

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

**Е.И. Сметанина, В.А. Колпаков**

# **ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

*Рекомендовано в качестве учебного пособия  
Редакционно-издательским советом  
Томского политехнического университета*

Издательство  
Томского политехнического университета  
2012

УДК 544(076.5)  
ББК 24.5я77  
С50

**Сметанина Е.И.**

С50

Лабораторный практикум по физической химии: учебное пособие / Е.И. Сметанина, В.А. Колпаков; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – 272 с.

В пособии изложены теоретические сведения, указания по подготовке и выполнению лабораторных работ по курсу «Физическая химия». Дано описание закономерностей протекающих процессов, рассмотрены методы физико-химических измерений. Приведены схемы лабораторных установок, методики обработки результатов эксперимента. Имеется приложение по выполнению лабораторных работ на учебно-лабораторном комплексе.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлениям: 240100 «Химическая технология», 241000 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», 240700 «Биотехнология».

**УДК 544(076.5)**  
**ББК 24.5я77**

*Рецензенты*

Доктор химических наук, профессор  
заведующий кафедрой химии СибГМУ

*М.С. Юсубов*

Кандидат химических наук, доцент  
кафедры химии и технологии материалов  
современной энергетики СТИ НИЯУ МИФИ

*Л.Д. Агеева*

© ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2012  
© Сметанина Е.И., Колпаков В.А., 2012  
© Обложка. Издательство Томского  
политехнического университета, 2012

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Введение</b> .....	5
<b>Лабораторная работа №1</b> ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ НЕИЗВЕСТНОЙ СОЛИ.....	6
<b>Лабораторная работа №2</b> ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ПАРООБРАЗОВАНИЯ ЛЕГКОЛЕТУЧИХ ЖИДКОСТЕЙ.....	21
<b>Лабораторная работа №3</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ.....	34
<b>Лабораторная работа №4</b> ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ.....	49
<b>Лабораторная работа №5</b> ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ВЕЩЕСТВА МЕТОДОМ КРИОСКОПИИ.....	64
<b>Лабораторная работа №6</b> ПЕРЕГОНКА БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ.....	78
<b>Лабораторная работа №7</b> ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.....	97
<b>Лабораторная работа №8</b> ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЕЛ ПЕРЕНОСА МЕТОДОМ ДВИЖУЩЕЙСЯ ГРАНИЦЫ.....	116
<b>Лабораторная работа №9</b> ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ (pH) ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИИ.....	133
<b>Лабораторная работа №10</b> ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ МАЛОРАСТВОРИМОЙ СОЛИ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИИ	148

<b>Лабораторная работа №11</b> ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕГО КОЭФФИЦИЕНТА АКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТА МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИИ.....	160
<b>Лабораторная работа №12</b> ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОМЫЛЕНИЯ УКСУСНОЭТИЛОВОГО ЭФИРА ЩЕЛОЧЬЮ.....	172
<b>Лабораторная работа №13</b> ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РАЗЛОЖЕНИЯ МОЧЕВИНЫ .....	190
<b>Лабораторная работа №14</b> ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА .....	201
<b>Лабораторная работа №15</b> ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРОЛИЗА СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ.....	213
Список литературы.....	227
<i>Приложение 1.</i> Порядок подготовки установки к выполнению работы «Определение теплоты растворения неизвестной соли».....	229
<i>Приложение 2.</i> Порядок подготовки установки к выполнению работы «Электрическая проводимость растворов электролитов».....	234
<i>Приложение 3.</i> Порядок подготовки установки к выполнению работ по потенциометрии.....	242
<i>Приложение 4.</i> Порядок подготовки установки к выполнению работы «Определение среднего коэффициента активности».....	246
<i>Приложение 5.</i> Порядок подготовки установки к выполнению работы «Изучение кинетики разложения мочевины».....	252
<i>Приложение 6.</i> Предельная молярная электрическая проводимость ионов в воде в интервале 0-25 °С.....	258
<i>Приложение 7.</i> Константы диссоциации слабых кислот и оснований в водных растворах при 25°С.....	261
<i>Приложение 8.</i> Произведение растворимости при 25°С.....	264
<i>Приложение 9.</i> Стандартные электродные потенциалы в водных растворах при 25°С.....	265
<i>Приложение 10.</i> Средние ионные коэффициенты активности $\gamma_{\pm}$ сильных электролитов в водных растворах при 25 °С.....	271

## ВВЕДЕНИЕ

*Физическая химия* - это наука, которая изучает взаимосвязь между химическими и физическими явлениями, позволяет предсказать ход химического процесса для обеспечения наиболее быстрого и полного проведения реакции.

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

Работая в физико-химической лаборатории студент знакомится с методами и приемами, соблюдение которых позволяет правильно поставить опыт и получить реальные сведения о веществе, помогает накопить опыт, который в дальнейшей самостоятельной деятельности химика-технолога дает возможность ему решать научные и производственные задачи, повышает интерес к исследованиям, углубляет и закрепляет практические навыки. Описаниям конкретных работ предшествуют краткие теоретические пояснения, которые позволяют понять смысл работы и её назначение. Выполняя экспериментальные исследования в лаборатории, студент знакомится с устройством и принципом действия соответствующих приборов, получает практические навыки проведения расчетов по обработке экспериментальных данных, учится приемам безопасной работы с веществами и оборудованием в физико-химической лаборатории.

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

Данное учебное пособие разработано таким образом, чтобы студент смог найти в нем все нужные ему материалы для подготовки и выполнения лабораторных работ по дисциплине «Физическая химия».

Лабораторный практикум содержит материалы к лабораторным работам по всем основным разделам физической химии и углубленному курсу физической химии: термохимии, химическому и фазовому равновесию, растворам, электрохимии, химической кинетике и катализу. Работы снабжены необходимыми справочными данными, а также приложением для выполнения работ с использованием учебно-лабораторного комплекса «Химия».

## Лабораторная работа №1

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ НЕИЗВЕСТНОЙ СОЛИ

Для большинства физико-химических и технологических расчетов необходимо знать теплоемкости веществ, участвующих в процессе, *тепловые эффекты процессов растворения*, фазовых превращений и химических реакций. Эти величины можно определить экспериментально. При температурах, близких к комнатной (20-50°C), широко применяется *калориметрический метод*.

#### Цели работы

1. Определить суммарную теплоемкость системы (постоянную калориметрической системы).
2. Определить интегральную теплоту растворения неизвестной соли.

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

#### Теплота растворения

Процесс растворения твердого соединения (соли) с ионной кристаллической решеткой в воде или каком-либо другом растворителе можно разбить на две стадии:

- 1) разрушение кристаллической решетки и удаление ионов этой соли на бесконечное расстояние друг от друга или на расстояние, определяемое объемом раствора;
- 2) взаимодействие образовавшихся ионов с молекулами растворителя.

Изменение энтальпии при разрушении кристаллической решетки и удалении ионов соли на бесконечное расстояние друг от друга носит название *энергия решетки*  $\Delta H_{\text{реш}}$  и является эндотермической величиной  $\Delta H_{\text{реш}} > 0$ .

Изменение энтальпии при взаимодействии положительных и отрицательных ионов с молекулами растворителя называется *теплотой сольватации* (гидратации)  $\Delta H_s^{\pm}$  и является экзотермической величиной  $\Delta H_s^{\pm} < 0$ .

Экспериментально наблюдаемые теплоты растворения являются сравнительно небольшими величинами, имеют порядок единиц и десят-

ков килоджоулей, и представляют собой алгебраическую сумму энергии решетки и теплоты сольватации, что объясняется следующей схемой:

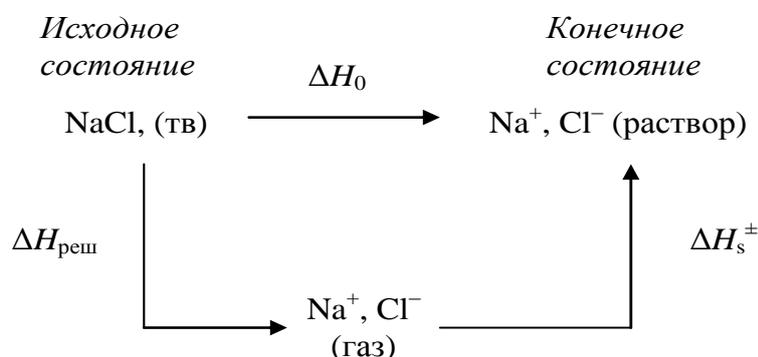


Рис. 1.1. Схема процесса растворения соли

Учитывая, что изменение энтальпии не зависит от пути процесса, получаем:

$$\Delta H_0 = \Delta H_{\text{реш}} + \Delta H_s^\pm \quad (1.1)$$

где  $\Delta H_0$  - это первая интегральная теплота растворения.

Знак теплоты растворения может оказаться как положительным, так и отрицательным в зависимости от того, какое из двух слагаемых больше по абсолютной величине.

Под *интегральной теплотой растворения* соли  $\Delta H_m$  понимают тепловой эффект, сопровождающий процесс растворения (при  $T=\text{const}$ ) 1 моля (молярная) или 1 г (удельная) соли в данном количестве растворителя с образованием раствора молярной концентрации  $m$ .

Зависимость интегральной теплоты растворения  $\Delta H_m$  от молярности  $m$  раствора приведена на рис.1.2. Значение  $\Delta H_0$  равно *первой интегральной теплоте растворения*; она равна тепловому эффекту при растворении 1 моля вещества в бесконечно большом количестве растворителя. Первая интегральная теплота растворения  $\Delta H_0$  определяется графической экстраполяцией  $\Delta H_m$  к концентрации  $m=0$ . Отрезок  $\Delta H_s$  соответствует *последней* или *полной интегральной теплоте растворения*, которая равна теплоте растворения моля вещества в таком количестве растворителя, чтобы образовался насыщенный раствор.

Для получения  $\Delta H_0$  достаточно взять 400 молей растворителя на 1 моль растворяемой соли.

Прибавление воды к раствору также сопровождается тепловым эффектом - *теплотой разведения*. Чем больше разбавлен раствор, тем

меньше теплота разведения. Пользуясь интегральными теплотами растворения, можно вычислить теплоты разведения.

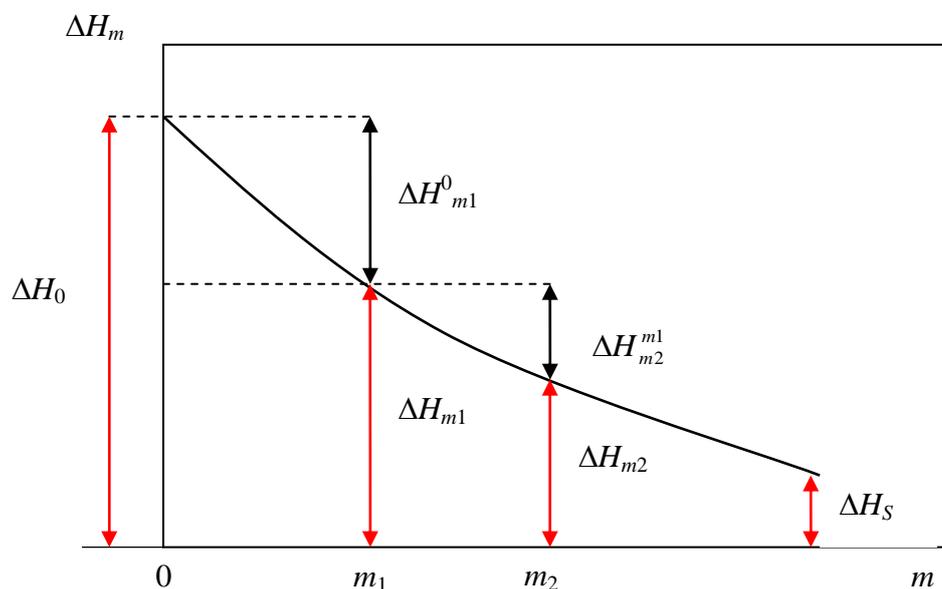


Рис. 1.2. Зависимость интегральной теплоты растворения от концентрации раствора

Различают две теплоты разведения: интегральную и промежуточную.

*Интегральной теплотой разведения* называют тепловой эффект, наблюдающийся при разбавлении раствора, содержащего 1 моль растворенного вещества, до бесконечного разведения, то есть до  $m=0$ . Тогда:

$$\Delta H_{m1}^0 = \Delta H_0 - \Delta H_{m1} \quad (1.2)$$

*Промежуточной теплотой разведения* называют тепловой эффект, сопровождающий разбавление раствора, содержащего 1 моль растворенного вещества, от концентрации  $m_2$  до меньшей концентрации  $m_1$ . Она равна разности соответствующих интегральных теплот растворения:

$$\Delta H_{m2}^{m1} = \Delta H_{m1} - \Delta H_{m2} \quad (1.3)$$

Тепловой эффект, который получается при концентрировании раствора от  $m_1$  до  $m_2$ , называется промежуточной теплотой растворения:

$$\Delta H_{m1}^{m2} = \Delta H_{m2} - \Delta H_{m1} \quad (1.4)$$

Кроме интегральной величины, используются другие теплоты растворения.

*Удельная теплота растворения* - это тепловой эффект, сопровождающий растворение твердого вещества в жидкости и отнесенный к 1 г растворяемого вещества.

*Молярная теплота растворения* - это тепловой эффект, отнесенный к 1 моль растворяемого вещества.

*Дифференциальная (или парциальная) теплота растворения* - это тепловой эффект, сопровождающий процесс растворения 1 моль вещества в бесконечно большом количестве раствора заданной концентрации.

*Интегральные теплоты растворения определяют экспериментально*, а дифференциальные вычисляют по зависимости интегральной теплоты растворения от концентрации раствора.

Величина теплового эффекта процесса растворения зависит от концентрации полученного раствора, и для данной соли (вещества) можно получить ряд значений теплоты растворения, соответствующих различным концентрациям вещества.

### **Описание калориметрической системы**

Тепловые эффекты определяются с помощью специального прибора – *калориметра*. Назначение его состоит в том, чтобы уловить по возможности все тепло, выделяемое системой в изучаемом процессе (если процесс экзотермический), или снабдить систему своим теплом (если процесс эндотермический). В обоих случаях изменяется температура калориметра.

В лабораторной практике наиболее часто используется калориметр с изотермической оболочкой, схематически изображенный на рис. 1.3.

Калориметр состоит из двух основных частей: калориметрической системы и изотермической оболочки 1. Оболочка должна обладать низкой теплопроводностью. *Калориметрической системой* называется совокупность тех частей калориметра, между которыми должно распределяться всё тепло, подлежащее измерению. В описанной конструкции калориметра (рис. 1.3) калориметрическая система включает:

- калориметрическую жидкость;
- калориметрический стакан, мешалку и термометр, погруженные в калориметрическую жидкость.

В калориметре установлен калориметрический стакан 6. Калориметр закрыт крышкой 2, в которой сделаны отверстия для мешалки 3, термометра 4 и пробирки 5 с солью. Для быстрого установления теплового равновесия между всеми частями калориметрической системы и

для энергичного смешивания исследуемых веществ используют мешалку. Изменение температуры в ходе эксперимента определяют с помощью термометра Бекмана (описание термометра, правила и порядок обращения с ним даны ниже в разделе «Термометр Бекмана»).

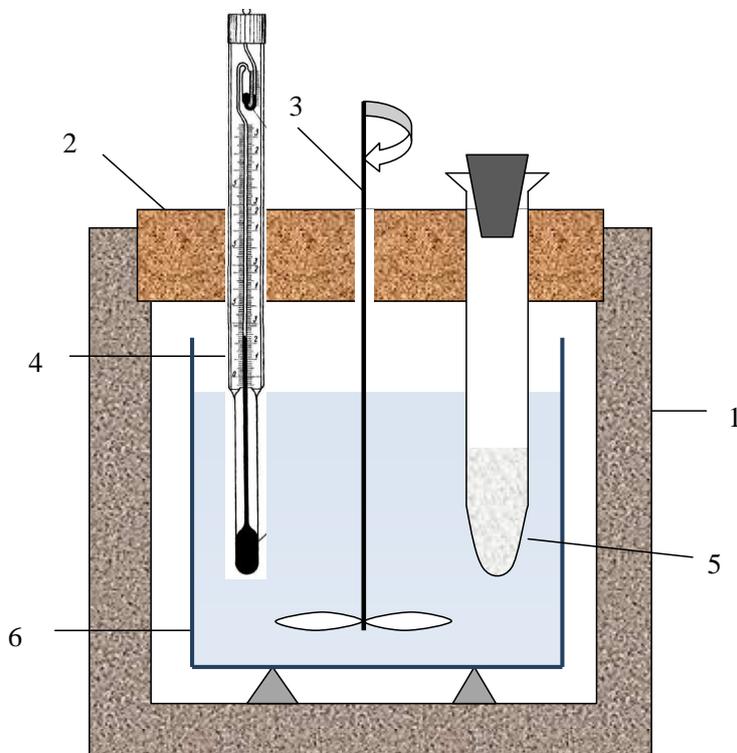


Рис. 1.3. Схема калориметрической системы

Тепловой эффект процесса растворения соли в калориметрической системе определяется экспериментально по изменению температуры в калориметре  $\Delta t$ :

$$Q = (g_1 C_{P1} + g_2 C_{P2} + g_3 C_{P3} + g_4 C_{P4}) \cdot \Delta t \quad (1.5)$$

где  $g_1$  - масса воды, г;  $C_{P1}$  - теплоемкость воды, (4,18 Дж/(г·К));  $g_2$  - масса стакана, г;  $C_{P2}$  - теплоемкость стакана, Дж/(г·К);  $g_3$  - масса термометра, г;  $C_{P3}$  - теплоемкость термометра, Дж/(г·К);  $g_4$  - масса мешалки, г;  $C_{P4}$  - теплоемкость мешалки, Дж/(г·К).

Параметры уравнения (1.5), такие как масса и теплоемкость стакана, мешалки и термометра можно считать постоянными величинами в процессе эксперимента и объединить сумму их произведений в величину, называемую постоянной калориметра:

$$K = g_2 C_{P2} + g_3 C_{P3} + g_4 C_{P4} \quad (1.6)$$

Тогда уравнение (1.5) может быть записано в виде:

$$Q = (K + g_1 C_{P1}) \cdot \Delta t \quad (1.7)$$

где  $K$  - постоянная калориметра или теплоемкость всех частей калориметра и вспомогательных устройств, участвующих в теплообмене, Дж/К;  $\Delta t$  - изменение температуры в процессе растворения, протекающего в условиях отсутствия теплообмена калориметра с окружающей средой.

Постоянную калориметра можно предварительно определить из отдельного эксперимента через тепловой эффект процесса растворения соли с известной теплотой растворения (например, KCl или NH<sub>4</sub>Cl) из выражения:

$$Q_{\text{KCl}} = (K + g_1 C_{P1}) \cdot \Delta t_{\text{KCl}} \quad (1.8)$$

$$K = \frac{Q_{\text{KCl}}}{\Delta t_{\text{KCl}}} - g_1 C_{P1} \quad (1.9)$$

где  $Q_{\text{KCl}}$  - количество теплоты, которое поглощается при растворении определенного количества KCl (данная соль растворяется с понижением температуры);  $\Delta t_{\text{KCl}}$  - изменение температуры при растворении навески соли KCl.

Количество теплоты при растворении неизвестной соли определяется по уравнению:

$$Q_x = (g_1 C_{P1} + K) \cdot \Delta t_x \quad (1.10)$$

где  $Q_x$  - количество теплоты, которое выделяется или поглощается при растворении определенного количества неизвестной соли;  $\Delta t_x$  - изменение температуры при растворении данной навески неизвестной соли. Рассчитав по уравнению (1.10) количество теплоты  $Q_x$ , можно определить удельную теплоту растворения неизвестной соли:

$$q_x = \frac{Q_x}{g_x} \quad (1.11)$$

где  $g_x$  - величина навески неизвестной соли, г.

Для того чтобы определить какая соль была взята в качестве неизвестной, нужно полученную удельную теплоту растворения преобразовать в интегральную теплоту растворения  $\Delta H_m$  и сравнить её со справочной величиной.

### Методика определения изменения температуры

Вследствие некоторой разности температуры воздуха и калориметра между ними происходит теплообмен. Незначительное количество тепла выделяется при трении мешалки о калориметрическую жидкость.

В связи с этим калориметр может и нагреваться, и охлаждаться. Он нагревается, если температура воздуха выше температуры калориметрической жидкости, и охлаждается при противоположном соотношении температур. Всё это вызывает искажение действительного изменения температуры во время калориметрического опыта. Сравнительно редко температура калориметра остается постоянной. Чтобы ввести поправки, учитывающие теплообмен и позволяющие определить действительное изменение температуры, весь калориметрический опыт делят на три периода (рис. 1.4):

- 1) предварительный период, продолжающийся не менее 7 минут;
- 2) главный период - это время протекания основного процесса растворения;
- 3) заключительный период длительностью также не менее 7 минут.

Первый период – предварительный *ab* дает представление о тепловом обмене калориметрической системы с окружающей средой, если эта система ранее не пришла в тепловое равновесие с ней. Во время этого периода необходимо сделать 7 отсчетов температуры через каждую минуту. Можно проводить измерения чаще, например, через 30 секунд.

После семи измерений температуры при установившемся равномерном изменении температуры в калориметр вводят реагирующее вещество (соль). Момент начала изучаемого процесса, то есть смешение исследуемых веществ и резкое изменение температуры, и является концом предварительного и началом главного периода.

В течение главного периода *bd* изменяется температура жидкости в калориметре. Для этого периода число отсчетов температуры нельзя задать заранее, так как оно зависит от скорости протекания процесса растворения соли. Для большинства солей он длится 0,5–2 минуты.

Третий период – заключительный *de* дает представление о тепловом обмене калориметрической системы после достижения максимальной или минимальной температуры калориметрической жидкости. Третий период является продолжением второго и требует не менее 7 отсчетов через каждую минуту.

Во время протекания процесса растворения соли также наблюдается теплообмен между калориметром и окружающей средой. Действительную величину изменения температуры  $\Delta t$  во время калориметрического опыта (с учетом поправки на теплообмен) определяют графически. Для этого на миллиметровой бумаге строят график, аналогичный зависимости, представленной на рис. 1.4.

Если в предварительном и заключительном периоде установился стационарный теплообмен, то на графике каждому из этих периодов бу-

дет отвечать прямая линия, наклон которой по отношению к оси абсцисс зависит от скорости теплообмена.

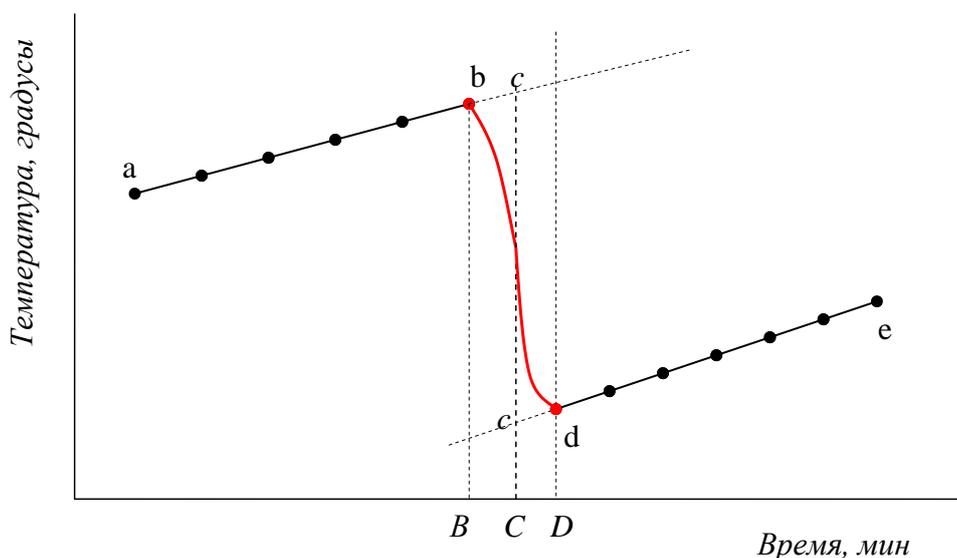


Рис. 1.4. Графическое определение изменения температуры  $\Delta t$

Прямые  $ab$  и  $de$  экстраполируют (продолжают) к середине диаграммы. Время главного периода  $BD$  делят пополам и из полученной точки  $C$  восстанавливают перпендикуляр до пересечения с обеими экстраполированными прямыми. Отрезок перпендикуляра между этими прямыми  $cc$ , выраженный в градусах, даёт искомое действительное изменение температуры  $\Delta t$ . Точность определения  $\Delta t$  будет тем выше, чем меньше продолжается главный период.

На рис. 1.4 приведен график для эндотермического процесса растворения соли.

Изменение температуры калориметрической жидкости обычно не превышает  $2 - 3^\circ$ . Это изменение должно быть измерено с точностью не менее чем  $0,01^\circ$ . В работах, требующих измерения разности температур с достаточной точностью (когда абсолютное значение температуры не имеет значения), применяют термометр с произвольной шкалой, предложенный Бекманом.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Оборудование и реактивы

Для выполнения работы требуются следующее оборудование и реактивы:

1. Калориметр.

2. Пластиковый стакан на 500 мл.
3. Мерный цилиндр.
4. Мешалка.
5. Термометр Бекмана.
6. Пробирка с точно взвешенной навеской известной соли (KCl или  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).
7. Пробирка с точно взвешенной навеской неизвестной соли №\_\_.
8. Дистиллированная вода.

### Методика выполнения работы

Выполнение работы начинается с определения постоянной калориметрической системы.

#### Первый опыт с известной солью.

На аналитических весах взвешивают 5,00 г известной соли (KCl или  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), пересыпают навеску в чистую сухую пробирку. Затем мерным цилиндром отмеряют 250 мл дистиллированной воды, выливают в пластиковый стакан, который устанавливают в калориметре. Через отверстия в крышке калориметра опускают в стакан с водой мешалку, термометр Бекмана и пробирку с солью. При этом необходимо убедиться, что термометр не касается дна стакана, а мешалка во время работы не задевает за термометр во избежание его поломки. Далее следует проверить, какую температуру показывает термометр Бекмана, настроен ли он на нужную температуру.

По окончании подготовительных операций начинают эксперимент по определению изменения температуры, как описано в разделе «Методика определения изменения температуры». Для этого начинают с помощью мешалки непрерывно и равномерно перемешивать воду в стакане и через каждую минуту записывают показания термометра. Это так называемый подготовительный период, продолжающийся не менее 7 минут. За это время устанавливается равномерный ход температуры, когда за каждую минуту изменения температуры станут одинаковыми или почти одинаковыми. Если во время калориметрического опыта очередной отсчет показания термометра был пропущен, то в таблице с данными следует сделать прочерк и записать следующий отсчет под своим порядковым номером.

По истечении 7–8 минут равномерного изменения температуры, пробирку с известной солью вынимают из калориметра и через отверстие в крышке (можно использовать бумажную воронку для того, чтобы соль не попала на края отверстия) высыпают соль в воду, продолжая перемешивать раствор. С этого момента начинается главный период опы-

та. Во время главного периода также продолжают регистрацию и запись температуры.

Конец главного периода и начало заключительного периода находят по вновь установившемуся равномерному ходу температуры. Во время заключительного периода продолжают регистрировать и записывать температуру также через каждую минуту в течение не менее чем 7 минут. После окончания опыта осторожно вынимают из калориметра термометр Бекмана, пробирку, мешалку и выливают раствор из стакана. Стакан и мешалку промывают дистиллированной водой.

Результаты опыта с известной солью заносят в табл. 1.1.

Таблица 1.1

*Экспериментальные данные*

Опыт с известной солью		Опыт с неизвестной солью	
Соль _____	Масса соли = Масса воды =	Соль № _____	Масса соли = Масса воды =
Время, мин	Показания термометра, градусы	Время, мин	Показания термометра, градусы
1		1	
2		2	
...		...	

Определение действительного изменения температуры при растворении соли проводят графически.

Для этого по полученным в эксперименте данным строят график на миллиметровой бумаге в координатах: показания термометра Бекмана - время (рис.1.4). Рекомендуемый масштаб при построении графика: 1 градус = 10 см, 1 мин = 5 мм. Если опыт проведен тщательно, то изменения температуры до начала растворения соли и после него изображаются прямыми линиями. Таким образом, определяют  $\Delta t$  при растворении известной соли.

**Второй опыт с неизвестной солью.**

Для определения теплоты растворения неизвестной соли проводят эксперимент по той же методике. Взвешивают навеску неизвестной соли 5,00 г, помещают её во вторую сухую пробирку. В стакан наливают 250 мл дистиллированной воды. Объем воды отмеряют с помощью мерного цилиндра. Стакан с водой устанавливают в калориметр. В крышку снизу вставляют мешалку и закрывают калориметр крышкой. Сверху в отверстия в крышке вставляют термометр Бекмана и пробирку с неизвестной солью. При постоянном равномерном перемешивании раствора регистрируют и записывают показания термометра Бекмана через каждую минуту в течении как минимум 7-8 минут до высыпания соли (под-

готовительный период) и 7-8 минут после высыпания соли. Все показания термометра Бекмана помещают в таблицу 1.1. По полученным данным на миллиметровой бумаге строят график в координатах температура - время, определяют  $\Delta t_x$  при растворении неизвестной соли.

### **Выполнение работы на УЛК «Химия»**

*При выполнении работы на УЛК «Химия» потребуется следующее оборудование:*

1. Центральный контроллер.
2. Модуль «Термостат» в комплекте со стеклянным стаканчиком (объемом 120-150 мл), термодатчиком и устройством для размещения навески соли в термостате.
3. Навеска соли с известной теплотой растворения массой 2 г.
4. Навеска неизвестной соли массой 2 г.
5. Мерный цилиндр на 50 или 100 мл.
6. Дистиллированная вода.

*Порядок выполнения работы на УЛК «Химия»*

Подключение термостата к контроллеру, подключение термодатчика, включение перемешивания и измерение температуры в ходе опыта проводится согласно приложению 1. Следует обратить внимание на то, что в термостат не наливается вода и он не подключается к электропитанию.

В первом опыте для определения постоянной калориметра в стакан налить 70-100 мл дистиллированной воды. Стакан установить в калориметр (термостат), закрыть крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. В отверстие крышки вставить специальную пробирку, в которую предварительно насыпано 2 г измельченной соли с известной теплотой растворения (KCl или  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Провести растворение соли по методике, описанной выше. Измерение температуры следует проводить через каждые 20-30 сек. Графическим методом определить изменение температуры при растворении соли и рассчитать постоянную калориметра.

Во втором опыте определить изменение температуры при растворении неизвестной соли. Стакан ополоснуть дистиллированной водой, налить в него такое же, как в первом опыте, количество дистиллированной воды и установить в калориметр. Затем провести растворение 2 г неизвестной соли аналогично растворению соли с известной теплотой растворения. Графическим методом определить изменение температуры и рассчитать интегральную теплоту растворения.

## Последовательность проведения расчетов

Количество теплоты, выделяющееся при растворении известной соли KCl, можно определить через удельную теплоту растворения или через интегральную теплоту растворения:

$$Q_{\text{KCl}} = q_{\text{KCl}} \cdot g_{\text{KCl}} = n_{\text{KCl}} \cdot \Delta H_{m\text{KCl}} \quad (1.12)$$

где  $q_{\text{KCl}}$  - удельная теплота растворения известной соли, Дж/г;  $g_{\text{KCl}}$  - масса известной соли, г;  $n_{\text{KCl}}$  - количество молей известной соли, взятой для растворения, моль;  $\Delta H_{m\text{KCl}}$  - интегральная теплота растворения, Дж/моль.

Расчет проводится на основе интегральной теплоты растворения  $\Delta H_{m\text{KCl}}$ , которая зависит от моляльной концентрации полученного раствора и приводится в справочной литературе [38]. Значения интегральных теплот растворения некоторых солей в воде приведены ниже в табл. 1.2.

Расчет величины  $Q_{\text{KCl}}$  выполняется следующим образом:

1) находим количество молей KCl:  $n_{\text{KCl}} = \frac{g_{\text{KCl}}}{M_{\text{KCl}}}$ ;

2) вычисляем моляльную концентрацию соли в растворе по формуле:

$$m_{\text{KCl}} = \frac{n_{\text{KCl}} \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (1.13)$$

где  $V_{\text{H}_2\text{O}}$  - объем взятой для эксперимента дистиллированной воды, мл.

3) по величине  $m_{\text{KCl}}$  находим в справочной таблице 1.2 значение  $\Delta H_{m\text{KCl}}$  в кДж/моль;

4) подставляем  $\Delta H_{m\text{KCl}}$  (Дж/моль) в формулу (1.12) и рассчитываем величину  $Q_{\text{KCl}}$  в Дж.

На основании экспериментальных данных, полученных в результате первого опыта с известной солью, и графического определения значения  $\Delta t_{\text{KCl}}$  рассчитываем постоянную калориметра по уравнению:

$$K = \frac{Q_{\text{KCl}}}{\Delta t_{\text{KCl}}} - g_1 C_{P1} \quad (1.14)$$

После второго эксперимента с неизвестной солью и графического определения  $\Delta t_x$  рассчитываем теплоту растворения неизвестной соли  $Q_x$  по формуле:

$$Q_x = (g_1 C_{P1} + K) \cdot \Delta t_x \quad (1.15)$$

Используя полученную величину теплового эффекта растворения неизвестной соли  $Q_x$ , вычисляем удельную теплоту растворения неизвестной соли:

$$q_x = \frac{Q_x}{g_x} \quad (1.16)$$

Название неизвестной соли студент узнаёт у преподавателя по номеру соли.

Рассчитываем интегральную теплоту растворения этой соли  $\Delta H_{mx}$  в Дж/моль:

$$\Delta H_{mx} = q_x \cdot M_x \quad (1.17)$$

Затем определяем молярную концентрацию водного раствора неизвестной соли и интегральную теплоту её растворения по таблице 1.2 следующим образом:

1) находим количество молей неизвестной соли  $n_x = \frac{g_x}{M_x}$ ;

2) вычисляем молярную концентрацию (моль/1000г H<sub>2</sub>O) этой соли в растворе по формуле:

$$m_x = \frac{n_x \cdot 1000}{V_{H_2O}};$$

3) по величине  $m_x$  находим в справочной таблице 1.2 значение  $\Delta H_{mx}^{таб}$  в кДж/моль.

Проводим сравнение экспериментально полученной интегральной теплоты растворения неизвестной соли  $\Delta H_{mx}$  со справочной величиной  $\Delta H_{mx}^{таб}$ . Рассчитываем относительную погрешность определения теплоты растворения неизвестной соли по формуле:

$$\Delta = \frac{|\Delta H_{mx}^{таб} - \Delta H_{mx}|}{\Delta H_{mx}^{таб}} \cdot 100\%$$

### Термометр Бекмана

Термометр Бекмана предназначен для измерений с достаточной точностью ( $10^{-2}$  К) небольших разностей температур в различных интервалах абсолютных температур. Термометр позволяет с высокой точностью определять малые изменения температуры, находящиеся в пределах от  $-30$  до  $+110^\circ\text{C}$ . Особенность его устройства состоит в возможности изменять количество ртути в основном (нижнем) резервуаре 1 в соответствии с областью измерений. Для этого термометр снабжен верхним (запасным) резервуаром 2, куда можно переводить ртуть из ос-

нового резервуара (для измерений при высоких температурах) или переводить её в основной резервуар (для измерений при низких температурах). Шкала такого термометра, имеющего длину 25–30 см, градуирована всего на 5° (иногда на 2 или 6°) с отметкой между ними десятых и сотых долей. Переводя некоторое количество ртути из нижнего резервуара в верхний, или добавляя из верхнего резервуара в нижний, всегда можно настроить термометр так, чтобы температура раствора попадала в середину интервала этой условной шкалы (между 2 и 4°).

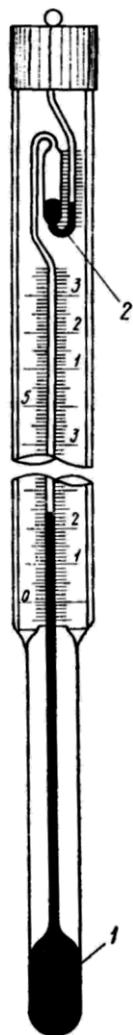


Рис. 1.5. Термометр Бекмана

Чтобы настроить термометр, необходимо привести в соприкосновение ртуть обоих резервуаров. Для этого подогреть рукой, а если этого недостаточно, то опустив в теплую воду, вызывают расширение ртути в нижнем резервуаре с тем, чтобы заполнить ею весь капилляр доверху. Затем, быстро перевернув термометр головкой вниз, добиваются того, чтобы ртуть в запасном резервуаре подошла вплотную к верхушке капилляра, наполненного ртутью из нижнего резервуара, и слилась с ней. После этого термометр осторожно, чтобы не разорвать столбик ртути, возвращают в прежнее вертикальное положение.

Для изменения количества ртути в нижнем резервуаре его нагревают рукой до тех пор, пока ртуть в виде капли не появится в верхней части резервуара. Затем, если требуется убавить количество ртути в нижнем резервуаре, встряхиванием отрывают выступившую капельку ртути, и она переходит в верхний резервуар.

Если требуется добавить ртуть в нижний резервуар, то термометр быстро переворачивают головкой вниз. Ртуть в запасном резервуаре сливается с капелькой, выступающей из капилляра. После этого термометр аккуратно переворачивают в нормальное положение, следя, чтобы ртуть в запасном резервуаре не оторвалась

от ртутного столбика шкалы. После того как некоторое количество ртути перельётся из верхнего сосуда в нижний, термометр встряхивают. Запасная ртуть при этом отрывается от ртутного столбика шкалы. Доливание и отливание ртути производят до тех пор, пока не установят

термометр для измерений в заданном интервале температур. Все вышеперечисленные операции проделывают до тех пор, пока мениск ртути не будет находиться в интервале от 2 до 4°.

Если в ходе опыта температура должна повышаться, то в правильно настроенном термометре при погружении его в калориметрическую жидкость до начала опыта мениск ртути должен находиться в нижней трети шкалы, если же ожидается понижение температуры - в верхней трети шкалы.

С настроенным термометром следует обращаться особенно осторожно, его нельзя класть на стол или оставлять длительное время при комнатной температуре.

*Примечание.* Обычно для работы выдается термометр Бекмана, уже настроенный на рабочую температуру. В случае недоразумений следует обратиться к преподавателю или лаборанту. Работать с термометрами Бекмана следует очень осторожно.

Таблица 1.2

*Интегральная теплота растворения солей в воде*

$m$ , моли соли на 1 кг $H_2O$	$\Delta H_m$ , кДж/моль (при 25°C)				$m$ , моли соли на 1 кг $H_2O$	$\Delta H_m$ , кДж/моль (при 18°C)
	KCl	NaCl	LiCl	$NH_4Cl$		$NaNO_3$
0,00	17,23	3,89	-37,13	14,73	0,00	–
0,01	17,39	4,06	-36,97	14,85	0,0087	21,26
0,02	17,44	4,10	-36,86	14,94	0,0174	21,28
0,05	17,51	4,18	-36,71	15,02	0,035	21,27
0,1	17,55	4,25	-36,48	15,10	0,07	21,21
0,2	17,57	4,27	-36,34	15,19	0,14	21,08
0,3	17,55	4,25	-36,19	15,23	0,28	–
0,4	17,50	4,16	-36,07	15,27	0,56	20,11
0,5	17,43	4,10	-35,98	15,27	1,11	18,96
1,0	17,28	3,79	-35,65	15,31	2,22	17,12
2,0	16,72	3,18	-35,15	15,27	2,78	16,39
3,0	16,17	2,66	-34,52	15,23	5,56	13,94
4,0	15,75	2,26	-33,89	15,19	11,11	11,26
5,0		1,99	-33,18	15,15		
6,0		1,88	-32,43	15,10		
7,0			-31,63	15,02		
Насыщенный раствор	15,45	1,95	-19,35	15,02		
$m_{насыщ}$	4,82	6,15	19,9	7,35		

## Вопросы для контроля и самоконтроля

1. Из каких стадий состоит процесс растворения соли? С какими тепловыми эффектами протекают эти стадии?
2. Что называется интегральной теплотой растворения?
3. Что называется дифференциальной теплотой растворения?
4. В чём различие интегральной и дифференциальной теплоты растворения?
5. Какие соли растворяются с понижением температуры, а какие – с повышением температуры? От чего это зависит?
6. Из каких элементов состоит калориметрическая система?
7. Опишите устройство термометра Бекмана и принцип его работы.
8. Как настраивается термометр Бекмана?
9. С какой точностью можно определить изменение температуры с помощью термометра Бекмана?
10. Для чего необходимо перемешивание при проведении опыта?
11. Почему изменение температуры в процессе растворения определяется с помощью графика?

## Лабораторная работа №2

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ПАРООБРАЗОВАНИЯ ЛЕГКОЛЕТУЧИХ ЖИДКОСТЕЙ

Парообразование (испарение) жидкого вещества является одним из семи процессов фазовых переходов и характеризуется теплотой парообразования (испарения).

*Теплота парообразования* - это количество теплоты, которое необходимо сообщить определенному количеству вещества при постоянной температуре и давлении, чтобы перевести его из жидкого состояния в пар.

Изучение фазовых переходов позволяет выявить взаимосвязь и взаимозависимость между такими параметрами как энтальпия (теплота) фазового перехода, давление, температура, а также получить зависимость давления насыщенного пара вещества от температуры и наоборот. Эти знания необходимы для определения физико-химических свойств веществ и материалов, а также для выполнения термодинамических и технологических расчетов различных химических процессов.

## Цели работы

1. Изучить зависимость давления насыщенного пара легколетучего жидкого вещества от температуры.
2. Вычислить теплоту парообразования легколетучего вещества на основании опытных данных графическим и аналитическим способом.
3. Рассчитать изменение энтропии в процессе испарения исследуемой жидкости.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### Второе начало термодинамики для фазовых превращений

Одним из важнейших свойств жидкого вещества является давление его насыщенного пара, характеризующее способность жидкого вещества к испарению. Тепловое движение молекул ведет к отрыву их от поверхности жидкости и переходу в газовую фазу. Однако такой отрыв может произойти, если кинетическая энергия молекулы будет больше энергии взаимной связи с молекулами жидкости. Часть молекул, оторвавшихся от поверхности жидкости, впоследствии снова конденсируется, другая же часть остается в газообразной фазе. Таким образом, на поверхности жидкости всегда происходит одновременно два процесса: испарение и конденсация.

Если процессы испарения и конденсации осуществляются в замкнутом пространстве, то скорости этих процессов с течением времени становятся равными. Тогда между жидкой и газообразной фазами наступает состояние динамического равновесия.

Второе начало термодинамики позволяет определить, в каком направлении будет в действительности протекать процесс, когда и при каких условиях установится состояние равновесия между паром и жидкостью, и как температура и давление влияют на это состояние равновесия.

Математическое выражение второго закона термодинамики имеет вид:

- для обратимых процессов 
$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (2.1)$$

- для необратимых процессов 
$$dS > \frac{\delta Q}{T} \quad (2.2)$$

где  $S$  - некоторая функция состояния, введенная Клаузиусом, и названная энтропией.

Энтропия - величина экстенсивная, то есть зависящая от количества вещества в системе.

Энтропия подчиняется закону аддитивности, и поэтому энтропия сложной равновесной термодинамической системы равна сумме энтропии отдельных её частей, а изменение энтропии в сложном процессе равно сумме изменений энтропии в отдельных стадиях процесса.

Энтропия является функцией состояния, и её изменение не зависит от пути процесса (обратимый он или необратимый), а определяется начальным и конечным состоянием системы. Поэтому в основе расчета величины изменения энтропии лежит соотношение (2.1) для обратимого процесса, которое для конечного превращения от состояния 1 до состояния 2 следует проинтегрировать:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{S_1}^{S_2} dS = \int_0^Q \frac{\delta Q}{T} \quad (2.3)$$

где  $S_1$  и  $S_2$  - энтропии соответственно начального и конечного состояний.

Процессы фазовых превращений: плавление, кристаллизация, испарение, конденсация, возгонка, полиморфные превращения протекают при постоянной температуре. Равновесное проведение этих процессов требует также и сохранения постоянного давления.

Поэтому для изотермического процесса  $T = T_{\text{ф.п.}} = \text{const}$  получаем:

$$\Delta S = \int_0^Q \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_p}{T} \quad (2.4)$$

При постоянном давлении  $Q_p = \Delta H_{\text{ф.п.}}$ ; тогда изменение энтропии фазового перехода определяется по уравнению:

$$\Delta S_{\text{ф.п.}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}} \quad (2.5)$$

где  $\Delta H_{\text{ф.п.}}$  - теплота фазового перехода;  $T_{\text{ф.п.}}$  - абсолютная температура фазового перехода.

## **Фазовое равновесие в однокомпонентных системах.**

### **Диаграммы состояния однокомпонентных систем**

*Основной закон фазового равновесия*, часто называемый *правилом фаз Гиббса*, является одним из важных применений второго начала термодинамики к изучению превращений в гетерогенных системах, в которых возможны переходы веществ из одной фазы в другую (агрегатные превращения, растворение твердых веществ, перераспределение

твердого вещества между двумя растворителями и др.) и химические реакции.

$$\text{Соотношение:} \quad C = K - \Phi + n \quad (2.6)$$

называется *правилом фаз Гиббса*: число степеней свободы равновесной термодинамической системы равно числу независимых компонентов системы минус число фаз плюс число внешних факторов, влияющих на равновесие в данной системе. Внешними факторами являются: температура, давление, электрические и магнитные поля, поле тяготения и т.п.

Если на равновесие в системе влияют только температура и давление, то в уравнении (2.6) число внешних факторов  $n$  будет равно двум:

$$C = K - \Phi + 2$$

Число степеней свободы  $C$  характеризует вариантность системы и показывает число независимых параметров (температура, давление, концентрация), которые можно изменять в системе в некоторых пределах, чтобы не изменить при этом число и природу фаз.

В однокомпонентных системах фазы состоят из одного вещества (компонента) в различных агрегатных состояниях в зависимости от изменения температуры и давления. Согласно правилу фаз Гиббса при  $K = 1$  число степеней свободы будет равно  $C = 1 - \Phi + 2 = 3 - \Phi$ .

Таким образом, число равновесных фаз в однокомпонентной системе не может быть больше трёх, то есть могут существовать системы: однофазные, двухфазные и трёхфазные.

Диаграмма, выражающая зависимость состояния системы и фазовых равновесий в ней от внешних условий или от её состава, называется *диаграммой состояния* или *фазовой диаграммой*.

На рис. 2.1 и рис. 2.2 приведены фазовые диаграммы состояния различных веществ.

Три кривые разбивают диаграмму на поля, каждое из которых отвечает одному агрегатному состоянию вещества: твердое, жидкое и газообразное.

Кривые отвечают равновесию между соответствующими двумя фазами.

Кривая  $OC$  - характеризует зависимость давления насыщенного пара над жидкостью и называется *кривой испарения*; кривая  $OB$  - зависимость температуры плавления (замерзания) жидкости от внешнего давления и называется *кривой плавления*; кривая  $OA$  - зависимость давления насыщенного пара над твердым веществом от температуры и называется *кривой возгонки*. Все кривые на диаграммах можно описать с помощью уравнения Клаузиуса - Клапейрона (2.10). В процессе плавления, изображенного на рис. 2.1, объем образу-

ющейся жидкой фазы больше объема твердой фазы  $\Delta V = V_{\text{ж}} - V_{\text{т}} > 0$  и производная  $\frac{dT}{dp} > 0$ , поэтому с увеличением давления температура плавления увеличивается. На рис. 2.2 показан процесс плавления, в котором

объем твердой фазы больше объема жидкой фазы  $\Delta V = V_{\text{ж}} - V_{\text{т}} < 0$  и производная  $\frac{dT}{dp} < 0$ . Это означает, что с ростом давления температура

плавления вещества уменьшается. Таким свойством обладает только небольшое число веществ, например, вода, висмут, галлий, сурьма.

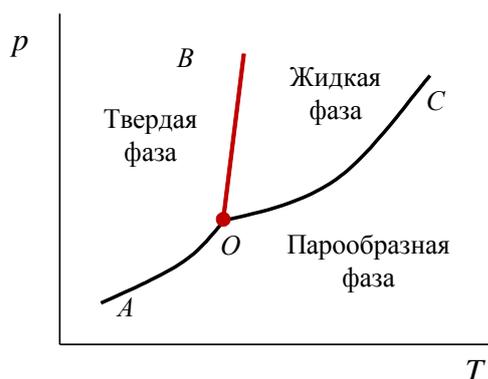


Рис. 2.1. Диаграмма состояния серы (без полиморфных превращений)

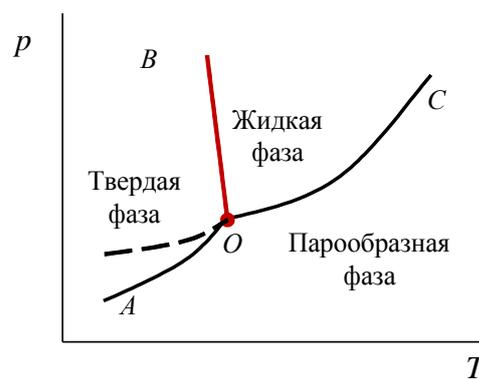


Рис. 2.2. Диаграмма состояния воды при средних давлениях до 1 МПа

В процессе испарения (кривая  $OC$  на рис. 2.1 и 2.2) производная  $(dT/dp) > 0$ , поэтому при повышении давления температура кипения всегда увеличивается.

Точка  $O$  называется *тройной точкой*, так как в ней могут находиться в равновесии одновременно три фазы: твердая, жидкая и газообразная. Число степеней свободы в тройной точке равно  $C = 3 - \Phi = 3 - 3 = 0$  и значит, нельзя изменять ни один из параметров, иначе состояние равновесия в системе может измениться.

Давление, которое молекулы пара, находящегося в равновесии с жидкой фазой, оказывают на стенки сосуда и на поверхность жидкости, называется *давлением насыщенного пара* (для краткости - давление пара жидкости).

Согласно правилу фаз система с одним компонентом и двумя сосуществующими фазами имеет только одну степень свободы  $C = 3 - \Phi = 3 - 2 = 1$ . Следовательно, в процессе испарения можно произвольно изменять один из параметров: либо температуру, либо давление, при этом не изменится число и природа фаз.

Давление пара над поверхностью стабильного химического вещества определяется только температурой и не зависит от количества взятой жидкости (твёрдого тела), от количества пара и от наличия и концентрации воздуха или другого газа, инертного по отношению к другому пару.

### Уравнение Клаузиуса – Клапейрона для процесса парообразования

Рассмотрим закономерности, связанные с превращением одной фазы чистого вещества в другую.

При равновесии между двумя фазами должно выполняться условие:

$$d\mu^{(1)} = d\mu^{(2)} \quad (2.7)$$

Для обратимых процессов можно написать выражения для химического потенциала одного моля чистого вещества в первой и второй фазах:

$$\begin{aligned} d\mu^{(1)} &= -S^{(1)} dT + V^{(1)} dp \\ d\mu^{(2)} &= -S^{(2)} dT + V^{(2)} dp \end{aligned} \quad (2.8)$$

Подставим уравнения (2.8) в условие равновесия (2.7):

$$-S^{(1)} dT + V^{(1)} dp = -S^{(2)} dT + V^{(2)} dp$$

Преобразуем полученное выражение:

$$\begin{aligned} (S^{(2)} - S^{(1)}) dT &= (V^{(2)} - V^{(1)}) dp \\ \frac{dp}{dT} &= \frac{(S^{(2)} - S^{(1)})}{(V^{(2)} - V^{(1)})} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \end{aligned} \quad (2.9)$$

Для обратимых изотермических переходов  $\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T}$ , где

$\Delta H_{\text{ф.п.}}$  - теплота фазового перехода;  $T$  - температура фазового перехода.

Подставляя значение  $\Delta S$  в уравнение (2.9), получаем выражение:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T \Delta V}, \quad (2.10)$$

которое называется уравнением Клаузиуса – Клапейрона и используется для описания термодинамики равновесных фазовых переходов.

В уравнении (2.10) величины имеют следующую размерность:  $\Delta H_{\text{ф.п.}}$  - теплота фазового перехода, Дж/моль;  $\Delta V$  - изменение молярно-

го объема при переходе из фазы 1 в фазу 2,  $\text{м}^3/\text{моль}$ ; производная  $\frac{dp}{dT}$  указывает на соотношение между изменением температуры и изменением давления при сохранении равновесия между обеими фазами, Па/К.

При испарении жидкого вещества или возгонке твердого вещества уравнение (2.10) можно упростить, сделав следующие допущения:

1)  $V_{\text{п}} \gg V_{\text{ж,т}}$  ( $V_{\text{п}}$  - молярный объем пара,  $V_{\text{ж,т}}$  - молярный объем жидкого или твердого вещества), поэтому можно пренебречь в знаменателе уравнения (2.10) величиной  $V_{\text{ж,т}}$  и считать, что  $\Delta V = V_{\text{п}} - V_{\text{ж,т}} = V_{\text{п}}$ ;

2) пар подчиняется уравнению состояния идеального газа, поэтому для 1 моля вещества можно записать:  $pV = RT$ , откуда

$$V = \frac{RT}{p} \quad (2.11)$$

3) теплота испарения (теплота возгонки) является постоянной величиной, то есть не зависит от температуры.

Подставим уравнение (2.11) в (2.10) и получим выражение:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H \cdot p}{RT^2} \quad \text{или} \quad \frac{dp}{p} = \frac{\Delta H}{RT^2} dT \quad (2.12)$$

С учетом данных допущений уравнение Клаузиуса – Клапейрона (2.12) принимает вид:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп, возг}}}{RT^2} \quad (2.13)$$

где  $\Delta H_{\text{исп, возг}}$  - теплота испарения или теплота возгонки.

Уравнение (2.13) после интегрирования (неопределенный интеграл) при постоянных величинах  $\Delta H$  и  $R$  имеет вид:

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + B \quad (2.14)$$

где  $B$  - постоянная интегрирования.

Величина  $B$  зависит от размерности, в которой выражено давление (Па, атм или в мм рт.ст.).

Для удобства построения графика уравнение (2.14) преобразуем к виду:

$$\ln p = -\frac{\Delta H \cdot 1000}{RT \cdot 1000} + B \quad (2.15)$$

Уравнение (2.15) отвечает линейной зависимости  $\ln p$  от  $\frac{1000}{T}$ , представленной на рис. 2.3.

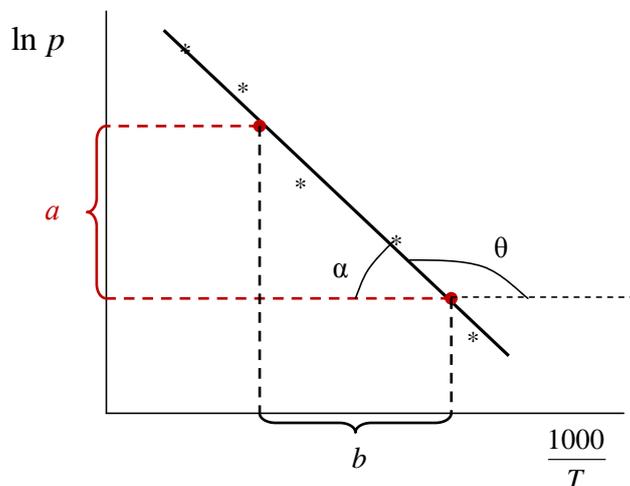


Рис. 2.3. Линейная зависимость  $\ln p$  от  $\frac{1000}{T}$

По тангенсу угла наклона прямой линии (рис. 2.3) можно определить теплоту фазового перехода  $\Delta H$ , так как  $\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta H}{1000 \cdot R}$ , где  $\alpha$  - острый угол, образованный прямой и осью абсциссы. Отсюда теплота парообразования равна:

$$\Delta H = 1000 \cdot R \cdot \operatorname{tg} \alpha \quad (2.16)$$

Тангенс угла наклона прямой линии вычисляется как отношение длины противолежащего катета к длине прилежащего катета, взятых в абсолютных величинах согласно масштабу графика на рис. 2.3:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta(\ln p)}{\Delta\left(\frac{1000}{T}\right)} = \frac{a}{b} \quad (2.17)$$

После интегрирования уравнения (2.13) в пределах от  $p_1$  до  $p_2$  и от  $T_1$  до  $T_2$ :

$$\int_{p_1}^{p_2} d \ln p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2} dT \quad (2.18)$$

получаем уравнение Клаузиуса – Клапейрона в интегральном виде:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{или} \quad \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2} \quad (2.19)$$

которое позволяет, зная давление пара вещества при двух разных температурах, рассчитать теплоту парообразования:

$$\Delta H = \frac{R \ln \frac{P_2}{P_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} \quad \text{или} \quad \Delta H = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{P_2}{P_1}}{(T_2 - T_1)} \quad (2.20)$$

Наиболее грубым допущением при выводе уравнения (2.13) является предположение о независимости  $\Delta H$  от температуры. Однако учитывая, что при низких давлениях теплота парообразования мало зависит от температуры, в первом приближении можно допустить, что  $\Delta H$  является постоянной величиной и мало отличается от величины  $\Delta H_{298}^\circ$  при стандартных условиях ( $p = 1$  атм и  $T = 298$  К).

Эту неточность можно устранить, воспользовавшись уравнением Кирхгофа:

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p \quad (2.21)$$

где  $\Delta C_p$  - разность молярных теплоемкостей сосуществующих при равновесии фаз. Величина  $\Delta C_p$  зависит от температуры. Эту зависимость обычно выражают уравнением:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'T^{-2} \quad (2.22)$$

где значения параметров уравнения определяются как разности между эмпирическими коэффициентами теплоемкости конечной фазы 2 и начальной фазы 1 одного и того же вещества:

$$\Delta a = a_2 - a_1;$$

$$\Delta b = b_2 - b_1;$$

$$\Delta c = c_2 - c_1;$$

$$\Delta c' = c_2' - c_1'$$

$a_i, b_i, c_i, c_i'$  - эмпирические коэффициенты в уравнении зависимости теплоемкости вещества в различных агрегатных состояниях от температуры:

- для органических веществ:  $C_p = a + bT + cT^2,$

- для неорганических веществ:  $C_p = a + bT + c'T^{-2}.$

При атмосферном давлении и  $T = T_{\text{кип}}$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_{\text{кип}}} \quad (2.23)$$

где  $\Delta S$  - изменение энтропии в процессе парообразования (равновесное состояние) при температуре  $T_{\text{кип}}$ . В первом приближении можно допустить, что  $\Delta S = \Delta S_{298}^{\circ}$ .

Для многих недиссоциированных легколетучих жидкостей отношение  $\frac{\Delta H}{T_{\text{кип}}}$  приблизительно равно  $(88 \pm 4)$  Дж/(моль·К) (константа Трутона). Значительные положительные отклонения от величины 88 указывают на заметную ассоциацию молекул.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Описание лабораторной установки

Схема установки для определения давления насыщенного пара легколетучей жидкости и её температуры кипения представлена на рис. 2.4.

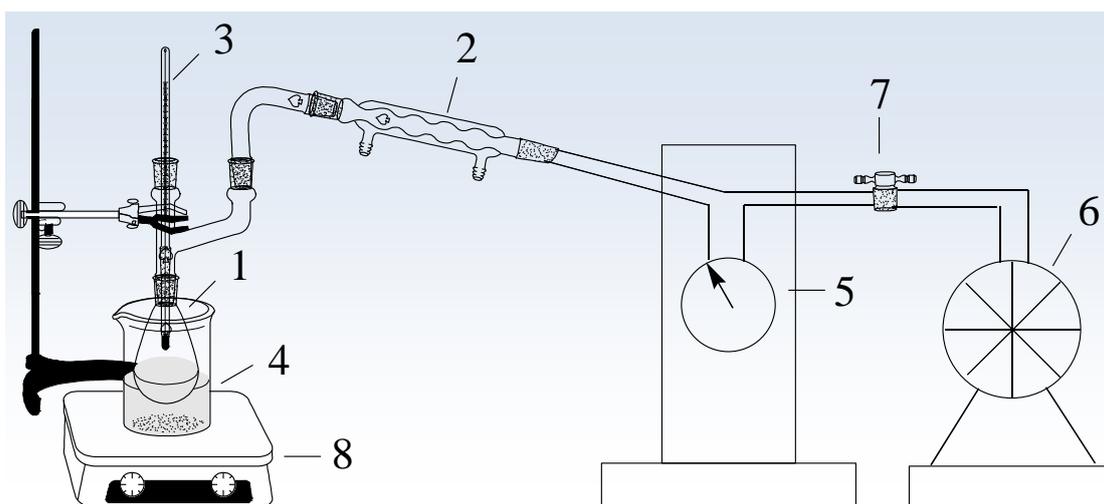


Рис. 2.4. Схема лабораторной установки

В сосуд 1 налита легколетучая жидкость (вода, этиловый спирт, изопропиловый спирт или др.). Сосуд снабжен обратным холодильником 2 для конденсации образующихся паров и термометром 3. Термометр должен находиться над поверхностью жидкости. Чтобы избежать перегрева жидкости, в сосуд 1 помещают стеклянные капилляры. Сосуд 1 помещают в стакан с водой 4, обогреваемый электроплиткой 8.

Обратный холодильник 2 сообщается с одной стороны с вакуумметром 5, а с другой стороны через кран 7 с насосом Комовского 6, с помощью которого создается разрежение в сосуде 1.

## Методика выполнения работы

В открытом сосуде жидкость закипает, когда давление насыщенного пара становится равным атмосферному давлению. Если откачать частично воздух из закрытого сосуда, содержащего жидкость, то наблюдается понижение температуры кипения до такого уровня, при котором давление насыщенного пара равно давлению воздуха внутри прибора. На этом принципе основан один из методов определения давления насыщенного пара данной жидкости. Сущность метода заключается в том, что экспериментатор наблюдает температуры кипения жидкости при разных давлениях. Величина давления внутри прибора определяется с помощью вакуумметра.

Измерения целесообразно проводить, переходя от максимального разрежения (минимального давления) к минимальному разрежению (максимальному давлению) в системе.

Перед началом работы необходимо проверить наличие жидкости и капилляров в сосуде 1. Включить электроплитку, поставить на неё стакан с водой для нагревания.

Первым этапом работы является проверка герметичности системы. Для этого кран 7 ставят в такое положение, при котором установка сообщается с насосом Комовского.

При помощи насоса в системе создают максимальное разрежение, чтобы стрелка вакуумметра занимала положение в пределах от 0,9 до 1,0.

После этого кран 7 закрывают и тем самым изолируют систему от насоса и внешней среды. Если в течение 5-10 минут стрелка вакуумметра не изменит своего положения, то считают, что герметичность системы обеспечена.

На втором этапе работы задают разрежение в системе такое, чтобы вакуумметр показывал значение в пределах от 0,95 до 1,0. К этому моменту времени вода в стакане должна нагреться. В стакан с нагретой водой опускают сосуд 1 с исследуемой жидкостью.

Как только жидкость в сосуде закипит, отмечают температуру кипения и показания вакуумметра (в системе устанавливается равновесие, то есть температура кипения и показания вакуумметра примут постоянные значения). Отсчеты температуры кипения и показания вакуумметра должны относиться к одному и тому же моменту времени. Затем сосуд 1 поднимают из стакана с водой для того, чтобы прекратить кипение и испарение исследуемой жидкости из сосуда.

После первого определения температуры кипения жидкости давление в системе увеличивают примерно на 0,1 деления вакуумметра путем

осторожного перевода крана 7 на короткий промежуток времени в положение, при котором в систему поступает воздух. Другим способом является создание нового давления с помощью насоса Комовского после полного открытия крана 7. При новом давлении (кран 7 закрыт после установления давления) определяют температуру кипения так же, как и в первом опыте.

Таким образом, измерения повторяют до тех пор, пока давление в сосуде не достигнет атмосферного (положение стрелки вакуумметра на 0). Необходимо провести 8-10 таких измерений при разных значениях  $\alpha$  (от 0,95 до 0).

Все результаты измерений сводят в табл. 2.1.

Таблица 2.1

*Экспериментальные данные и результаты их обработки*

Исследуемая жидкость _____								
№ опыта	$t, ^\circ\text{C}$	$T, \text{K}$	$\alpha$	$1 - \alpha$	$p_6$	$p_c$	$\ln p_c$	$\frac{1000}{T}$
1								
2								
...								

В таблице 2.1 использованы следующие обозначения:

$\alpha$  - показания стрелки вакуумметра;

$p_c$  - давление насыщенного пара исследуемой жидкости при данной температуре;

$p_6$  - барометрическое (внешнее атмосферное) давление, которое определяют по барометру в препараторской комнате.

Давления  $p_c$  и  $p_6$  могут быть выражены в мм рт.ст. или в Па.

Давление насыщенного пара исследуемой жидкости рассчитывается по формуле:

$$p_c = p_6(1 - \alpha) \quad (2.24)$$

На основании полученных экспериментальных данных необходимо сделать следующее:

1) построить график зависимости давления паров исследуемой жидкости от температуры (кривая испарения)  $p_c = f(T)$ ;

2) построить график зависимости  $\ln p_c = f\left(\frac{1000}{T}\right)$ ;

3) вычислить теплоту парообразования жидкости графическим методом, используя уравнения (2.16) и (2.17);

4) вычислить теплоту парообразования аналитическим способом по уравнению Клаузиуса - Клапейрона (2.20);

5) сравнить полученную двумя способами теплоту парообразования со справочным её значением при стандартных условиях (см. табл. 2.2);

6) рассчитать величину изменения энтропии в процессе испарения 1 моль исследуемой жидкости при температуре кипения при атмосферном давлении и сравнить с табличным значением при стандартных условиях (см. табл. 2.2);

7) проанализировать полученные результаты и сделать выводы по работе.

Таблица 2.2

*Термодинамические свойства веществ*

№ п/п	Вещество	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/(моль К)	Температура кипения, °С
1	H <sub>2</sub> O (ж)	-285,83	69,95	100,0
2	H <sub>2</sub> O (г)	-241,81	188,72	
3	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O(ж)	-276,98	160,67	78,4
4	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O(г)	-234,80	281,38	
5	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O(ж)	-304,55	192,88	97,2
6	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O(г)	-257,53	324,80	
7	Изо - C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O (ж)	-318,70	180,00	82,4
8	Изо -C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O(г)	-272,59	309,91	

**Вопросы для контроля и самоконтроля**

1. Что такое теплота парообразования вещества?
2. Назовите процессы фазовых превращений?
3. Как определить изменение энтропии в фазовых переходах?
4. Что такое давление насыщенного пара легколетучей жидкости?
5. Приведите правило фаз Гиббса для процесса парообразования и объясните его.

6. От каких параметров зависит процесс парообразования, и какой вид имеет эта зависимость на фазовой диаграмме?

7. Запишите уравнение Клаузиуса – Клапейрона для процессов испарения, возгонки и плавления в дифференциальном виде. Какие величины входят в данное уравнение? Объясните их физический смысл.

8. Изобразите процессы испарения, возгонки и плавления в координатах  $p - T$ . Охарактеризуйте все области, линии и точки на диаграмме.

9. Какова связь между теплотой возгонки, испарения и плавления в тройной точке?

10. Почему теплоту парообразования можно считать постоянной величиной при проведении эксперимента?

11. Опишите лабораторную установку для проведения эксперимента и объясните методику проведения опыта.

12. Что показывает наблюдаемая в ходе эксперимента величина  $\alpha$ , в каких единицах она измеряется?

13. В каких единицах нужно измерять давление насыщенного пара?

14. Будет ли совпадать экспериментальная температура кипения жидкости при атмосферном давлении со справочной величиной? Ответ аргументировать.

15. Какими способами можно определить теплоту парообразования легколетучих жидкостей на основе экспериментальных данных?

16. Какие факторы могут повлиять на точность определения теплоты парообразования в каждом способе?

### Лабораторная работа №3

## ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ

Химические реакции делятся на *гомогенные* и *гетерогенные*. Химическая реакция, протекающая в пределах одной фазы, называется *гомогенной химической реакцией*. К гомогенным реакциям относятся многие химические процессы, протекающие в газовой фазе или в растворах. Химическая реакция, протекающая на границе раздела фаз, называется *гетерогенной химической реакцией*.

В зависимости от условий химическая реакция может протекать самопроизвольно как в прямом, так и в обратном направлении. Химическая реакция протекает самопроизвольно до тех пор, пока не достигнуто химическое равновесие между реагирующими веществами. При этом скорости прямой и обратной реакции равны друг другу и состав смеси с течением времени при постоянных внешних условиях не изменяется.

Система, состояние которой характеризуется неизменностью состава, называется *равновесной системой*, а состав её – *равновесным составом*.

## Цели работы

1. Ознакомиться с физико-химическим методом исследования химического равновесия гетерогенной реакции.
2. Получить зависимость константы равновесия от температуры для процесса термического разложения карбоната кальция.
3. Определить тепловой эффект химической реакции.
4. Рассчитать термодинамические параметры реакции.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### Условие равновесия в сложной системе

Для предсказания равновесных концентраций при любых условиях протекания реакции применяют термодинамические расчеты. Величина, которая количественно характеризует термодинамическую возможность протекания данной химической реакции, равна алгебраической сумме произведений химических потенциалов всех веществ, участвующих в реакции, на изменение их количества в уравнении реакции при постоянной температуре и давлении:

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_i dn_i \quad (3.1)$$

где  $\mu_i$  – химические потенциалы реагентов и продуктов реакции;  $dn_i$  – изменение количества молей реагентов и продуктов реакции;  $dG$  – изменение энергии Гиббса.

Условием химического равновесия является такое соотношение концентраций продуктов реакции и исходных веществ, при котором в реакционной системе  $dG = 0$  или  $\sum_i \mu_i dn_i = 0$  (3.2)

и энергия Гиббса имеет минимальное значение.

### Уравнение изотермы химической реакции.

#### Закон действующих масс

При изучении химической реакции важно знать, в каком направлении она будет протекать. Если  $p, T = const$ , то реакция протекает самопроизвольно в направлении уменьшения энергии Гиббса, а если  $V, T = const$ , то в направлении убыли энергии Гельмгольца.

Рассмотрим химическую реакцию, в которой участвуют вещества, подчиняющиеся законам идеальных газов:  $aA + bB = cC + dD$

Уменьшение изобарного потенциала определяется по уравнению изотермы химической реакции:  $\Delta G = RT \ln \Pi'_p - RT \ln K_p$  (3.3)

где  $\Pi'_p = \frac{(p'_C)^c \cdot (p'_D)^d}{(p'_A)^a \cdot (p'_B)^b}$  - произведение парциальных давлений реагентов и продуктов реакции в исходной смеси газов;  $K_p$  - константа химического равновесия.

Уравнение (3.3) позволяет по величине изменения энергии Гиббса  $\Delta G$  определить направление протекания процесса:

- 1) если  $\Pi'_p < K_p$ , то  $\Delta G < 0$  - процесс протекает в прямом направлении;
- 2) если  $\Pi'_p > K_p$ , то  $\Delta G > 0$  - процесс протекает в обратном направлении;
- 3) если  $\Pi'_p = K_p$ , то  $\Delta G = 0$  - обратимый равновесный процесс.

Константа равновесия определяется по уравнению, которое называется *законом действующих масс*:

$$K_p = \frac{(p_C)^c \cdot (p_D)^d}{(p_A)^a \cdot (p_B)^b} \quad (3.4)$$

где  $p_A, p_B, p_C, p_D$  - равновесные парциальные давления компонентов.

Константу химического равновесия в разных системах можно выразить различными способами (табл. 3.1).

Таблица 3.1

*Способы выражения константы химического равновесия*

Система	Уравнение	Примечание
идеальные газы	$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}$	$p_i$ - парциальное давление пара компонента
идеальные газообразные, жидкие, твердые растворы	$K_c = \frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b}$	$c_i$ - молярная концентрация компонента
идеальные газообразные, жидкие, твердые растворы	$K_x = \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b}$	$x_i$ - мольная доля компонента
идеальные газообразные, жидкие, твердые растворы	$K_n = \frac{n_C^c \cdot n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b}$	$n_i$ - количество молей компонента
реальные газы	$K_f = \frac{f_C^c \cdot f_D^d}{f_A^a \cdot f_B^b}$ $K_f = K_\gamma \cdot K_p$	$f_i$ - летучесть компонента $f_i = \gamma_i \cdot p_i$ $\gamma_i$ - коэффициент летучести
неидеальные растворы	$K_a = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$ $K_a = K_\gamma \cdot K_c$	$a_i$ - активность компонента в растворе; $a_i = \gamma_i \cdot c_i$ $\gamma_i$ - коэффициент активности

Константы равновесия связаны между собой соотношением:

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta\nu} = K_x \cdot p^{\Delta\nu} = K_n \cdot (\sum n_i)^{-\Delta\nu} \cdot p^{\Delta\nu} \quad (3.5)$$

где  $\Delta\nu = (c + d) - (a + b)$  - изменение числа молей газообразных веществ в химической реакции.

Установим связь между стандартной энергией Гиббса и стандартной константой равновесия. Пусть начальные парциальные давления компонентов, участвующих в химической реакции, равны стандартному давлению:

$$p'_A = p'_B = p'_C = p'_D = p_{cm}^0$$

Заменим начальные парциальные давления величиной  $p_{cm}^0$ :

$$P'_p = (p_{cm}^0)^{(c+d)-(a+b)} \quad (3.6)$$

Подставим (3.6) в уравнение изотермы химической реакции (3.3) и обозначим изменение энергии Гиббса как стандартное изменение  $\Delta G^0$ :

$$\Delta G^0 = RT \ln (p_{cm}^0)^{\Delta\nu} - RT \ln K_p \quad \text{или} \quad \Delta G^0 = -RT \ln \frac{K_p}{(p_{cm}^0)^{\Delta\nu}} \quad (3.7)$$

Введем обозначение:

$$K^0 = \frac{K_p}{(p_{cm}^0)^{\Delta\nu}} \quad (3.8)$$

где  $K^0$  - стандартная константа равновесия, которая является безразмерной величиной.

Таким образом, стандартное изменение энергии Гиббса связано со стандартной константой равновесия выражением:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K^0 \quad (3.9)$$

Из уравнения (3.8) получим уравнение для расчета константы равновесия  $K_p$ , если известна стандартная константа равновесия:

$$K_p = K^0 \cdot (p_{cm}^0)^{\Delta\nu} \quad (3.10)$$

Константа равновесия  $K_p$  может иметь разную размерность, в зависимости от размерности стандартного давления  $p_{cm}^0$ .

Если  $p_{cm}^0 = 1 \text{ атм}$ , то  $K_p = K^0$ .

Система, находящаяся в равновесии, может быть выведена из этого положения внешним воздействием. Принцип Ле Шателье - Брауна позволяет определить направление смещения равновесия в химической реакции: *если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывают внешнее воздействие, то в системе происходит такое смещение*

равновесия, которое ослабляет это воздействие. На смещение химического равновесия влияют: температура, давление, посторонние примеси.

### Зависимость константы равновесия от давления

В смеси идеальных газов величина константы равновесия  $K_p$  не зависит от общего давления газа. Для того чтобы исследовать влияние давления на химическое равновесие, выразим из уравнения  $K_p = K_x \cdot p^{\Delta\nu}$  константу равновесия  $K_x$ :

$$K_x = \frac{K_p}{p^{\Delta\nu}} \quad (3.11)$$

Зависимость константы равновесия от давления  $K_x = f(p)$  определяется изменением числа молей газообразных веществ в химической реакции  $\Delta\nu$ . Рассмотрим реакции с различным значением  $\Delta\nu$  (табл. 3.2).

Таблица 3.2

*Влияние давления на химическое равновесие*

Вид реакции	Изменение величины $K_x$	Направление смещения равновесия	Рекомендации по управлению процессом
увеличение числа молей $\Delta\nu > 0$	$K_x \downarrow$ (уменьшается)	в сторону образования исходных веществ	нужно понижать давление
уменьшение числа молей $\Delta\nu < 0$	$K_x \uparrow$ (увеличивается)	в сторону образования продуктов реакции	нужно повышать давление
число молей не изменяется $\Delta\nu = 0$	$K_x$ не изменяется $K_x = \frac{K_p}{p^0} = K_p$	не смещается	давление не влияет на равновесие

### Зависимость константы равновесия от посторонних примесей

Посторонние или индифферентные примеси – это вещества, которые не вступают в химическое взаимодействие с веществами, участвующими в химической реакции.

В смеси идеальных газов или в идеальных растворах величина константы равновесия  $K_x$  не зависит от наличия посторонних примесей.

Для того, чтобы исследовать влияние посторонних примесей на химическое равновесие, выразим из уравнения  $K_x = \frac{K_n}{(\sum n_i)^{\Delta\nu}}$  константу равновесия  $K_n$ :

$$K_n = K_x \cdot (\sum n_i)^{\Delta\nu} \quad (3.12)$$

Зависимость константы равновесия  $K_n$  от посторонних примесей определяется изменением числа молей газообразных веществ в химической реакции  $\Delta\nu$ . Рассмотрим реакции с различным значением  $\Delta\nu$  (табл. 3.3).

Таблица 3.3

*Влияние посторонних примесей на химическое равновесие*

Вид реакции	Изменение величины $K_n$	Направление смещения равновесия	Рекомендации по управлению процессом
увеличение числа молей $\Delta\nu > 0$	$K_n \uparrow$ (увеличивается)	в сторону образования продуктов реакции	нужно добавлять посторонние примеси к реакционной смеси
уменьшение числа молей $\Delta\nu < 0$	$K_n \downarrow$ (уменьшается)	в сторону образования исходных веществ	нужно очищать реагирующие вещества от посторонних примесей
число молей не изменяется $\Delta\nu = 0$	$K_n$ не изменяется $K_n = K_x \cdot (\sum n_i)^0 = K_x$	не смещается	наличие примесей не влияет на равновесие

### Зависимость константы равновесия от температуры

Зависимость константы равновесия реакции от температуры при  $p = const$  описывает уравнение изобары химической реакции или уравнение Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (3.13)$$

Если химическая реакция протекает при постоянном объеме  $V = const$ , то уравнение принимает вид:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (3.14)$$

и называется уравнением изохоры химической реакции.

Уравнения изобары и изохоры химической реакции описывают в дифференциальной форме зависимость константы равновесия реакции в смеси идеальных газов от температуры.

Если реакция протекает в смеси реальных газов, то в уравнении изобары нужно заменить  $K_p$  на  $K_f$  (при  $p = const$ ):

$$\frac{d \ln K_f}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (3.15)$$

Если реакция протекает в неидеальном растворе, то в уравнении изохоры нужно заменить  $K_c$  на  $K_a$  (при  $V = const$ ):

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (3.16)$$

Произведение  $RT^2$  в уравнении (3.13) всегда положительно и не влияет на знак величины  $\frac{d \ln K_p}{dT}$ . Поэтому знак производной  $\frac{d \ln K_p}{dT}$  определяется знаком теплового эффекта в уравнении изобары химической реакции (см. табл. 3.4).

Таблица 3.4

*Влияние температуры на химическое равновесие*

Вид реакции, её тепловой эффект	Изменение величины $\frac{d \ln K_p}{dT}$	Изменение величины $d \ln K_p$ при $dT > 0$	Направление смещения равновесия	Рекомендации по управлению процессом
эндотермическая, с поглощением тепла $\Delta H > 0$	$\frac{d \ln K_p}{dT} > 0$	$d \ln K_p > 0$	в сторону образования продуктов реакции	нужно повышать температуру
экзотермическая, с выделением тепла $\Delta H < 0$	$\frac{d \ln K_p}{dT} < 0$	$d \ln K_p < 0$	в сторону образования исходных веществ	нужно снижать температуру
$\Delta H = 0$	$\frac{d \ln K_p}{dT} = 0$	$d \ln K_p = 0$ $K_p = const$	равновесие не смещается	температура не влияет на равновесие

Зависимость константы равновесия от температуры можно также представить в виде графической зависимости на рис. 3.1.

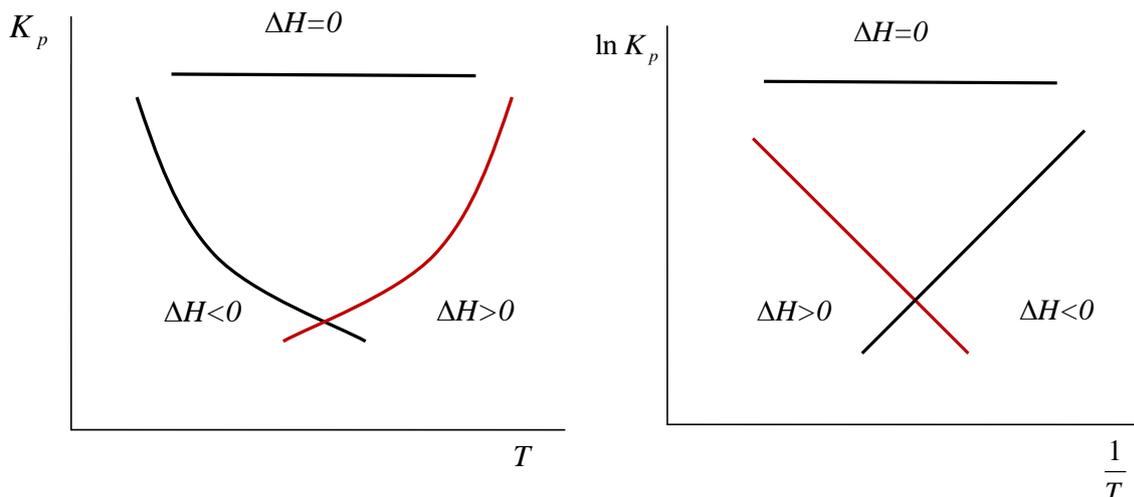


Рис. 3.1. Зависимость константы равновесия реакции от температуры  $K_p = f(T)$  и логарифма константы равновесия реакции

от обратной температуры  $\ln K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$

Чтобы вычислить константу равновесия при любой температуре, уравнение изобары химической реакции необходимо проинтегрировать.

Рассмотрим два варианта интегрирования:

1. Предположим, что тепловой эффект химической реакции не зависит от температуры  $\Delta H = const$ .

Возьмем неопределенный интеграл уравнения (3.13).

После интегрирования при постоянных величинах  $\Delta H$  и  $R$  получим уравнение:

$$\ln K_p = \ln B - \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (3.17)$$

где  $B$  - постоянная интегрирования, зависит от размерности, в которой выражено давление (в Па, в атм или в мм рт.ст.).

В правой части уравнения введем множитель 1000:

$$\ln K_p = \ln B - \frac{\Delta H}{1000R} \cdot \frac{1000}{T} \quad (3.18)$$

Построим по экспериментальным данным график линейной зависимости  $\ln K_p$  от  $\frac{1000}{T}$  (рис. 3.2).

Определим тангенс угла наклона прямой линии, который равен отношению длины противолежащего катета к длине прилежащего катета. Длина катетов взята в абсолютных величинах согласно масштабу полученного графика (рис. 3.2):

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{a}{b} = \frac{\Delta(\ln K_p)}{\Delta\left(\frac{1000}{T}\right)}$$

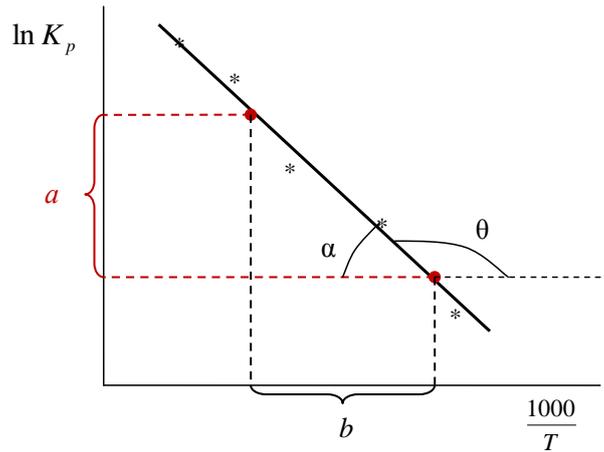


Рис. 3.2. Линейная зависимость  $\ln K_p = f\left(\frac{1000}{T}\right)$

Тангенс угла наклона прямой из уравнения (3.18) равен:  $\operatorname{tg}\theta = -\frac{\Delta H}{1000R}$ , причем  $\operatorname{tg}\theta = -\operatorname{tg}\alpha$ . Следовательно,  $\operatorname{tg}\alpha = \frac{\Delta H}{1000 \cdot R}$  и тепловой эффект химической реакции равен:  $\Delta H = 1000 \cdot R \cdot \operatorname{tg}\alpha$  (3.19)

Возьмем определенный интеграл уравнения (3.13) в пределах от  $K_{p1}$  до  $K_{p2}$  и от  $T_1$  до  $T_2$  и получим уравнение изобары химической реакции в интегральном виде:

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{или} \quad \ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_2} \quad (3.20)$$

Уравнение (3.20) позволяет рассчитать тепловой эффект химической реакции:

$$\Delta H = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}}}{(T_2 - T_1)} \quad (3.21)$$

а также определить одну из констант равновесия:

$$K_{p2} = K_{p1} \cdot e^{\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \quad (3.22)$$

2. Для того чтобы учесть зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры, следует использовать закон Кирхгофа:

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p \quad (3.23)$$

где  $\Delta C_p$  - изменение теплоемкости веществ, участвующих в данной химической реакции, рассчитывается через истинные теплоемкости при постоянном давлении:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c' T^{-2} \quad (3.24)$$

Подставим уравнение (3.24) в выражение (3.23) и возьмём неопределенный интеграл. В результате получим зависимость теплового эффекта от температуры:

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{\Delta b}{2}T^2 + \frac{\Delta c}{3}T^3 - \Delta c' \frac{1}{T} \quad (3.25)$$

где  $\Delta H_0$  - постоянная интегрирования.

Возьмём определенный интеграл уравнения Кирхгофа (3.23) с учетом (3.24):

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta a(T_2 - T_1) + \frac{\Delta b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{\Delta c}{3}(T_2^3 - T_1^3) - \Delta c' \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (3.26)$$

Если известно значение теплового эффекта при стандартных условиях, то можно принять, что  $\Delta H_{T_1} = \Delta H_{298K}$ .

Подставим уравнение (3.25) в уравнение изобары (3.13) и возьмем неопределенный интеграл. В результате получим зависимость константы равновесия от температуры:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R} T + \frac{\Delta c}{6R} T^2 - \frac{\Delta c'}{2R} \cdot T^{-2} + I \quad (3.27)$$

где  $I$  - постоянная интегрирования.

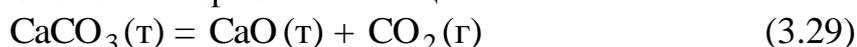
Проинтегрируем уравнение изобары (3.13) в определенном интервале температур с учетом выражения (3.25):

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta H_0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \frac{\Delta a}{R} \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{\Delta b}{2R} (T_2 - T_1) + \frac{\Delta c}{6R} (T_2^2 - T_1^2) + \frac{\Delta c'}{2R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (3.28)$$

Полученные выражения позволяют рассчитать зависимость константы равновесия от изменения температуры.

### Химическое равновесие в гетерогенной химической реакции

Рассмотрим равновесие в гетерогенной системе, где протекает химическая реакция разложения карбоната кальция:



Константа равновесия реакции по закону действующих масс:

$$K_{pa} = \frac{a_{CaO} \cdot p_{CO_2}}{a_{CaCO_3}} \quad (3.30)$$

Активности чистых веществ (фаз) равны единице:

$$a_{CaO} = 1, a_{CaCO_3} = 1$$

Следовательно, константа равновесия может быть выражена только через парциальное равновесное давление  $CO_2$ :  $K_p = p_{CO_2}$  (3.31)

Применим правило фаз Гиббса к данной гетерогенной системе.

Общее число компонентов  $K_{общ} = 3$ , число уравнений, описывающих равновесие в данной системе  $U = 1$ , число независимых компонентов равно  $K = K_{общ} - U = 3 - 1 = 2$ . В системе три фазы  $\Phi = 3$  (две твердые и одна газообразная), число внешних факторов, влияющих на данную систему  $n = 2$  ( $T, p$ ). Подставляем эти данные в правило фаз Гиббса  $C = K - \Phi + n = 2 - 3 + 2 = 1$ .

Величина  $C = 1$  означает, что в данной реакции можно изменять один параметр (температуру) не изменяя при этом числа и природы фаз.

Рассмотрим зависимость равновесного парциального давления  $CO_2$  от температуры в данной системе. Из табл. 3.5 видно, что скорость разложения карбоната кальция зависит от температуры и резко возрастает с её повышением.

Таблица 3.5

Равновесное парциальное давление  $CO_2$  при разложении  $CaCO_3$

Температура, °C	800	830	852	871	891	898	950	1000
$p_{CO_2}^*$ , мм рт.ст.	183	255	381	537	684	760	1490	2710

Для реакции разложения карбоната кальция получено уравнение зависимости константы равновесия от температуры:

$$\ln K_p = -\frac{22286}{T} - 1,389 \ln T - 0,503 \cdot 10^{-3} T + 0,654 \cdot 10^{-8} T^2 + 29,4 \quad (3.32)$$

где размерность  $[K_p] = (\text{атм})^{\Delta \nu}$ .

В состав карбонатного сырья может входить карбонат магния. При нагревании карбонат магния разлагается аналогично  $CaCO_3$  по реакции:



Приведем данные зависимости равновесного давления  $CO_2$  от температуры при разложении  $MgCO_3$  (табл. 3.6).

Таблица 3.6

*Равновесное парциальное давление  $\text{CO}_2$  при разложении  $\text{MgCO}_3$*

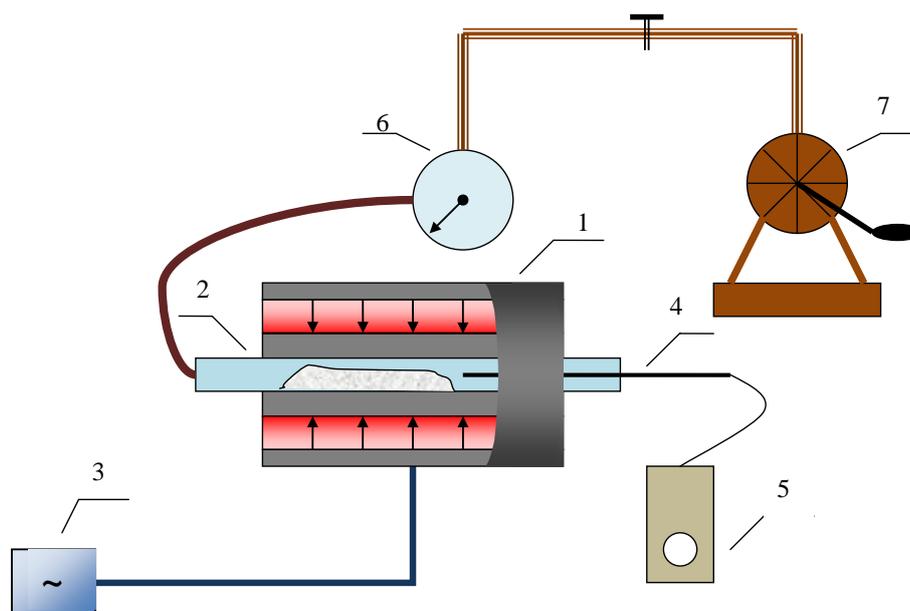
Температура, °С	487	597	677	727	756
$P_{\text{CO}_2}^*$ , мм рт.ст.	12,9	31,3	61,3	316,5	760,0

Из данных, представленных в табл. 3.6, следует, что давление  $\text{CO}_2$  над  $\text{MgCO}_3$  достигает 760 мм. рт. ст. при более низкой температуре, чем для  $\text{CaCO}_3$ , поэтому  $\text{MgCO}_3$  вполне пригоден для получения  $\text{CO}_2$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Описание лабораторной установки

Схема лабораторной установки для изучения процесса термического разложения карбоната кальция представлена на рис. 3.3.



*Рис. 3.3. Схема лабораторной установки*

Трубчатая печь 1 (дана в разрезе) представляет собой керамическую трубу, на которую намотана спираль накала, и заключенную в другую керамическую трубу. Между этой трубой и металлическим кожухом находится термоизоляционный материал. Обычно трубчатые печи снабжены регулятором скорости нагрева 3. В трубчатой печи может быть достигнута температура 1000-1200°С, а иногда и выше. В трубчатую печь

помещена кварцевая ампула 2 с навеской карбоната кальция. В фарфоровый или кварцевый карман (трубку, запаивную с одного конца) помещена термопара 4. С термопарой соединен прибор для измерения температуры 5. Давление диоксида углерода измеряется с помощью вакуумметра 6. Разрежение в реакционном пространстве перед началом опыта создается вакуумным насосом Комовского 7.

### Методика выполнения работы

Открыть кран, соединяющий кварцевую трубку, в которой находится исходный реактив, с вакуумным насосом. С помощью вакуумного насоса откачать воздух из системы до положения стрелки на вакуумметре (-1). Закрыть кран и выждать 3-5 минут. Если показания вакуумметра за это время изменятся более чем на одно деление, то необходимо проверить герметичность системы. В случае неизменности показаний вакуумметра можно приступить к эксперименту.

Включить печь. Работу следует начинать с предварительного медленного разогревания печи до 500-600°C для того, чтобы избежать растрескивания керамических частей установки и порчи печи. Измерения давления  $\text{CO}_2$  следует начинать только после достижения системой температуры 600°C. После того, как прибор для измерения температуры покажет температуру 600°C, нагревание печи прекратить. В силу инерции температура в печи продолжает повышаться и после прекращения нагревания. Записать максимальную температуру, показанную прибором, и максимальное давление по манометру. Когда измерения произведены, печь снова включить. Каждое последующее измерение производить через 10-20°C. Измерения прекратить, когда давление  $\text{CO}_2$  достигнет  $0,4 \cdot 10^5 - 0,5 \cdot 10^5$  Па (300-375 мм рт. ст.). После этого печь выключить и дать ей остыть до 500°C. Для получения воспроизводимых результатов все измерения следует повторить один-два раза. Если давление  $\text{CO}_2$  измерить при непрерывном нагревании, то результаты получаются заниженными, так как скорость роста температуры печи превышает скорость установления равновесного давления  $\text{CO}_2$ . Данным способом при ограниченном времени исполнения получают приближенные результаты.

Все результаты измерений сводят в таблицу 3.7.

В табл. 3.7 использованы следующие обозначения:

$\alpha$  - показания стрелки вакуумметра;

$P_{\text{CO}_2}$  - давление углекислого газа в системе;

$p_6$  - барометрическое (внешнее атмосферное) давление, которое определяют по барометру в препараторской комнате.

Таблица 3.7

*Экспериментальные данные и результаты их обработки*

№ опыта п/п	$t, ^\circ\text{C}$	$T, \text{K}$	$\alpha$	$1-\alpha$	$p_6$	$p_{\text{CO}_2} = K_p$	$\ln K_p$	$\frac{1000}{T}$
1								
2								
...								

Давления  $p_{\text{CO}_2}$  и  $p_6$  могут быть выражены в мм рт. ст., Па или в атм.

Давление углекислого газа рассчитывается по формуле:

$$p_{\text{CO}_2} = p_6(1 - \alpha) \quad (3.33)$$

Согласно уравнению (3.31) константа равновесия реакции равна парциальному давлению  $\text{CO}_2$ .

На основании полученных экспериментальных данных необходимо сделать следующее:

1) построить график зависимости константы химического равновесия от температуры  $K_p = f(T)$ ;

2) построить график зависимости  $\ln K_p = f\left(\frac{1000}{T}\right)$ ;

3) определить тангенс угла наклона прямой  $\ln K_p = f\left(\frac{1000}{T}\right)$  и вычислить тепловой эффект реакции разложения  $\text{CaCO}_3$  используя уравнение (3.19);

4) вычислить тепловой эффект реакции разложения  $\text{CaCO}_3$  аналитическим способом по уравнению изобары химической реакции (3.21);

5) сравнить полученный двумя способами тепловой эффект реакции разложения  $\text{CaCO}_3$  со справочным его значением при стандартных условиях (см. табл. 3.8) и рассчитать погрешность каждого способа;

6) рассчитать тепловой эффект реакции разложения карбоната кальция при температуре  $900^\circ\text{C}$  по уравнению (3.26);

7) рассчитать изменение энтропии, изменение энергии Гиббса и стандартную константу равновесия  $K^0$  для данной реакции при стандартных условиях (см. табл. 3.8);

8) используя уравнение (3.20) рассчитать примерную температуру начала разложения карбоната кальция на воздухе, учитывая, что содержание углекислого газа в воздухе составляет 0,0314%, а также примерную температуру, при которой давление углекислого газа при разложении карбоната кальция достигнет величины атмосферного. В качестве  $K_{p1}$  использовать стандартную константу равновесия  $K^0$  при стандартных условиях.

9) рассчитать константу равновесия по уравнению (3.32) при температуре, указанной преподавателем, и сравнить её с экспериментальным значением при той же температуре;

10) проанализировать полученные результаты и сделать выводы по работе.

Таблица 3.8

*Термодинамические свойства веществ*

№ п/п	Вещество	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/(моль К)	$\Delta G_{f,298}^{\circ}$ , кДж/моль
1	CaCO <sub>3</sub> (т)	-1206,83	91,71	-1128,35
2	CaO(т)	-635,09	38,07	-603,46
3	CO <sub>2</sub> (г)	-393,51	213,6.6	-394,37
4	MgCO <sub>3</sub> (т)	-1095,85	65,10	-1012,15
5	MgO(т)	-601,49	27,07	-569,27
6	BaCO <sub>3</sub> (т)	-1210,85	112,13	1132,77
7	BaO(т)	-553,54	70,29	-525,84

Таблица 3.9

*Теплоемкость веществ и её зависимость от температуры*

№ п/п	Вещество	$C_{p,298}^{\circ}$	Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = f(T)$			Температурный интервал, К
			$a$	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
1	CaCO <sub>3</sub> (т)	83,47	104,52	21,92	-25,94	298-1200
2	CaO(т)	42,05	49,62	4,52	-6,95	298-1800
3	CO <sub>2</sub> (г)	37,11	44,14	9,04	-8,54	298-2500

### Вопросы для контроля и самоконтроля

1. Назовите признаки химического равновесия.
2. Запишите условие химического равновесия.

3. Какое уравнение позволяет определить направление протекания процесса? Каковы критерии направления процесса?
4. В чем состоит закон действующих масс?
5. Какие существуют способы выражения константы химического равновесия для различных систем? Показать связь между ними.
6. Какие параметры и каким образом влияют на смещение химического равновесия?
7. От чего зависит скорость разложения карбонатов?
8. Опишите установку для изучения процесса разложения карбонатов.
9. Какова последовательность выполнения эксперимента?
10. Почему нагревание печи должно быть медленным?
12. Почему опыт нужно проводить несколько раз?
13. На основании данных табл. 3.8, сделайте вывод о том, какой карбонат (кальция, магния, бария) имеет самую низкую и самую высокую температуру разложения.

#### **Лабораторная работа №4**

### **ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ**

Если два твердых вещества смешать друг с другом в определенных пропорциях и смесь нагреть до высокой температуры, то, как правило, образуется однородная жидкость, представляющая собой раствор одного компонента в другом. Если такой раствор или расплав охладить, то при некоторой температуре он начинает кристаллизоваться, поскольку растворимость веществ с понижением температуры уменьшается.

При кристаллизации жидких систем, могут выделяться как чистые компоненты и образуемые ими химические соединения, так и твердые растворы на основе чистых компонентов и их соединений.

В зависимости от того, какая фаза выделяется из раствора, двухкомпонентные системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком состоянии можно разделить на следующие типы:

- 1) с простой эвтектикой (без химических соединений и твердых растворов);
- 2) с образованием устойчивого химического соединения, которое плавится конгруэнтно (без разложения);

- 3) с образованием неустойчивого химического соединения, которое плавится инконгруэнтно (с разложением);
- 4) с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии;
- 5) с ограниченной растворимостью в твердом состоянии эвтектического и перитектического типа.

### Цели работы

1. Ознакомиться с методом термического анализа.
2. Снять кривые охлаждения двухкомпонентных систем смесей различного состава.
3. Построить диаграмму плавкости в координатах  $T$  - состав.
4. Провести анализ полученной диаграммы.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### Основные понятия. Условие фазового равновесия

*Фаза* – это однородная часть неоднородной термодинамической системы, обладающая одинаковыми физическими и химическими свойствами и отделенная от других частей системы поверхностью раздела.

Система, состоящая из нескольких фаз, называется *гетерогенной*.

*Компонент* – это однородная часть неоднородной термодинамической системы, обладающая одинаковыми химическими свойствами.

Общее условие равновесия в системе с любым количеством компонентов, выраженное через химические потенциалы, имеет вид:

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0 \quad (4.1)$$

Если один компонент одновременно находится в двух фазах и переходит из фазы  $\alpha$  в фазу  $\beta$ , то условие равновесия:

$$\mu_\alpha \cdot dn_\alpha + \mu_\beta \cdot dn_\beta = 0$$

В фазе  $\alpha$  происходит уменьшение количества молей компонента на величину  $dn_\alpha = -dn$ , а в фазе  $\beta$  происходит увеличение количества молей на ту же величину  $dn_\beta = dn$ , поэтому:  $\mu_\alpha(-dn) + \mu_\beta \cdot dn = 0$

или  $\mu_\alpha \cdot dn = \mu_\beta \cdot dn$ .

Следовательно, условие равновесия в данной системе:

$$\mu_\alpha = \mu_\beta \quad (4.2)$$

Если в системе содержится несколько компонентов, которые одновременно находятся в фазе  $\alpha$  и в фазе  $\beta$ , то условие равновесия:

$$\mu_{i\alpha} = \mu_{i\beta} \quad (4.3)$$

Если  $\mu_{i\alpha} > \mu_{i\beta}$ , то будет наблюдаться самопроизвольный переход  $i$ -го компонента из фазы  $\alpha$  в фазу  $\beta$  до тех пор, пока потенциалы не станут равными.

### Правило фаз Гиббса

*Основной закон фазового равновесия*, часто называемый *правилом фаз Гиббса*, является одним из важных применений второго начала термодинамики к изучению превращения в гетерогенных системах, в которых возможны переходы веществ из одной фазы в другую: агрегатные превращения, растворение твердых веществ, перераспределение твердого вещества между двумя растворителями и химические реакции.

Правило фаз Гиббса: *число степеней свободы равновесной термодинамической системы равно числу независимых компонентов системы минус число фаз плюс число внешних факторов, влияющих на равновесие в данной системе (температура, давление, электрическое и магнитное поле, поле тяготения и т.д.):*

$$C = K - \Phi + n \quad (4.4)$$

где  $C$  – число степеней свободы, которое показывает, сколько параметров можно изменять, не изменяя при этом фазового равновесия;  $\Phi$  – число фаз;  $n$  – число внешних факторов, влияющих на равновесие в данной системе;  $K$  – число независимых компонентов, которое определяется по уравнению:

$$K = K_{\text{общ}} - Y$$

$K_{\text{общ}}$  – общее число компонентов;  $Y$  – число уравнений, описывающих фазовое равновесие.

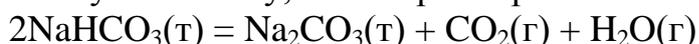
Если на равновесие в системе влияют только температура и давление, то правило фаз Гиббса для данной системы:

$$C = K - \Phi + 2 \quad (4.5)$$

Число степеней свободы  $C$  может принимать значения  $C=0, 1, 2, 3$  и т.д.

Если  $C=0$ , то система безвариантна и нельзя изменять ни один из параметров, чтобы не изменилось число и природа фаз.

Рассмотрим гетерогенную систему, в которой протекает химическая реакция:



Процесс разложения бикарбоната натрия может происходить без доступа воздуха, тогда  $p_{\text{CO}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}}$ , следовательно, количество уравнений, которые описывают равновесие в данной системе равно двум  $U = 2$ .

Общее число компонентов  $K_{\text{общ}} = 4$  (определяем по уравнению химической реакции). Число независимых компонентов равно  $K = 4 - 2 = 2$ .

Число фаз  $\Phi = 3$  (две твердых и одна газообразная). Количество внешних факторов влияющих на данную систему  $n = 2$  ( $T, p$ ).

Подставляем все величины в правило фаз Гиббса (4.5) и получаем число степеней свободы данной системы:  $C = 2 - 3 + 2 = 1$ .

Величина  $C = 1$  означает, что можно изменять один параметр (температуру), не нарушая при этом фазового равновесия в системе.

### Термический анализ

Изучение многокомпонентных систем, образующих несколько фаз, производится при помощи *физико-химического анализа*. Физико-химический анализ широко применяется в химии и химической технологии при изучении гетерогенных систем в металлургии, технологии силикатов, при перегонке жидких смесей, минералогии и других областях науки и техники.

*Физико-химический анализ* основан на изучении функциональной зависимости между физическими свойствами химической равновесной системы и факторами, определяющими её равновесие. В качестве изучаемых физических свойств можно взять тепловые, электрические, оптические, механические и другие свойства систем. Полученные экспериментально зависимости физических свойств системы от её состава изображают в виде диаграмм состояния.

Изучение диаграмм состояния позволяет выяснить характер взаимодействия компонентов системы, а также судить о химическом составе и границах существования фаз и др.

Исследование диаграмм основано на принципах, предложенных Н. С. Курнаковым:

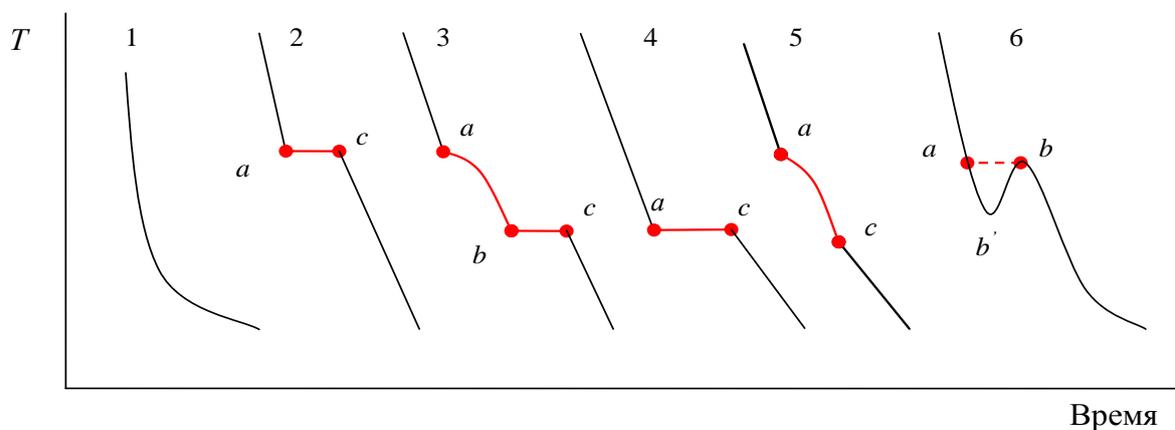
- *принцип непрерывности*: при непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы (давление, температура, концентрация), свойства её отдельных фаз изменяются также непрерывно до тех пор, пока не изменится число или природа её фаз. При появлении новых или исчезновении существующих фаз, свойства системы изменяются скачком.

- *принцип соответствия*: каждой фазе или каждому комплексу равновесных фаз соответствует на диаграмме определенный геометрический образ.

Наиболее простым и распространенным методом физико-химического анализа является *термический анализ*. Представляет собой совокупность экспериментальных методов *определения температуры, при которой в равновесной системе изменяется число фаз*.

Одним из основных способов проведения термического анализа является построение кривых охлаждения (или нагревания). Для построения кривых охлаждения через небольшие промежутки времени измеряют с помощью термометра или термопары температуру непрерывно охлаждающейся системы. Результаты измерений наносят на график, откладывая по оси абсцисс время, а по оси ординат – температуру. Запись изменения температуры со временем может быть осуществлена автоматически.

Если при непрерывном изменении температуры система не претерпевает никаких фазовых превращений, сопровождающихся выделением или поглощением теплоты, то её температура является непрерывной функцией времени. Поэтому зависимость температуры системы от времени изображается непрерывной плавной кривой 1 (рис. 4.1).



*Рис. 4.1. Кривые охлаждения:*

1 - при отсутствии фазовых превращений; 2 – кристаллизация чистого компонента; 3, – кристаллизация расплава смеси компонентов в температурном интервале с образованием двух твердых фаз; 4 – кристаллизация расплава эвтектического состава; 5 – кристаллизация расплава смеси компонентов с образованием одной твердой фазы; 6 - кристаллизация с переохлаждением

Если же при охлаждении в системе происходят какие-либо превращения, например, выпадение твердой фазы из жидкости, переход одной полиморфной модификации в другую, то теплота, выделяющаяся

при превращении, изменяет скорость падения температуры системы, что выражается изменением углового коэффициента кривой температура – время. Поэтому в промежутки времени, отвечающие температурам фазовых превращений, на кривых температура – время появляются изломы или горизонтальные участки, которые позволяют определять температуры превращений, не видя и не выделяя фаз, образующихся или исчезающих при охлаждении системы.

Если какое-либо чистое вещество нагреть до температуры, превышающей температуру плавления, а затем записывать кривую охлаждения (рис. 4.1, кривая 2), то на кривой появится горизонтальный участок. Появление горизонтального участка объясняется тем, что происходит переход вещества из жидкого состояния в твердое. Выделяющаяся при этом теплота кристаллизации возмещает потерю теплоты в окружающую среду, вследствие чего до окончания затвердевания температура держится на одном уровне, то есть кристаллизация протекает при постоянной температуре. Точка *a* - температура начала кристаллизации, точка *c* - температура конца кристаллизации.

Рассмотрим процесс охлаждения двухкомпонентной системы (рис. 4.1, кривая 3). В момент появления твердой фазы, вследствие выделения теплоты кристаллизации, скорость охлаждения уменьшается. Поэтому на кривой охлаждения появляется излом в точке *a*, отвечающий температуре начала кристаллизации. Второй излом на кривой охлаждения 3 в точке *b* отвечает появлению ещё одной твердой фазы. В конце кристаллизации исчезает жидкая фаза, и затвердевание заканчивается инвариантным ( $C=0$ ) равновесием, которому отвечает горизонтальный участок *b-c*. Длина этого горизонтального участка пропорциональна количеству затвердевшего вещества. После того как весь образец затвердеет, кривая резко опускается вниз. Наиболее длинный горизонтальный участок будет на кривой 4 (рис. 4.1), так как система эвтектического состава вся затвердевает при одной температуре. Эвтектическая смесь или эвтектика имеет наиболее низкую температуру кристаллизации. Состав жидкой и твердой фазы в эвтектической точке одинаков.

Если на протяжении всего процесса кристаллизации в равновесии с жидкой фазой находится только одна твердая фаза, то затвердевание начинается при температуре в точке *a* и заканчивается при температуре в точке *c* (рис. 4.1, кривая 5). Наблюдаемый при этой температуре излом на кривой охлаждения отвечает полному исчезновению жидкой фазы.

Система, отдавая теплоту окружающей среде, проходит ряд последовательных состояний равновесия, и температура во всех точках системы одинакова. Однако на практике эти условия никогда не могут быть полностью соблюдены, и экспериментально получаемые кривые

охлаждения всегда в той или иной мере отклоняются от идеального хода. Одной из наиболее частых причин таких отклонений является переохлаждение (рис. 4.1, кривая б). При переохлаждении температура плавно падает ниже точки равновесной кристаллизации. В точке *b* наблюдается неустойчивое переохлаждение системы и поэтому, вследствие самопроизвольного возникновения центра кристаллизации, начинается выпадение твердой фазы. Выделяющаяся теплота быстро повышает температуру, которая поднимается до температуры равновесной кристаллизации, отвечающей остановке в точке *b* на кривой б.

Кроме переохлаждения одной из причин отклонения кривых охлаждения от идеального хода является неравномерность распределения температуры по объему застывающей среды. И на кривых охлаждения систем, затвердевающих в некотором температурном интервале, излом, который отвечает температуре конца затвердевания, нередко бывает выражен нечетко.

На основании кривых охлаждения строятся диаграммы зависимости температуры того или иного фазового перехода от состава системы (рис. 4.2).

Кривые, выражающие зависимость температуры кристаллизации и плавления от состава данной системы, называются *диаграммами плавкости*.

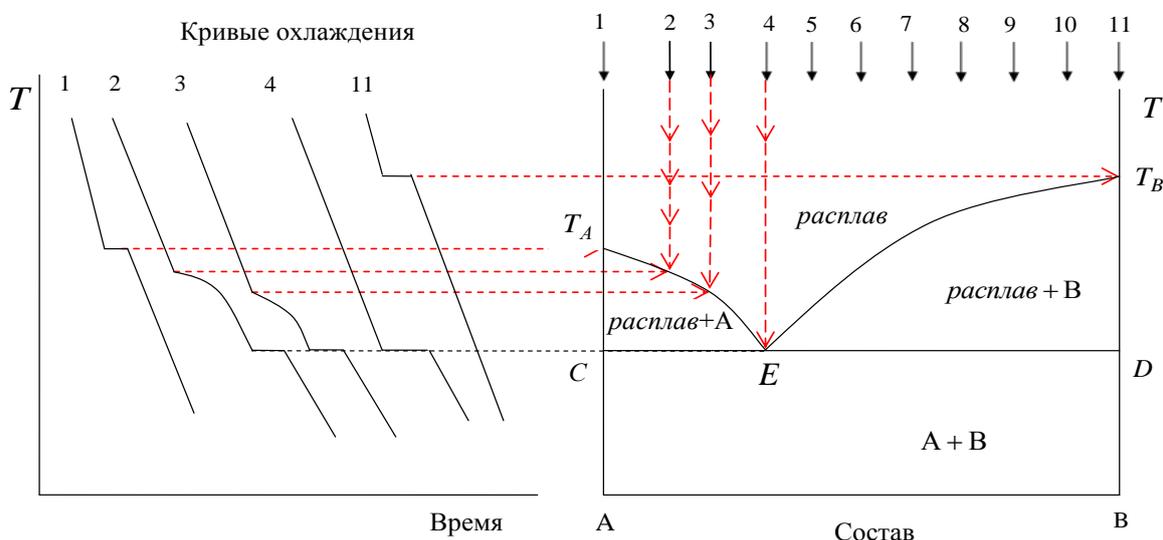


Рис. 4.2. Построение диаграммы плавкости двухкомпонентной системы

Для того, чтобы построить диаграмму плавкости, необходимо изучить систему во всём интервале концентраций, от чистого вещества *A* до чистого вещества *B*. Интервал температур, в котором проводится ис-

следование, выбирается так, чтобы на диаграмме отражалось как равновесие жидких фаз с другими жидкими и твёрдыми фазами, так и превращения, протекающие в системе ниже температуры её полного затвердевания.

Кривая  $T_AET_B$ , построенная по температурам начала кристаллизации, называется *ликвидусом*, а кривая  $CD$ , построенная по температурам конца кристаллизации, называется *солидусом*. На данной диаграмме линия солидуса и эвтектическая линия совпадают. В эвтектической точке  $E$  и по всей линии  $CD$  находятся две твердые фазы ( $A$  и  $B$ ) и одна жидкая фаза (эвтектического состава).

Если компоненты образуют идеальный раствор, то кривые ликвидуса будут подчиняться уравнению Шредера:

$$\ln x_i = -\frac{\Delta H_{\text{пл},i}^0}{R} \left( \frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_{\text{пл},i}^0} \right) \quad (4.6)$$

где  $x_i$  – мольная доля  $i$ -го компонента в растворе;  $\Delta H_{\text{пл},i}^0$  – теплота плавления чистого  $i$ -го компонента, Дж/моль;  $T_{\text{пл},i}^0$  – температура плавления чистого  $i$ -го компонента, К;  $T_i$  – температура начала кристаллизации расплава заданного состава, К.

Кривые ликвидуса можно рассматривать как кривые зависимости растворимости каждого чистого компонента в растворе от температуры. Для идеальных растворов по таким кривым можно вычислить теплоту

плавления каждого компонента:

$$\Delta H_{\text{пл},i}^0 = -\frac{\ln x_i \cdot R}{\left( \frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_{\text{пл},i}^0} \right)} \quad (4.7)$$

И, наоборот, если значения теплоты плавления компонентов известны, то можно рассчитать зависимость температуры начала их кристаллизации от состава расплава, температуру кристаллизации эвтектики и её состав:

$$T_i = \frac{\Delta H_{\text{пл},i}^0 \cdot T_{\text{пл},i}^0}{\Delta H_{\text{пл},i}^0 - R \cdot T_{\text{пл},i}^0 \cdot \ln x_i} \quad (4.8)$$

Для реальных растворов уравнение Шредера примет вид:

$$\ln(\gamma_i \cdot x_i) = -\frac{\Delta H_{\text{пл},i}^0}{R} \left( \frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_{\text{пл},i}^0} \right) \quad (4.9)$$

где  $\gamma_i$  – коэффициент активности  $i$ -го компонента в растворе.

## Диаграммы состояния двухкомпонентных систем

Диаграммы состояния двухкомпонентных систем подразделяются на три типа в зависимости от того, какая фаза выделяется из раствора.

К *первому типу* относятся системы, при кристаллизации которых из жидких растворов выделяются чистые твердые компоненты, так называемые *неизоморфные смеси* (рис. 4.3, диаграммы 1, 2, 3).

Второй и третий тип диаграмм дают системы с образованием твердых растворов. *Твердые растворы* - это однородные системы переменного состава, состоящие из двух и более компонентов. Различают твердые растворы двух типов: внедрения и замещения.

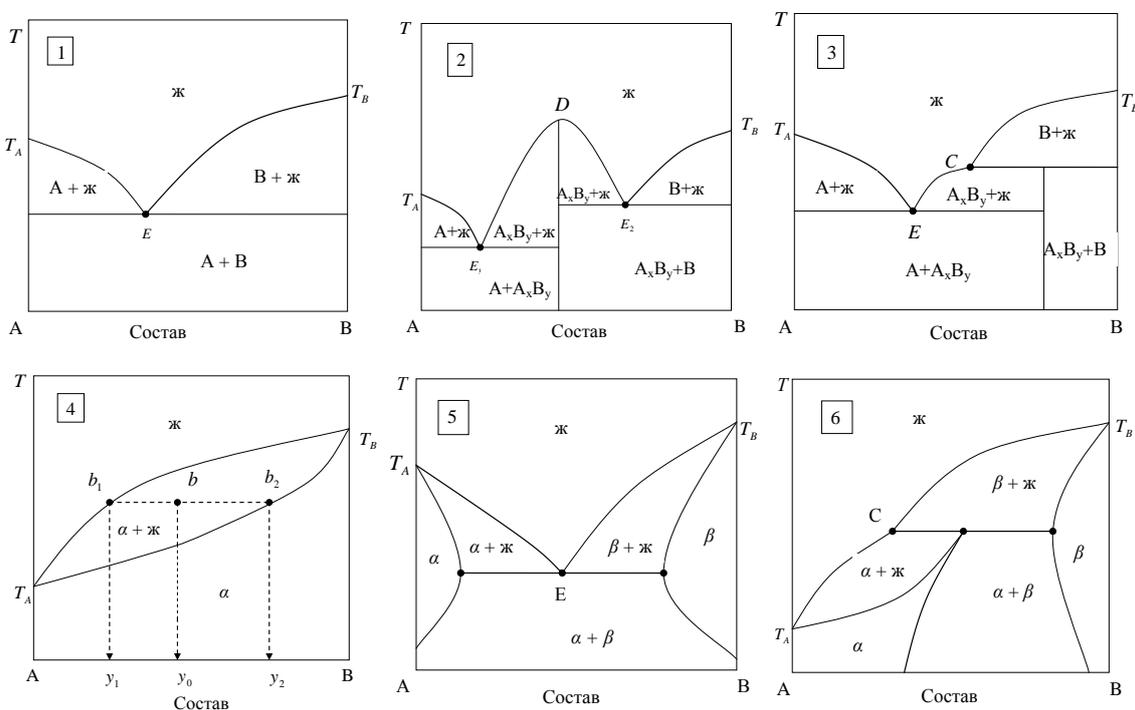


Рис. 4.3. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем:

1 - с простой эвтектикой; 2 - с образованием устойчивого химического соединения; 3 - с образованием неустойчивого химического соединения; 4 - с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии; 5, 6 - с ограниченной растворимостью в твердом состоянии эвтектического (5) и перитектического (6) типа

*Второй тип* диаграмм представляют системы, при кристаллизации которых из жидких растворов выделяются твердые растворы с неограниченной областью взаимной растворимости, так называемые *изоморфные смеси* (рис. 4.3, диаграмма 4). Изоморфные смеси образуются веществами со сходным строением кристаллических решеток. Поэтому оба вещества при любом соотношении между ними кристаллизуются сов-

местно и образуют твердый раствор. Изоморфными свойствами обладают растворы замещения. В твердых растворах замещения частицы (атомы или ионы) одного компонента замещают в узлах кристаллической решетки частицы другого компонента.

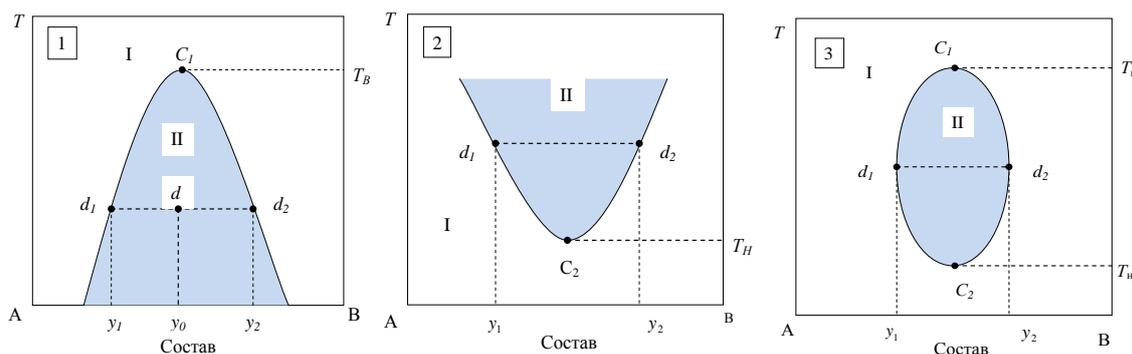
*Третий тип* диаграмм дают системы, при кристаллизации которых из жидких растворов выделяются твердые растворы внедрения, характеризующиеся определенными областями взаимной растворимости (рис. 4.3, диаграммы 5 и 6). В твердых растворах внедрения частицы (атомы, молекулы, ионы) одного компонента размещаются между узлами кристаллической решетки другого компонента. Растворы внедрения получают, например, при растворении в металлах неметаллов – бора, углерода, водорода, азота.

Соотношение между количествами твердой и жидкой фаз определяется по правилу рычага: *отношение массы двух различных фаз обратно пропорционально отрезкам, на которые фигуративная точка делит линию, соединяющую составы фаз:*

$$\frac{m_{\text{ж}}}{m_{\text{тв}}} = \frac{y_2 - y_0}{y_0 - y_1} \quad (4.10)$$

где  $y_0$  – состав системы в точке  $b$ ;  $y_1$  – состав жидкой фазы в точке  $b_1$ ;  $y_2$  – состав твердой фазы в точке  $b_2$  (рис. 4.3, диаграмма 4). Величины  $y_0, y_1, y_2$  должны быть выражены в массовых процентах.

Многие жидкости обладают ограниченной взаимной растворимостью и в некотором интервале температур и состава образуют два жидких слоя (две фазы) (рис. 4.4).



*Рис. 4.4. Диаграммы с ограниченной растворимостью в жидком состоянии:*  
 1 – с верхней критической температурой растворимости;  
 2 – с нижней критической температурой растворимости;  
 3 – с верхней и нижней критическими температурами растворимости;  
 I – один жидкий слой (одна фаза); II – два жидких слоя (две фазы)

Массы находящихся в равновесии двух жидких слоёв можно определить по правилу рычага, учитывая, что  $y_1$  – состав первого жидкого слоя;  $y_2$  – состав второго жидкого слоя. На диаграммах (рис. 4.4):  $T_B$  - верхняя критическая температура растворимости,  $T_H$  - нижняя критическая температура растворимости,  $d_1C_1d_2$  и  $d_1C_2d_2$  - кривые расслоения.

### **Другие физико-химические методы изучения гетерогенных систем**

Наряду с методом термического анализа используются: *метод микроструктуры, метод рентгеноструктурного анализа, электронография.*

*Метод микроструктуры* заключается в том, что соответствующим образом подготовленный образец рассматривается под микроскопом. Микроскопическое исследование позволяет установить число и взаимное расположение фаз, и последовательность кристаллизации в системе. Сопоставляя эти данные с данными, полученными методом термического анализа, можно проверить и дополнить заключения о характере взаимодействия компонентов системы и границах фазовых областей.

*Метод рентгеноструктурного анализа* основан на взаимодействии рентгеновского излучения с электронами вещества, в результате которого возникает дифракция рентгеновского излучения. Рентгеноструктурный анализ позволяет изучать превращения, сопровождающиеся изменением кристаллической решетки. Поэтому он особенно полезен при исследовании полиморфных превращений, образования и распада твердых растворов, а также образования химических соединений. Методами рентгеноструктурного анализа изучают металлы, сплавы, минералы, неорганические и органические соединения. Рентгеноструктурный анализ применяется для качественного и количественного фазового анализа гетерогенных систем, для исследования изменений в твердых растворах, определения типа твердого раствора и границ растворимости.

*Электронография* имеет ряд особенностей. Электронное излучение имеет малую длину пробега. В толще кристалла оно сильно поглощается. Поэтому электронография позволяет исследовать поверхностные слои кристаллов. Благодаря этой особенности электронографическим методом можно исследовать очень мелкие кристаллы, зародыши новых фаз, не доступные рентгенографии, получить сведения о положении в кристаллической решетке легких атомов (например, водорода).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Оборудование и реактивы

1. Пробирки со смесью дифениламина и нафталина (или фенола и нафталина) различного состава, закрытые пробками. В отверстия пробок вставлены термометры со шкалой 150–200° и проволочные мешалки.
2. Секундомер или часы с секундной стрелкой.
3. Штатив для пробирок.
4. Электрическая плитка.
5. Водяная баня.

### Методика выполнения работы

Пробирки по очереди поместить в водяную баню, нагреть её до температуры кипения. В качестве водяной бани может служить стакан с водой. После того, как содержимое пробирки расплавится и несколько перегреется до температуры ~93–95°C, пробирку со смесью осторожно вынуть из водяной бани и охлаждать на воздухе, записывая через каждые 60 секунд показания термометра. Измерения следует вести при непрерывном перемешивании охлаждаемой смеси, не вынимая мешалку из смеси. При появлении первых кристаллов (или при помутнении) перемешивание прекратить.

Охлаждение смесей нужно проводить до температуры 25–26°C.

Для чистых веществ наблюдения за температурой прекратить после температурной остановки. Для смесей наблюдение прекратить вслед за отвердеванием эвтектики. Во всех случаях рекомендуется после застывания эвтектики произвести отсчет температуры ещё 3-4 раза.

Результаты измерения температуры записать в табл. 4.1.

Таблица 4.1

#### *Результаты эксперимента*

Время от начала опыта, мин	Температура смеси в пробирке, °C			
	пробирка №1	пробирка №2	пробирка №3	пробирка №4
1				
2				
3				
...				

На основании данных табл. 4.1 построить на миллиметровой бумаге кривые охлаждения в координатах температура - время. Рекомендуется

мая цена делений: по оси абсцисс 1 мм соответствует 1 минуте, по оси ординат 1 мм соответствует 1°C. По кривым охлаждения определить температуру начала кристаллизации и температуру кристаллизации эвтектики. Эти результаты вместе с данными о составе записать в табл. 4.2.

На основании данных табл. 4.2 построить диаграмму плавкости системы дифениламин – нафталин (или фенол – нафталин) в координатах температура – состав смеси.

Таблица 4.2

*Зависимость температуры кристаллизации от состава смеси*

№ смеси или пробирки	Состав смеси дифениламин - нафталин, % (мас.)	Температура начала кристаллизации, °С	Температура кристаллизации эвтектики, °С
1	100 – 0		
2	90 – 10		
...	... – ...		
11	0 – 100		

Точки, соответствующие температурам начала кристаллизации, аппроксимировать с помощью плавных кривых ликвидуса. Через точки температур конца кристаллизации (совпадающие с температурами кристаллизации эвтектики) провести линию солидуса. Проанализировать полученную диаграмму плавкости. Определить тип диаграммы, состав эвтектики и температуру кристаллизации эвтектики, смысл полей, линий и точек на диаграмме. Применить правило фаз Гиббса (4.4), правило рычага (4.10) и определить относительное количество жидкой и твердой фазы в заданной преподавателем точке.

### **Построение диаграммы плавкости расчетным методом**

Приняв, что изучаемая система дифениламин - нафталин является идеальной, рассчитать температуру кристаллизации обоих компонентов с помощью уравнения Шредера (4.8). Теплоту плавления чистых компонентов взять из табл. 4.5.

Пересчет концентрации из массовых процентов в мольные процен-

ты выполнить по формуле:

$$x_i = \frac{\frac{y_i}{M_i}}{\sum_{i=1}^2 \frac{y_i}{M_i}} \cdot 100\% \quad (4.11)$$

где  $y_i$  - массовый процент  $i$ -го компонента,  $M_i$  - молярная масса  $i$ -го компонента.

Таблица 4.3

*Результаты расчета по уравнению Шредера  
для смеси дифениламина и нафталина*

Состав смеси дифенил- амин - нафта- лин	Содержание в смеси дифениламина	Содержание в смеси нафталина	Температура начала кристаллизации дифениламина		Температура начала кристаллиза- ции нафталина	
			К	°С	К	°С
100 – 0	% (мол.)	% (мол.)				
90 – 10						
... – ...						
0 – 100						

Построить диаграмму в координатах температура – состав, определить точку пересечения температуры кристаллизации дифениламина и температуры кристаллизации нафталина (эвтектическую точку). Сравнить результаты эксперимента (табл. 4.2) с результатами расчета по уравнению Шредера (табл. 4.3), определить относительную погрешность и представить результаты сравнения в табл. 4.4.

Таблица 4.4

*Сравнение экспериментальных и расчетных данных*

Состав смеси дифениламин - нафталин, % (мас.)	Температура начала кристаллизации, °С		Погрешность, %
	Эксперимент	Расчет	
100 – 0			
90 – 10			
... – ...			
0 – 100			

Таблица 4.5

*Физико-химические свойства веществ*

№ п/п	Вещество	Молекулярная масса, г/моль	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Теплота плавления, кДж/моль
1	Фенол $C_6H_6O$ (т)	94,11	40,8	181,84	11,60
2	Дифениламин $C_{12}H_{11}N$ (т)	169,23	54,5	302,0	17,86
3	Нафталин $C_{10}H_8$ (т)	128,17	80,28	217,96	18,800

## Вопросы для контроля и самоконтроля

1. Что называется фазой?
2. Что называется компонентом?
3. Какие системы называются гомогенными, а какие гетерогенными?
4. Сформулируйте правило фаз Гиббса.
5. Что означает каждая величина, входящая в правило фаз Гиббса?
6. На каких принципах основан термический анализ?
7. Можно ли предвидеть характер кривых охлаждения?
8. Чем отличаются кривые охлаждения смесей от кривых охлаждения чистых веществ и чем вызваны эти отличия?
9. Какие твердые фазы могут образовываться при кристаллизации расплава?
10. Что такое эвтектический раствор, линия ликвидуса и линия солидуса?
11. От чего зависит продолжительность эвтектической остановки?
12. Сформулируйте правило рычага.
13. Запишите правило фаз Гиббса для исследуемой системы.
14. Почему термометр должен быть погружен в раствор, но не касаться стенок и дна пробирки?
15. Почему нельзя ускорить охлаждение, поместив пробирку с расплавом в холодную воду, а необходимо вести охлаждение на воздухе, что гораздо медленнее?
16. Что можно определить по диаграмме состояния системы? Укажите тип полученной диаграммы плавкости. Объясните процессы, протекающие на отдельных участках кривых охлаждения.
17. В чём заключается простота и доступность термического анализа?
18. Какие методы исследования, кроме термического анализа, используются для изучения фазовых превращений в гетерогенных системах?

## Лабораторная работа №5

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ВЕЩЕСТВА МЕТОДОМ КРИОСКОПИИ

*Истинным раствором* называется однофазная гомогенная система переменного состава, образованная двумя или более компонентами. Состав раствора можно изменять непрерывно в определенных пределах.

Тот компонент, количество которого больше, называется *растворителем*. Остальные компоненты, которые содержатся в растворе в меньшем количестве, называются *растворенными веществами*. Если агрегатные состояния веществ до образования раствора различны, то *растворителем* считают то вещество, которое при данных условиях является *жидкостью*. В дальнейшем будем рассматривать двухкомпонентные (бинарные) растворы.

*Основным вопросом термодинамической теории растворов* является установление зависимости равновесных свойств растворов от его состава и свойств отдельных компонентов.

#### Цели работы

1. Экспериментально измерить температуру замерзания раствора и чистого растворителя.
2. Рассчитать молекулярный вес растворенного вещества по понижению температуры замерзания раствора.

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

#### Понижение давления пара растворителя над раствором

При равновесии между жидкостью и паром количество испаряющихся молекул в единицу времени равно числу конденсирующихся молекул. Если растворить в жидкости небольшое количество какого-либо вещества, то концентрация молекул растворителя в полученном растворе понизится, в соответствии с этим понизится и количество испаряющихся молекул, то есть давление насыщенного пара растворителя.

На рис. 5.1 приведена зависимость давления пара растворителя над раствором и температуры кипения и замерзания от концентрации растворенного вещества.

Кривая OA выражает зависимость давления насыщенного пара над чистым растворителем от температуры, кривые O'A' и O''A'' - зависимость давления пара растворителя над растворами нелетучего вещества

различной концентрации. Чем выше концентрация растворенного вещества, тем ниже давление пара растворителя над раствором при каждой температуре и ниже расположена соответствующая кривая.

*Температурой кипения раствора* называется температура, при которой жидкий раствор с данной концентрацией растворенного вещества при равновесии образует пар, давление которого равно внешнему давлению.

Поэтому, чтобы найти нормальную температуру кипения раствора, надо провести изобару, отвечающую нормальному атмосферному давлению (0,1013 МПа). Точки (А, А', А'') пересечения её с кривыми ОА, О'А' и О''А'' соответствуют температурам кипения растворителя  $T_{к,1}^0$  и растворов различной концентрации  $T_k'$  и  $T_k''$ .

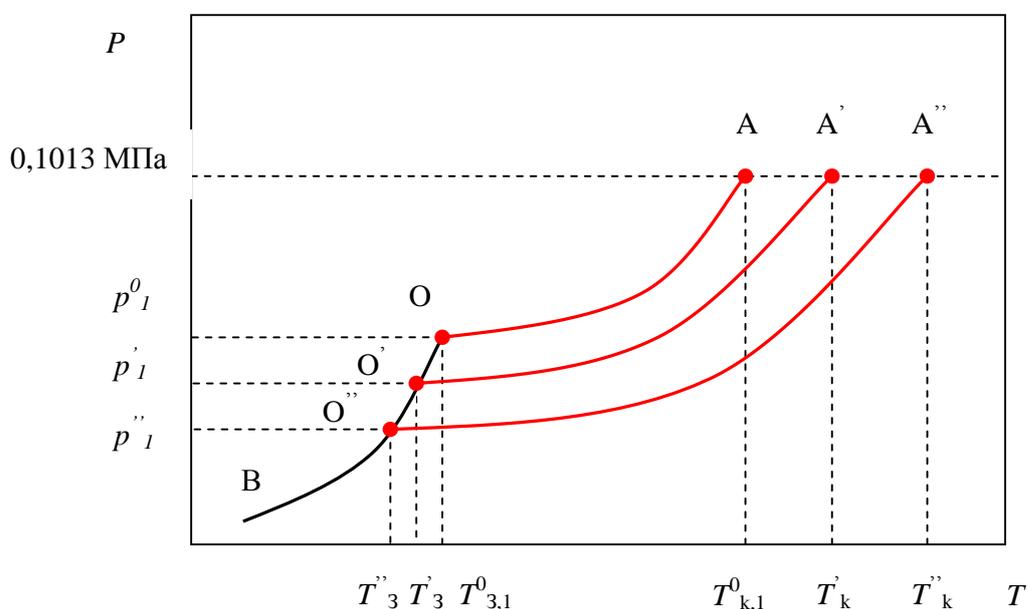


Рис. 5.1. Зависимость давления пара растворителя над раствором и температуры кипения и замерзания раствора от концентрации растворенного вещества:  
 ОА — чистый растворитель; О'А' — разбавленный раствор;  
 О''А'' — более концентрированный раствор.

Из рис. 5.1 видно, что раствор кипит при более высокой температуре, чем чистый растворитель. Причем повышение температуры кипения тем больше, чем ниже расположена соответствующая кривая, то есть чем больше молярная концентрация растворенного вещества.

*Повышение температуры кипения* - это разница между температурами кипения раствора данной концентрации и чистого растворителя.

$$\Delta T_K = T_K - T_{K,1}^0 \quad (5.1)$$

Кривая ОА, характеризующая равновесие жидкости (растворителя) с её насыщенным паром, начинается в точке замерзания жидкости (т.О). Ниже этой температуры жидкость не существует, и пар находится в равновесии с твердой фазой. Кривая ОВ показывает зависимость давления насыщенного пара над твердой фазой от температуры. Эта кривая идет всегда круче, чем кривая ОА равновесия жидкость–пар.

Точка замерзания жидкости характеризуется равновесным сосуществованием жидкой, кристаллической и газовой фазы. Следовательно, в этой точке должны быть равны давления насыщенного пара над жидкой и кристаллической фазами, то есть точка замерзания должна лежать на пересечении кривых ОА и ОВ.

*Температурой замерзания (кристаллизации) раствора* называется температура, при которой из жидкого раствора с данной концентрацией растворенного вещества при условии равновесия начинают появляться кристаллы твердой фазы.

Если растворенное вещество и растворитель не образуют твердого раствора, то температура замерзания раствора ниже температуры замерзания чистого растворителя. При замерзании разбавленного раствора из него выкристаллизовывается чистый растворитель.

*Понижение температуры замерзания* - это разница между температурами замерзания чистого растворителя и раствора данной концентрации:

$$\Delta T_3 = T_{3,1}^{\circ} - T_3 \quad (5.2)$$

По мере выделения из раствора кристаллов растворителя концентрация растворенного вещества в растворе повышается, давление пара над раствором понижается (в соответствии с законом Рауля), и в связи с этим температура замерзания раствора все более и более понижается (рис. 5.1.).

**Закон Рауля.** *При постоянной температуре относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества*

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = x_2 \quad (5.3)$$

Если продолжать охлаждение, то концентрация раствора и температура могут достигнуть эвтектической точки, в которой происходит одновременная кристаллизация растворителя и растворенного вещества.

## Понижение температуры замерзания раствора

Количественную зависимость между понижением температуры замерзания и концентрацией растворенного вещества можно вывести следующим образом.

При температуре замерзания растворитель в растворе находится в равновесии с чистым твердым растворителем. Это равновесие характеризуется равенством химического потенциала  $\mu_1$  растворителя в растворе и химического потенциала  $\mu_1^0$  чистого твердого растворителя. При этом химический потенциал растворителя в растворе при постоянном давлении зависит от температуры замерзания и состава раствора, а химический потенциал твердого растворителя - от температуры замерзания:

$$\mu_1(x_1, T_3) = \mu_1^0(T_3) \quad (5.4)$$

Возьмем полный дифференциал от обеих частей равенства (5.4):

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{T,p} dx_1 + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T_3}\right)_{x_1,p} dT_3 = \left(\frac{\partial \mu_1^0}{\partial T_3}\right)_p dT_3 \quad (5.5)$$

Из химической термодинамики известно соотношение между характеристической функцией и термодинамическими свойствами системы:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (5.6)$$

Учитывая, что  $\mu_i = \bar{G}_i$ , можно по аналогии с выражением (5.6) написать соотношение между парциальными молярными величинами растворителя:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T_3}\right)_p = -\bar{S}_1 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \mu_1^0}{\partial T_3}\right)_p = -S_1^0 \quad (5.7)$$

где  $\bar{S}_1$  - парциальная молярная энтропия растворителя в растворе данного состава;  $S_1^0$  - энтропия одного моля чистого растворителя.

Подставим соотношения (5.7) в уравнение (5.5):

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{T,p} dx_1 - \bar{S}_1 dT_3 = -S_1^0 dT_3 \quad (5.8)$$

Преобразуем уравнение (5.8), учитывая, что  $\Delta \bar{S}_1 = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{раств,1}}}{T_3}$ :

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{T,p} dx_1 = (\bar{S}_1 - S_1^0) dT_3 = \Delta \bar{S}_1 dT_3 = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{раст},1}}{T_3} dT_3 \quad (5.9)$$

где  $\Delta \bar{S}_1 = \bar{S}_1 - S_1^0$  - изменение парциальной молярной энтропии растворителя при образовании раствора;  $\Delta \bar{H}_{\text{раст},1}$  - изменение парциальной молярной энтальпии растворителя при образовании раствора из твердого растворителя или дифференциальная теплота растворения твердого растворителя в растворе данного состава при температуре замерзания.

Преобразуем уравнение (5.9) и получим зависимость температуры замерзания раствора от его состава:

$$\frac{dT_3}{dx_1} = \frac{T_3 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)}{\Delta \bar{H}_{\text{раст},1}} \quad (5.10)$$

Полученное уравнение (5.10) позволяет установить зависимость температуры замерзания от состава и свойств чистых компонентов раствора для разных типов растворов (идеальных, предельно разбавленных, неидеальных).

#### **Идеальные растворы.**

Для идеального раствора химические потенциалы растворителя и растворенного вещества определяются следующим образом:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln x_1 \quad (5.11)$$

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln x_2 \quad (5.12)$$

где  $\mu_1^0$  и  $\mu_2^0$  - химические потенциалы чистого растворителя и чистого растворенного вещества (первое стандартное состояние) соответственно.

После дифференцирования уравнений (5.11) и (5.12) получаем:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{p,T} = \frac{RT}{x_1} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right)_{p,T} = \frac{RT}{x_2} \quad (5.13)$$

Если компонент - жидкое вещество, то его дифференциальная теплота растворения в идеальном растворе равна нулю.

Если компонент - твердое вещество, то его теплота растворения будет равна его теплоте плавления, так как по закону Гесса растворение твердого вещества в растворе можно представить процессом, состоящим из двух стадий: плавление твердого тела и растворения полученного жидкого вещества в идеальном растворе:

$$\Delta \bar{H}_{\text{раст},1} = \Delta H_{\text{пл},1}^0 + \Delta \bar{H}_{\text{см}}$$

Учитывая, что  $\overline{\Delta H}_{см} = 0$ , получаем  $\overline{\Delta H}_{раст,1} = \Delta H_{пл,1}^0$  (5.14)

При растворении газообразного вещества в идеальном растворе теплота растворения равна его теплоте конденсации или его теплоте испарения с обратным знаком:  $\overline{\Delta H}_{раст,1} = \Delta H_{конд,1}^0 = -\Delta H_{исп,1}^0$  или  $\overline{\Delta H}_{раст,2} = \Delta H_{конд,2}^0 = -\Delta H_{исп,2}^0$ .

Подставляем в выражение (5.10) величины из (5.13) и (5.14), получаем для идеального раствора:

$$\frac{dT_3}{dx_1} = \frac{RT_3^2}{x_1 \Delta H_{пл,1}^0} \quad (5.15)$$

или 
$$\frac{dT_3}{\ln x_1} = \frac{RT_3^2}{\Delta H_{пл,1}^0} \quad (5.16)$$

Правая часть выражения (5.16) величина положительная, поэтому и левая часть уравнения также является положительной  $\frac{dT_3}{\ln x_1} > 0$ . Следовательно, с уменьшением мольной доли растворителя  $x_1$ , температура замерзания раствора понижается.

Разделим переменные в уравнении (5.16):

$$\frac{dT_3}{T_3^2} = \frac{R}{\Delta H_{пл,1}^0} \cdot d \ln x_1 \quad (5.17)$$

После интегрирования уравнения (5.17) в пределах от 1 до  $x_1$  и от  $T_{3,1}^0$  до  $T_3$  получаем зависимость понижения температуры замерзания идеального раствора от его состава (считая  $\Delta H_{пл,1}^0 = const$ ):

$$\Delta T_3 = -\frac{R \cdot T_{3,1}^0 \cdot T_3}{\Delta H_{пл,1}^0} \cdot \ln x_1 \quad (5.18)$$

и зависимость температуры замерзания идеального раствора от его состава:

$$T_3 = \frac{T_{3,1}^0 \cdot \Delta H_{пл,1}^0}{\Delta H_{пл,1}^0 - R \cdot T_{3,1}^0 \cdot \ln x_1} \quad (5.19)$$

Уравнения (5.18) и (5.19) справедливы для идеальных растворов, если в твердую фазу выделяется чистый растворитель.

### **Предельно разбавленные растворы.**

В предельно разбавленных растворах уравнения (5.18) и (5.19) справедливы для растворителя, который подчиняется законам идеаль-

ных растворов. Учитывая сильное разбавление растворов, в уравнение (5.18) можно внести ряд упрощений.

1) приближенно можно считать, что  $T_3 \approx T_{3,1}^0$  и тогда  $T_3 \cdot T_{3,1}^0 \approx (T_{3,1}^0)^2$ ;

2) если величина  $x_2$  очень мала, то выполняется равенство  $\ln x_1 = \ln(1 - x_2) = -x_2$ . С учетом этих допущений уравнение (5.18) преобразуется к виду:

$$\Delta T_3 = \frac{R \cdot (T_{3,1}^0)^2}{\Delta H_{пл,1}^0} \cdot x_2 \quad (5.20)$$

3) при малых значениях мольной доли растворенного вещества  $x_2$  обычно используют моляльную концентрацию раствора  $m$ , при этом  $x_2 = \frac{m \cdot M_1}{1000}$ , где  $M_1$  - молекулярная масса растворителя.

Подставляем в уравнение (5.20) выражение для  $x_2$  и получаем зависимость понижения температуры замерзания предельно разбавленного раствора от его состава:

$$\Delta T_3 = \frac{R \cdot (T_{3,1}^0)^2 \cdot M_1}{\Delta H_{пл,1}^0 \cdot 1000} \cdot m \quad (5.21)$$

Представим уравнение (5.21) в виде:

$$\Delta T_3 = K_3 \cdot m \quad (5.22)$$

где  $K_3$  - криоскопическая постоянная, равная

$$K_3 = \frac{R \cdot T_{3,1}^2 \cdot M_1}{\Delta H_{пл,1}^0 \cdot 1000} \quad (5.23)$$

*Криоскопическая постоянная численно равна понижению температуры замерзания 1 М раствора.*

В выражение (5.23) входят свойства только чистого растворителя. Это означает, что криоскопическая постоянная зависит от природы растворителя и не зависит от природы растворенного вещества. Например, для воды  $K_3 = 1,86$ , а для бензола  $K_3 = 5,12$ .

Из уравнения (5.22) следует, что понижение температуры замерзания  $\Delta T_3$  в предельно разбавленных растворах пропорционально концентрации растворенного вещества и не зависит от его природы.

Если растворенное вещество распадается в растворе на ионы, то число частиц в растворе увеличивается. Поэтому понижение температуры замерзания в растворе электролита больше, чем в растворе неэлек-

тролита с той же моляльной концентрацией и определяется для предельно разбавленного раствора по формуле:

$$\Delta T_3 = i \cdot K_3 \cdot m \quad (5.24)$$

где  $i$  - изотонический коэффициент Вант-Гоффа, который показывает, во сколько раз увеличилось число частиц в растворе вследствие диссоциации:

$$i = 1 + \alpha(v - 1) \quad (5.25)$$

$\alpha$  - степень диссоциации, то есть доля распавшегося вещества,  $v$  - число ионов, образующихся при диссоциации из одной молекулы вещества.

По понижению температуры замерзания можно судить о степени диссоциации растворенного слабого электролита, если эта величина не слишком мала (не менее 0,1).

Измерив  $\Delta T_3$  и зная моляльную концентрацию растворённого вещества  $m$ , можно вычислить коэффициент Вант-Гоффа:

$$i = \frac{\Delta T_3}{K_3 m} \quad (5.26)$$

а затем и степень диссоциации: 
$$\alpha = \frac{i - 1}{v - 1} \quad (5.27)$$

### Неидеальные растворы.

Все растворы, которые не подчиняются термодинамическим закономерностям идеальных и предельно разбавленных растворов, объединяются под общим названием - *неидеальные растворы*.

Химические потенциалы компонентов неидеального раствора связаны с их активностями соотношениями:

$$\mu_1 = \mu_1^{(o)} + RT \ln a_1 \quad (5.28)$$

$$\mu_2 = \mu_2^{(o)} + RT \ln a_2 \quad (5.29)$$

где  $\mu_1^{(o)}$  и  $\mu_2^{(o)}$  - стандартные химические потенциалы компонентов во втором стандартном состоянии.

После дифференцирования уравнения (5.28) получаем:

$$\left( \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{p,T} = RT \frac{d \ln a_1}{d x_1} \quad (5.30)$$

Подставим (5.30) в выражение (5.10) и преобразуем:

$$\frac{dT_3}{d x_1} = \frac{T_3 RT_3}{\Delta \overline{H}_{расм,1}} \cdot \frac{d \ln a_1}{d x_1} \quad \text{или} \quad dT_3 = \frac{RT_3^2}{\Delta \overline{H}_{расм,1}} \cdot d \ln a_1 \quad (5.31)$$

В результате получаем в дифференциальной форме уравнение зависимости температуры замерзания неидеального раствора от активности растворителя:

$$\frac{dT_3}{d \ln a_1} = \frac{RT_3^2}{\Delta \bar{H}_{\text{расм},1}} \quad (5.32)$$

Для интегрирования уравнения (5.32) необходимо знать экспериментальную зависимость активности растворителя и дифференциальной теплоты растворения от состава раствора  $x_1$ .

### **Определение молекулярной массы растворенного вещества по понижению температуры замерзания предельно разбавленного раствора**

Из уравнения (5.22) можно определить молекулярную массу растворенного вещества по экспериментальным данным, если моляльную концентрацию раствора выразить через массу растворителя  $g_1$  и растворенного вещества  $g_2$ :

$$m = \frac{g_2 \cdot 1000}{g_1 \cdot M_2} \quad (5.33)$$

Зная величину криоскопической постоянной  $K_3$  растворителя и измерив экспериментально  $\Delta T_3$ , получим выражение для расчета молекулярной массы растворенного вещества:

$$M_2 = \frac{K_3 \cdot g_2 \cdot 1000}{g_1 \cdot \Delta T_3} \quad (5.34)$$

где  $M_2$  - молекулярная масса растворенного вещества.

Концентрацию растворенного вещества обычно выражают в молях на 1000 г растворителя (моляльность). Преимущество такого способа выражения концентрации по сравнению с объемной концентрацией, принятой в аналитической химии (в молях на литр), состоит в том, что весовая концентрация не изменяется с температурой.

## **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

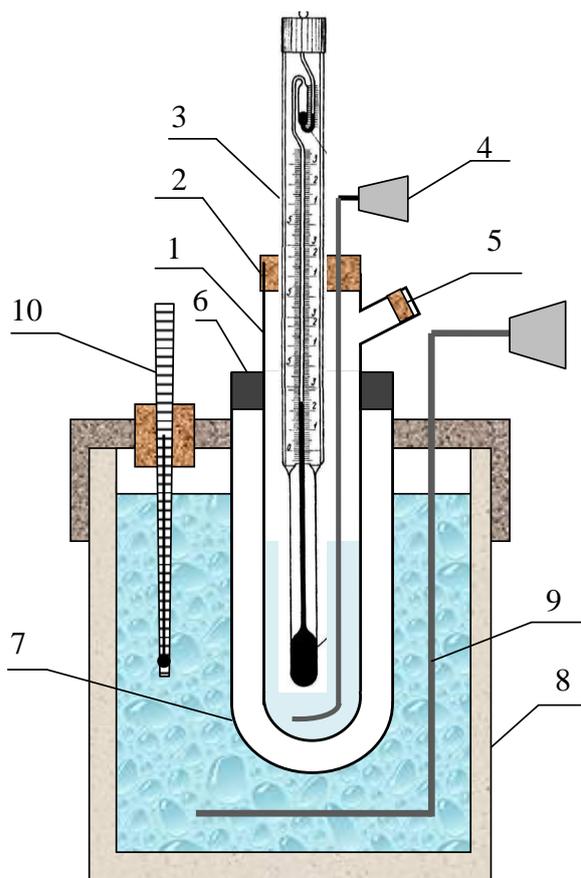
### **Описание лабораторной установки**

Для выполнения работы требуются следующее оборудование и реактивы:

1. Криоскоп.
2. Термометр Бекмана.

3. Обычный ртутный термометр.
4. Навеска растворенного вещества № \_\_\_\_, масса \_\_\_\_ г.
5. Соль для приготовления охлаждающей смеси (например, KCl или  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).
6. Снег или лёд.
7. Дистиллированная вода.

Криоскопические исследования проводят на лабораторной установке (рис. 5.2), которая состоит из широкой стеклянной пробирки 1 для



растворителя, имеющей в верхней части отросток 5 для внесения растворяемого вещества. Пробирку закрывают пробкой 2, в которую вставлен термометр Бекмана 3 и латунная мешалка 4. При помощи резиновой прокладки 6 пробирку помещают в воздушную стеклянную рубашку 7, которую погружают в криоскоп 8. Криоскоп представляет собой толстостенный стакан или металлическую баню, наполненную охлаждающей смесью (лед или снег + соль), внутри которой установлена мешалка 9 и термометр 10.

Рис. 5.2. Схема лабораторной установки

### Методика выполнения работы

*Криоскопический метод применим к сильно разбавленным растворам бинарных неизоморфных систем.* При затвердевании такого раствора сначала выпадают кристаллы чистого растворителя, и раствор становится более концентрированным, а температура кристаллизации более низкой. Поэтому при определении температуры затвердевания раствора следует измерять температуру начала кристаллизации. Иногда

жидкость переохлаждается, и кристаллизация начинается при более низкой температуре, что приводит к ошибке в измерении величины  $\Delta T_3$ . Для более точного определения истинной температуры начала кристаллизации нельзя допускать сильного переохлаждения раствора.

Предварительно многократно определяют температуру замерзания чистого растворителя, затем после внесения определенного количества растворенного вещества в данный растворитель – температуру замерзания полученного раствора. Процесс кристаллизации чистого растворителя начинается с появления первого кристалла и заканчивается полным затвердеванием всей жидкости при постоянном давлении и температуре.

Перед работой термометр Бекмана должен быть настроен таким образом, чтобы при температурах эксперимента уровень ртути в капилляре находился в пределах шкалы термометра. При криоскопических измерениях наивысшей измеряемой температурой является температура замерзания растворителя. Поэтому количество ртути в нижнем резервуаре термометра должно быть таким, чтобы при этой температуре уровень ртути в капилляре достиг верхней части шкалы, примерно между  $4-5^\circ$ . При работе с водными растворами положение мениска ртути в этой зоне должно отвечать  $0^\circ$ .

Для установления нулевой точки помещают термометр в толченый лед и наблюдают уровень ртути в капилляре.

Взвешивается  $0,1-0,2$  г вещества с неизвестным молекулярным весом на аналитических весах с точностью до  $0,0005$  г.

Количество растворителя (обычно около 20 мл), которое точно отмеряют из бюретки или взвешивают на аналитических весах, должно покрыть весь основной резервуар термометра Бекмана. Пробирку с растворителем помещают в воздушную рубашку, которую затем погружают в приготовленную охлаждающую смесь и дают растворителю охладиться. В это время настраивают термометр, используя рекомендации, изложенные в разделе «Установка термометра Бекмана для криоскопии».

**Определение температуры замерзания растворителя.** Подготовленный термометр Бекмана необходимо вставить в установку (в пробирку с чистым растворителем) и начать наблюдать за температурой. Для равномерного охлаждения жидкость медленно помешивают вставленной в пробирку мешалкой. Помешивание прекратить, когда температура на  $0,5^\circ$  станет выше ожидаемой температуры кристаллизации. После этого следует внимательно следить за понижением температуры. Без помешивания жидкость легко переохлаждается, о чем свидетельствуют показания термометра. Для чистого растворителя переохлажде-

ние допустимо на  $0,5-1^\circ$ . Возобновление перемешивания переохлажденной жидкости вызывает кристаллизацию. При кристаллизации выделяется теплота, и температура начинает заметно повышаться. Не прекращая равномерного перемешивания, необходимо следить за температурой подъема (из переохлажденного состояния), которая и будет истинной температурой кристаллизации данной жидкости.

После этого пробирку вынуть из воздушной рубашки и, подогревая её рукой, растворить образовавшиеся кристаллы. Затем пробирку вновь необходимо опустить в стеклянную рубашку, оставленную в охлаждающей смеси, и повторить переохлаждение с последующей кристаллизацией. Опыт следует повторить несколько раз, пока последние два определения температуры кристаллизации будут отличаться не более чем на  $0,01^\circ$ . Все измеренные значения температуры замерзания чистого растворителя поместить в табл. 5.1.

**Определение температуры замерзания раствора.** Закончив измерение температуры кристаллизации чистого растворителя, приподнять пробку и всыпать навеску исследуемого вещества в охлаждённый растворитель.

После этого вынуть пробирку из рубашки, подогреть рукой раствор, вызывая расплавление кристаллов растворителя и растворение в нём навески вещества. Вновь вставить пробирку в рубашку и провести процесс охлаждения, так же как и с растворителем. Надо помнить, что нельзя переохлаждать раствор более чем на  $0,2^\circ$ . Температуру кристаллизации раствора следует определять 3–4 раза. Из полученных данных сначала следует рассчитать среднюю температуру кристаллизации, а затем разность средних температур кристаллизации чистого растворителя и раствора. Молекулярную массу растворенного вещества рассчитать по уравнению (5.34).

Данные отдельных измерений и результаты их обработки записать в табл. 5.1.

Таблица 5.1

*Экспериментальные данные и результаты их обработки*

Растворитель, его навеска, г —					
Растворенное вещество, его навеска, г —					
Исследуемая система	Температура кристаллизации, градусы		Понижение температуры кристаллизации	Молекулярная масса растворенного вещества, г/моль	
	измеренная	средняя		определенная	истинная
Чистый растворитель					
Раствор					

После экспериментального определения молекулярного веса растворённого вещества, следует узнать, какое вещество было выдано. Сравнить полученное значение молекулярного веса вещества с табличным (истинным) значением, используя данные, приведенные в таблицах 5.2 и 5.3.

Сделать соответствующие выводы по работе.

*Техника безопасности в работе.*

1. При неосторожном обращении с термометром Бекмана можно легко стряхнуть капельку ртути из капилляра в запасной резервуар. Это приведет к повторению всех операций в работе.

2. Неправильные показания термометра могут быть следствием того, что термометр касался стенок пробирки или мешалки.

3. Если кристаллы вещества не будут полностью расплавлены, переохлаждения не произойдет. Надо обеспечить полное расплавление кристаллов на стенке термометра, которые могут образоваться выше уровня жидкости за счет попавших туда мелких брызг.

4. При очень устойчивом переохлаждении, когда кристаллизацию не удается вызвать помешиванием, надо внести затравку (кристалл растворителя).

5. Несовпадение результатов параллельных определений может быть вызвано неодинаковыми условиями при проведении эксперимента. Для успешного проведения опыта необходимо соблюдать одинаковые условия каждого определения истинной температуры кристаллизации. Так, охлаждение при помешивании должно прекращаться при одном и том же показании термометра; кристаллизацию начинать с одного и того же показания термометра.

### **Установка термометра Бекмана для криоскопии**

Чтобы настроить термометр, необходимо привести в соприкосновение ртуть обоих резервуаров. Для этого, подогревая рукой (а если этого недостаточно, то опустив в теплую воду), вызывают расширение ртути в нижнем резервуаре с тем, чтобы заполнить ею весь капилляр доверху. Затем быстро перевернув термометр головкой вниз, добиваются того, чтобы ртуть в запасном резервуаре подошла вплотную к верхушке капилляра, наполненного ртутью из нижнего резервуара, и слилась с ней. После этого термометр осторожно (чтобы не разорвать столбик ртути) возвращают в прежнее вертикальное положение. Нижний резервуар с ртутью тотчас погружают в заранее подготовленный стакан с *водой, температура которой должна соответствовать температуре*

замерзания чистого растворителя. Термометр не должен касаться стенок и опираться на дно. Размешивая воду палочкой и добавляя в неё небольшие кусочки льда или снег, в течение 3-5 минут поддерживают её температуру постоянной. В результате, ртуть нижнего резервуара, охлаждаясь, сжимается и, будучи слита с ртутью верхнего резервуара (через капилляр), перетягивает недостающее количество ртути из верхнего резервуара в нижний резервуар. Через 5 минут вынимают термометр из воды и, легким ударом по верхней части термометра, вызывают отрыв в верхней части столбика ртути от капилляра.

Термометр Бекмана настроен правильно, если ртуть в капилляре остановилась между делениями 2 и 4°. Если мениск ртути находится ниже 2°, то ртуть в нижнем резервуаре снова соединяют со ртутью в верхнем резервуаре и помещают термометр в смесь воды со льдом или снегом и так далее. Если мениск ртути будет находиться выше шкалы, то слегка нагревая рукой нижний резервуар, добиваются появления капельки ртути в верхней части верхнего резервуара. Эту капельку следует стряхнуть в верхний резервуар, а термометр вновь помещают в смесь воды со льдом. Все вышеперечисленные операции проделывают до тех пор, пока мениск ртути не будет находиться в интервале от 2 до 4°.

С настроенным термометром следует обращаться особенно осторожно, его нельзя класть на стол или оставлять длительное время при комнатной температуре. В нерабочие промежутки времени термометр (его нижний резервуар) должен быть погружен в охлаждающую смесь.

Таблица 5.2

*Температуры кристаллизации и криоскопические постоянные*

	Растворитель				
	H <sub>2</sub> O вода	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> нитробензол	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> бензол	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH фенол	камфора
$T_{кр}, K$	273,2	278,9	278,7	313,2	451,2
$K_{з, набл}$	1,86	6,90	5,10	7,80	49,0

Таблица 5.3

*Свойства растворяемых веществ*

№ п/п	Вещество	Формула	Молекулярная масса, г/моль
1	Мочевина	NH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	60,06
2	Глюкоза	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	180,16
3	Сахароза	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	342,30
4	Лимонная кислота	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	192,13
5	Бензойная кислота	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	122,05

## Вопросы для контроля и самоконтроля

1. Что называется истинным раствором?
2. Какой компонент раствора кристаллизуется в первую очередь при охлаждении раствора?
3. Почему при повышении концентрации раствора температура замерзания раствора понижается? Как закон Рауля связан с понижением температуры замерзания раствора?
4. Дайте формулировку закона Рауля и его математическое выражение.
5. От чего зависит изотонический коэффициент?
6. Какая кривая проходит круче: кривая плавления или кривая испарения и почему?
7. Как называется точка, в которой произойдет одновременная кристаллизация растворителя и растворенного вещества?
8. Как называется точка, в которой пересекаются кривая кристаллизации и кривая испарения?
9. С какой точностью берутся навески растворителя и растворенного вещества?
10. Какие показания термометра следует принимать за температуру замерзания?
11. Какие величины кроме молекулярного веса, можно вычислить методом криоскопии?

## Лабораторная работа №6

### ПЕРЕГОНКА БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ

*Летучим жидким веществом* называют жидкость, которая при данной температуре имеет достаточно высокое давление пара.

*Летучими смесями* называют растворы, в которых компоненты раствора являются летучими жидкостями. К летучим смесям относятся продукты переработки нефти (бензин, керосин и пр.).

Летучие смеси разделяют на компоненты при помощи *перегонки*.

Перегонка летучих смесей основана на закономерностях общего давления пара, который находится в равновесии с раствором и широко применяется для получения чистых жидкостей из их природных или технических смесей.

## Цели работы

1. Исследовать процесс перегонки бинарной (двухкомпонентной) летучей смеси.
2. Измерить температуры кипения бинарной смеси различного состава при заданном давлении.
3. Определить равновесные концентраций пара и жидкости для каждой смеси.
4. Построить диаграммы: 1) температура кипения - состав; 2) состав пара - состав жидкости.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### Концентрации растворов

*Растворы* - это однофазные гомогенные системы переменного состава образованные двумя или более компонентами.

Важнейшей характеристикой раствора является его состав. Состав раствора можно выразить через концентрации. В физической химии используются следующие способы выражения концентрации:

- 1) массовые проценты или массовая доля

$$g_i, \frac{\text{г растворенного вещества}}{100\text{г раствора}}$$

- 2) объемные проценты или объемная доля

$$y_i, \frac{\text{мл растворенного вещества}}{100 \text{ мл раствора}}$$

- 3) мольные проценты или мольная доля

$$x_i, \frac{\text{моль растворенного вещества}}{\text{моль раствора}}$$

- 4) молярная концентрация  $c_i, \frac{\text{моль растворенного вещества}}{1000\text{мл раствора}}$

- 5) моляльная концентрация  $m_i, \frac{\text{моль растворенного вещества}}{1000\text{г растворителя}}$  ;

- 6) моль-эквивалентная концентрация

$$c_{\text{Эi}}, \frac{\text{моль-экв растворенного вещества}}{1000\text{мл раствора}} .$$

Взаимный пересчет концентраций из одного способа выражения концентраций на другой способ можно осуществить с помощью составления следующей пропорции:

$$\begin{array}{ccc} \text{А} & \text{————} & \text{Б} \\ \text{В} & \text{————} & \text{Г} \end{array}$$

в которой:

А - искомый (неизвестный) способ выражения концентрации или количество растворенного вещества;

Б - количество раствора или растворителя в соответствии с искомым способом выражения концентрации;

В - исходный (известный) способ выражения концентрации, причем его размерность согласуют с искомым способом выражения концентрации;

Г - количество раствора или растворителя для исходного (известного) способа выражения концентрации в той же размерности, что и для искомого способа.

Например: известны объемные проценты компонентов 1 и 2, соответственно  $y_1$  и  $y_2$ , а также плотности компонентов в жидком состоянии  $d_1$  и  $d_2$ . Вывести уравнение для расчета мольной доли компонента 2, то есть  $x_2$ . Индекс 1 относится к растворителю, а индекс 2 - к растворённому веществу.

Для вывода уравнения составляем следующую пропорцию:

$$\begin{array}{l} x_2, \text{ моль растворенного вещества} \text{ --- } 1 \text{ моль раствора} \\ y_2, \text{ мл растворенного вещества} \text{ --- } 100 \text{ мл раствора} \end{array}$$

Учитывая, что  $y_1 + y_2 = 100$  мл, преобразуем пропорцию к виду:

$$\begin{array}{l} x_2, \text{ моль растворенного вещества} \text{ - } 1 \text{ моль раствора} \\ \frac{y_2 \cdot d_2}{M_2} \text{ моль растворенного вещества} \text{ - } \left( \frac{y_1 \cdot d_1}{M_1} + \frac{y_2 \cdot d_2}{M_2} \right) \text{ моль раствора} \end{array}$$

В результате решения составленной пропорции получаем уравнение для расчета мольной доли компонента 2:

$$x_2 = \frac{1}{1 + \frac{y_1 d_1 M_2}{y_2 d_2 M_1}} \quad (6.1)$$

### Термодинамические свойства растворов

Растворы могут существовать в трех агрегатных состояниях: газообразном (смесь газов), твердом (твердые растворы) и жидком.

В жидких растворах различают растворитель и растворенное вещество.

*Растворителем* называют жидкий компонент раствора, который имеется в избытке по сравнению с другими компонентами. Компоненты, которые находятся в растворе в меньшем количестве, называются *растворенными веществами*. Растворяемые вещества могут быть в твердом, жидком и газообразном состоянии.

Между молекулами (атомами, ионами) в жидкости и растворе действуют физические (ван-дер-ваальсовы) и химические силы. Под действием химических сил в растворах образуются соединения разной прочности.

Растворение сопровождается сжатием, которое рассматривается как уплотнение растворителя вокруг ионов и образование около каждого иона слоя тесно связанных с ионом молекул растворителя. Взаимодействие между молекулами растворителя и растворяющегося вещества называется *сольватацией*. Если растворителем служит вода, то сольватацию называют *гидратацией*. Совокупность молекул растворителя, окружающих ион, представляет собой *сольватную оболочку*.

*Основным вопросом термодинамической теории растворов* является установление зависимости равновесных свойств раствора от его состава и свойств его компонентов. Чтобы установить эту зависимость, пользуются *парциальными молярными величинами*.

Рассмотрим любое *экстенсивное* (зависящее от массы вещества) термодинамическое свойство  $X_{\text{общ}}$  раствора.

К экстенсивным термодинамическим свойствам относятся энергия Гиббса  $G_{\text{общ}}$ , энтальпия  $H_{\text{общ}}$ , энтропия  $S_{\text{общ}}$ , объем  $V_{\text{общ}}$ , теплоемкость  $C_{p,\text{общ}}$  и др.

Для двухкомпонентного раствора, состоящего из растворителя и растворенного вещества, его экстенсивное свойство  $X_{\text{общ}}$  зависит от числа молей  $n_1$  растворителя, числа молей  $n_2$  растворенного вещества, давления  $p$  и температуры  $T$ :

$$X_{\text{общ}} = f(p, T, n_1, n_2)$$

Учитывая, что экстенсивное свойство раствора  $X_{\text{общ}}$  является функцией состояния, возьмем полный дифференциал от этого выражения при постоянных  $p$  и  $T$ :

$$dX_{\text{общ}} = \left( \frac{\partial X_{\text{общ}}}{\partial n_1} \right)_{p,T,n_2} dn_1 + \left( \frac{\partial X_{\text{общ}}}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1} dn_2 \quad (6.2)$$

Обозначим 
$$\bar{X}_i = \left( \frac{\partial X_{\text{общ}}}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j} \quad (6.3)$$

$$\text{Тогда} \quad dX_{\text{общ}} = \overline{X}_1 dn_1 + \overline{X}_2 dn_2 \quad (6.4)$$

где  $\overline{X}_i$  - парциальная молярная величина или свойство  $i$ -го компонента в растворе.

*Парциальной молярной величиной  $i$ -го компонента раствора называется изменение данного экстенсивного свойства раствора при добавлении одного моля  $i$ -го компонента к большому количеству раствора при постоянном давлении и температуре.* Большое количество раствора указывается для того, чтобы добавление одного моля  $i$ -го компонента практически не изменяет состав раствора.

Для чистого вещества парциальная молярная величина равна свойству чистого вещества:

$$\overline{X}_i = X_i^0 \quad (6.5)$$

Среди парциальных молярных величин наибольшее значение имеет парциальная молярная энергия Гиббса  $\overline{G}_i$ , которая тождественна химическому потенциалу:

$$\mu_i \equiv \overline{G}_i \quad (6.6)$$

Практическое значение парциальных молярных величин состоит в том, что между ними сохраняются по форме те же термодинамические соотношения, что и между обычными термодинамическими величинами. Учитывая выражение (6.6) можно написать, что:

$$\mu_i = \overline{H}_i - T\overline{S}_i \quad (6.7)$$

где  $\mu_i$  - химический потенциал  $i$ -го компонента;  $\overline{H}_i$  - парциальная молярная энтальпия  $i$ -го компонента;  $\overline{S}_i$  - парциальная молярная энтропия  $i$ -го компонента.

Для вывода соотношений между парциальными молярными величинами компонентов раствора проинтегрируем уравнение (6.4) при постоянстве состава раствора, то есть оба компонента добавляются к раствору небольшими порциями и в таком соотношении, чтобы состав раствора не менялся. Тогда парциальные молярные величины будут оставаться постоянными:

$$X_{\text{общ}} = \overline{X}_1 n_1 + \overline{X}_2 n_2 \quad (6.8)$$

Постоянная интегрирования в уравнении (6.8) равна нулю, так как при  $n_1 = 0$  и  $n_2 = 0$  свойство раствора  $X_{\text{общ}}$  тоже равно нулю.

Затем продифференцируем уравнение (6.8) полагая, что  $n_1, n_2, \overline{X}_1, \overline{X}_2$  - переменные величины:

$$dX_{\text{общ}} = \overline{X}_1 dn_1 + \overline{X}_2 dn_2 + n_1 d\overline{X}_1 + n_2 d\overline{X}_2 \quad (6.9)$$

Из сравнения выражений (6.9) и (6.4) получаем:

$$n_1 d\overline{X}_1 + n_2 d\overline{X}_2 = 0 \quad (6.10)$$

Разделим обе части уравнений (6.8) и (6.10) на  $n_1 + n_2$ . Учитывая, что  $x_1$  и  $x_2$  - мольные доли растворителя и растворенного вещества, соответственно:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad \text{и} \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (6.11)$$

получаем:

$$X = x_1 \overline{X}_1 + x_2 \overline{X}_2 \quad (6.12)$$

$$x_1 d\overline{X}_1 + x_2 d\overline{X}_2 = 0 \quad (6.13)$$

где  $X = \frac{X_{\text{общ}}}{n_1 + n_2}$  - свойство одного моля раствора.

Соотношения (6.10) и (6.13) называются уравнениями Гиббса - Дюгема.

Для процессов растворения наблюдается самопроизвольное уменьшение энергии Гиббса, то есть изменение энергии Гиббса  $\Delta G < 0$  в результате смешивания частиц растворителя и растворенного вещества при  $p, T = const$ . Кроме того, смешение частиц при образовании раствора сопровождается увеличением энтропии  $\Delta S > 0$ .

### Типы растворов

При смешении двух жидкостей могут наблюдаться различные градации взаимной растворимости: от практически полной нерастворимости компонентов друг в друге (например, ртуть и вода) до смешения в любых соотношениях с образованием однородного раствора (например, этанол и вода). Промежуточное положение занимает смесь с ограниченной взаимной растворимостью.

Теплоты испарения служат удобной и достаточно достоверной мерой энергии притяжения наряду с размерами молекул и специфическими взаимодействиями между частицами. В общем, два компонента будут обладать ограниченной взаимной растворимостью, если один из них характеризуется значительно большей теплотой испарения по сравнению с другим.

Ввиду разнообразия в поведении, растворы летучих жидкостей классифицируют в соответствии с их термодинамическими свойствами. С этой точки зрения различают *идеальные и неидеальные растворы*.

**Идеальные растворы.** Под идеальным раствором обычно понимают раствор, для компонентов которого при всех составах и температурах выполняется закон Рауля.

Согласно закону Рауля, давление пара компонента над раствором есть линейная функция от мольной доли компонента в растворе:

$$p_1 = p_1^0 \cdot x_1, \quad p_2 = p_2^0 \cdot x_2 \quad (6.14)$$

где  $p_1^0, p_2^0$  - давления пара над чистыми компонентами,  $x_1, x_2$  - мольная доля компонентов в растворе.

Общее давление, согласно закону Дальтона, равно сумме парциальных давлений  $p_{\text{общ}} = p_1 + p_2$  и выражается прямой  $p_1^0 - p_2^0$  (рис. 6.1).

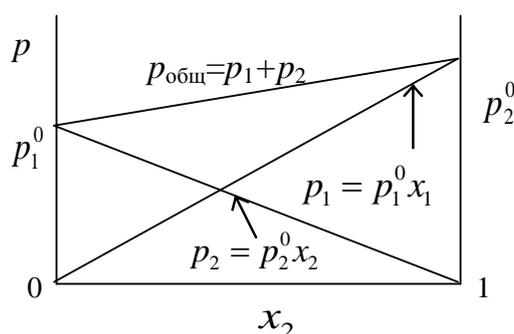


Рис. 6.1. Зависимость парциальных и общего давлений от состава идеального раствора при  $T = \text{const}$

Если раствор является идеальным, то уравнение для расчета химического потенциала имеет следующий вид:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i \quad (6.15)$$

и применимо ко всем компонентам раствора во всем возможном интервале изменения концентраций. В уравнении (6.15)  $\mu_i^0$  - стандартный химический потенциал  $i$ -го компонента в растворе.

Растворы подчиняются закону Рауля, если силы взаимодействия между частицами разных веществ (1-2) равны силам, действующим между частицами одного и того же вещества (1-1 и 2-2), причем смешение компонентов не сопровождается ни поглощением, ни выделением теплоты или изменением объема. Таким образом,  $\Delta V = 0$  и  $\Delta H = 0$ .

**Неидеальные растворы.** Это растворы, которые не подчиняются термодинамическим закономерностям идеальных растворов.

Для каждого компонента неидеального раствора применимо уравнение:

$$\mu_i = \mu_i^{(0)} + RT \ln a_i \quad (6.16)$$

в котором  $a_i$  - активность  $i$ -го компонента в растворе.

По отклонению свойств неидеальных растворов от свойств идеальных растворов судят о силе взаимодействия между молекулами его компонентов. Отклонения эти растут с увеличением концентрации.

Основные различия в поведении растворов зависят от баланса выделяемой и поглощаемой энергии, связанной с изменениями расстояний между однородными и разнородными частицами в растворе.

Если энергия взаимодействия между молекулами разных компонентов больше, чем между молекулами одного и того же вещества, то на кривой давления пара наблюдаются *отрицательные отклонения* от законов идеальных растворов. В противоположном случае наблюдаются *положительные отклонения*.

Другая причина отклонений обусловлена ассоциацией и диссоциацией молекул в летучей смеси. Многие жидкости состоят не из отдельных молекул, а из более крупных частиц - ассоциатов, образующихся за счет водородных связей. Ассоциация молекул сопровождается выделением теплоты и уменьшением объема, а диссоциация - поглощением теплоты и увеличением объема. Образование соединений между компонентами вызывает отрицательные отклонения, а диссоциация в летучей смеси ассоциированных комплексов, которые были в чистом компоненте, приводит к положительному отклонению.

**Положительные отклонения от закона Рауля** (рис. 6.2) характерны для растворов: ацетон - сероуглерод, этанол - этиловый эфир и др. Положительные отклонения можно объяснить:

1) меньшими силами взаимодействия между молекулами разного типа (1-2), чем между молекулами одного и того же вещества (1-1 и 2-2);

2) распадом (диссоциацией) ассоциированных молекул одного или обоих чистых компонентов при их смешении. Это повышает летучесть компонентов и уменьшает теплоту парообразования.

Образование растворов такого типа, как правило, сопровождается увеличением объема и поглощением теплоты, то есть  $\Delta V > 0$ ;  $\Delta H > 0$ .

**Отрицательные отклонения от закона Рауля** (рис. 6.3) характерны для растворов: вода - хлористый водород, вода - серная кислота и т.п. Для данных растворов наблюдается уменьшение давления пара по сравнению с идеальными растворами.

Отрицательные отклонения обуславливаются:

1) большими силами притяжения между молекулами разных типов (взаимодействие 1-2 больше, чем 1-1 и 2-2);

2) отрицательные отклонения наблюдаются у растворов, склонных к сольватации, в частности гидратации и образованию ассоциатов.

Образование раствора такого типа, как правило, сопровождается уменьшением объема и выделением теплоты, то есть  $\Delta V < 0$ ;  $\Delta H < 0$ . Поэтому теплота парообразования растворенного компонента оказывается больше, чем чистого компонента. Это затрудняет процесс парообразования, и общее давление пара над раствором становится ниже, чем над идеальным раствором.

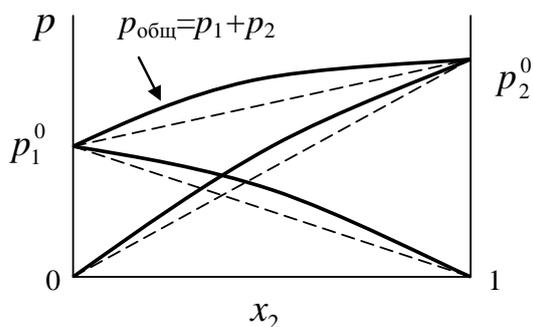


Рис. 6.2. Зависимость парциальных и общего давлений от состава неидеального раствора с положительным отклонением от закона Рауля при  $T = \text{const}$

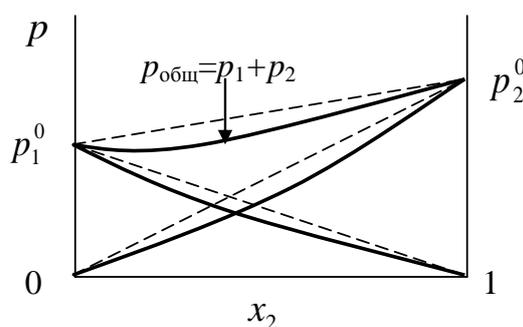


Рис. 6.3. Зависимость парциальных и общего давлений от состава неидеального раствора с отрицательным отклонением от закона Рауля при  $T = \text{const}$

Если отклонения от закона Рауля очень велики, кривая общего давления пара может иметь максимум или минимум, в зависимости от того, какие отклонения наблюдаются - положительные или отрицательные.

Состав пара смеси не всегда совпадает с составом жидкости, находящейся в равновесии с паром. На различии составов жидкости и пара основана перегонка смесей, имеющая большое практическое значение.

### Летучие смеси и их перегонка

Свойствами идеальных и неидеальных растворов обладают летучие смеси, которые разделяют на компоненты при помощи перегонки. Перегонка основана на закономерностях общего давления пара, который находится в равновесии с раствором. Считаем, что оба компонента неограниченно взаимно растворимы друг в друге, и смесь паров над раствором подчиняется законам идеальных газов, а давление насыщенного пара чистого второго компонента при данной температуре выше, чем первого компонента  $p_2^0 > p_1^0$ . Соответственно температура кипения второго компонента ниже, чем температура кипения первого компонента  $T_{k,2}^0 < T_{k,1}^0$ .

Экспериментально установлено, что летучие смеси подчиняются законам Д. П. Коновалова.

**Первый закон Коновалова:** пар над смесью двух летучих жидкостей относительно богаче тем из компонентов, прибавление которого к смеси повышает общее давление пара при данной температуре или понижает температуру кипения смеси при данном давлении.

Ниже (рис. 6.4, 6.5) показана графическая интерпретация первого закона Коновалова. На рис. 6.4 приведена зависимость давления и состава пара от состава жидкости при  $T = const$ , а на рис. 6.5 - зависимость температуры кипения и состава насыщенного пара от состава раствора при  $p = const$ .

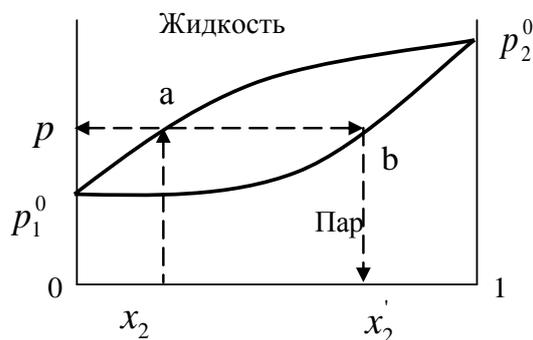


Рис. 6.4. Зависимость давления от состава пара и жидкости при  $T=const$

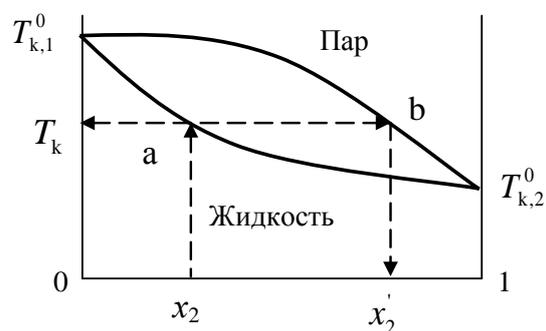


Рис. 6.5. Зависимость температуры кипения раствора от состава пара и жидкости при  $p=const$

На рис. 6.4 кривая  $p_1^0$  а  $p_2^0$  отвечает зависимости общего давления пара от состава жидкой летучей смеси (кривая жидкости), а кривая  $p_1^0$  б  $p_2^0$  выражает общее давление пара от состава пара, находящегося в равновесии с жидкой летучей смесью (кривая пара).

На рис. 6.5 кривая  $T_1^0$  а  $T_2^0$  представляет собой зависимость температуры кипения летучей смеси от её состава (кривая температуры кипения жидкости), а кривая  $T_1^0$  б  $T_2^0$  - зависимость температуры кипения летучей смеси от состава равновесного с жидкостью пара (кривая температуры конденсации пара).

Если летучая смесь состава  $x_2$  кипит при давлении  $p$  и температуре  $T_k$ , то образующийся из неё пар имеет состав  $x_2'$  (рис. 6.4, 6.5). Причем в паре содержание второго компонента (более летучего) больше, чем в жидкости, то есть  $x_2' > x_2$  в соответствии с первым законом Коновалова.

Если летучая смесь имеет существенные отклонения от законов идеальных растворов, то на кривых давление пара - состав (или температура кипения - состав) может появиться максимум или минимум в за-

висимости от того, какие отклонения (положительные или отрицательные) проявляют эти растворы. В точках максимума или минимума кривая жидкости обязательно коснется кривой пара. Такая точка, в которой состав пара и состав жидкости одинаковы, называется *азеотропной точкой*.

Свойства смесей с максимумом или минимумом температур кипения описываются *вторым законом Коновалова*: экстремальные точки на кривой общее давление пара - состав раствора (или на кривой температура кипения - состав раствора) отвечают растворам, состав которых одинаков с составом равновесного с ним пара.

На диаграммах (рис. 6.6-6.9) состав азеотропной летучей смеси обозначен точкой *K*.

Минимум на кривой давления пара отвечает максимуму на кривой температуры кипения (рис. 6.6, 6.7):

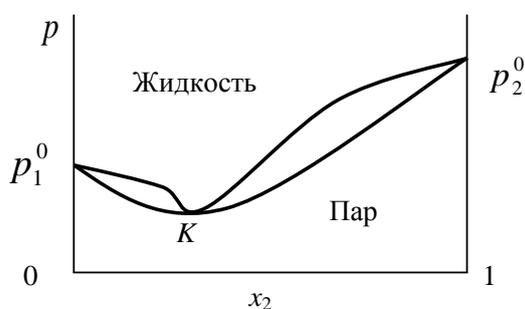


Рис. 6.6. Зависимость давления от состава летучей смеси (диаграмма с азеотропной смесью) при  $T = \text{const}$

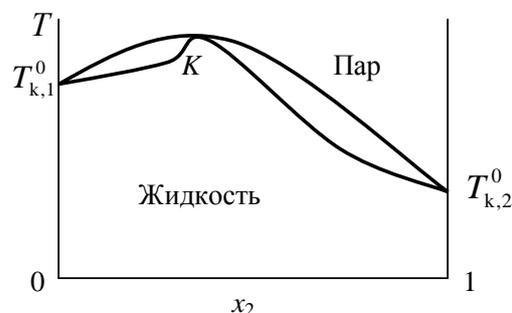


Рис. 6.7. Зависимость температуры кипения раствора от состава летучей смеси (диаграмма с азеотропной смесью) при  $p = \text{const}$

а максимуму на кривой давления отвечает минимум на кривой температуры кипения (рис. 6.8, 6.9).

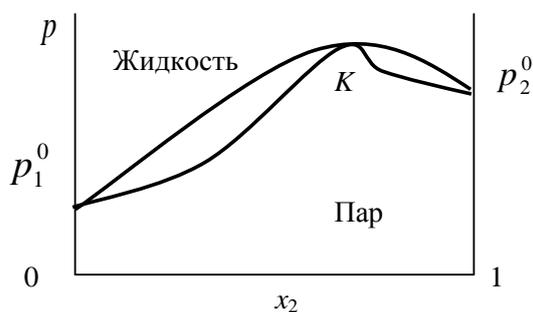


Рис. 6.8. Зависимость давления от состава летучей смеси (диаграмма с азеотропной смесью) при  $T = \text{const}$

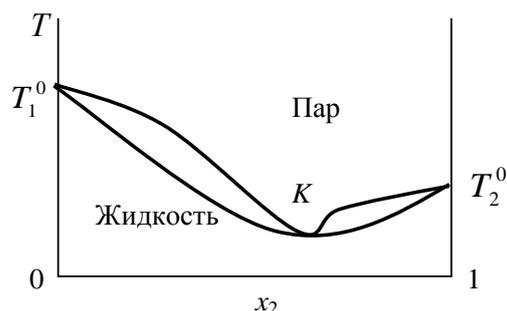


Рис. 6.9. Зависимость температуры кипения раствора от состава летучей смеси (диаграмма с азеотропной смесью) при  $p = \text{const}$

Смеси с азеотропной точкой при разделении (перегонке) дают чистый компонент и азеотропную смесь. Прекращение процесса разделения в точках экстремума объясняется совпадением состава жидкости с составом пара при определенном соотношении компонентов, вследствие чего движущая сила перегонки (различие в составе фаз) становится равной нулю. Поэтому при равновесии азеотропная смесь испаряется как чистое вещество, и разделить её на компоненты путем перегонки оказывается невозможным.

На рис. 6.10 и 6.11 изображена кривая состав пара - состав летучей смеси и прямая (пунктирная), которая характеризует одинаковый состав летучей смеси и равновесного с ней пара. Эти зависимости пересекаются в точке  $K$ , соответствующей составу азеотропной смеси.

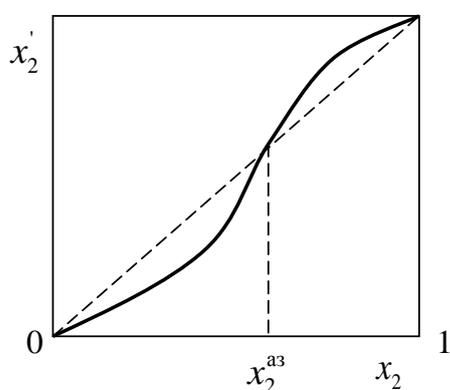


Рис. 6.10. Зависимость состава пара от состава летучей смеси с азеотропом в минимуме давления пара над раствором

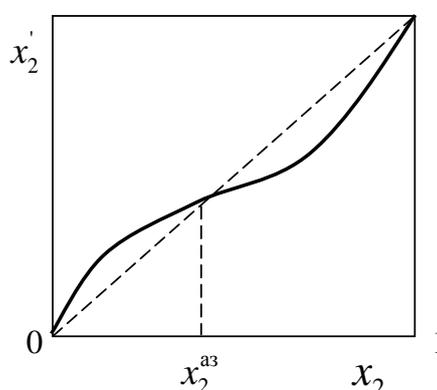


Рис. 6.11. Зависимость состава пара от состава летучей смеси с азеотропом в максимуме давления пара над раствором

Построение данного графика (рис. 6.10 или 6.11) позволяет определить наличие либо отсутствие азеотропной точки.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Методика выполнения работы

Настоящая работа проводится, как правило, с летучими и легко воспламеняющимися органическими жидкостями. Во избежание воспламенения жидкостей или их паров следует при работе соблюдать следующие правила:

- 1) приступая к работе, убедиться в наличии у рабочего места противопожарных средств;
- 2) нагревание прибора при определении температуры кипения должно производиться на закрытой электрической плитке;

3) кипение жидкости должно быть равномерным и не слишком бурным;

4) введение жидкости в прибор, отбор пробы конденсата и удаление остатка жидкости из прибора можно производить, лишь отключив электроплитку;

5) работу следует вести под тягой.

Для проведения данной лабораторной работы пригодны такие системы, в которых оба компонента значительно отличаются по температуре кипения и по показателям преломления. По данным таблицы 6.3 выберите два компонента, отвечающих этим требованиям, и приготовьте из них смеси различного состава для перегонки.



В семи сухих пробирках вместимостью 20 мл с притертыми пробками приготовить бинарные органические растворы с разным объемным содержанием компонентов согласно табл. 6.1.

Первая и седьмая пробирки должны содержать по 10 мл чистых компонентов, 1-го и 2-го соответственно.

Остальные пробирки должны содержать по 10 мл смеси различного состава. Например, во второй пробирке должно содержаться 8 мл 1-го компонента и 2 мл 2-го компонента и т.д. После приготовления каждой смеси пробирку нужно сразу закрыть пробкой и аккуратно встряхнуть для лучшего смешивания компонентов.

Таблица 6.1

*Приготовление растворов*

Номер пробирки	1	2	3	4	5	6	7
Объемное содержание компонента 1, % объем.	100	80	60	50	40	20	0
Объемное содержание компонента 2, % объем.	0	20	40	50	60	80	100

Для раствора в каждой пробирке сначала нужно определить показатель преломления с помощью рефрактометра Аббе, а затем температуру кипения раствора. Измерение показателя преломления проводят по возможности быстро, удалив предварительно с призм рефрактометра фильтровальной бумагой остатки предыдущего раствора. Описание рефрактометра и методика работы на нем приведены ниже.

После измерения показателей преломления чистых жидкостей и растворов известного состава, необходимо сделать пересчет объемного содержания компонентов в молярные проценты. Все полученные данные записать в табл. 6.2.

Молярные проценты компонента можно определить по уравнению (6.1), умножив уравнение на 100 и заменив отношение объемных процентов компонентов отношением их объёмов:

$$x_2 = \frac{100}{1 + \frac{y_1 d_1 M_2}{y_2 d_2 M_1}} \quad \text{или} \quad x_2 = \frac{100}{1 + \frac{V_1 d_1 M_2}{V_2 d_2 M_1}}$$

где  $V_1, V_2$  - объемы компонентов в растворе, мл;  $d_1, d_2$  - плотности жидких чистых компонентов, г/см<sup>3</sup>;  $M_1, M_2$  - молярные массы компонентов, г/моль. Плотности жидких чистых компонентов и их молярные массы приведены в табл. 6.3.

Далее следует построить график зависимости показателя преломления от состава раствора (рис. 6.12), то есть *калибровочный график*. Он необходим для дальнейшего определения молярного состава конденсата, образующегося после проведения процесса перегонки. Поэтому калибровочный график строят на листе миллиметровой бумаги, размером не менее 15x15 см.

Затем необходимо определить температуры кипения чистых компонентов и смесей различного состава. Лабораторная установка для определения температуры кипения (рис. 6.13) состоит из сосуда 1 для кипячения, термометра 2, холодильника 3, электрической плитки 4, сборника конденсата 5.

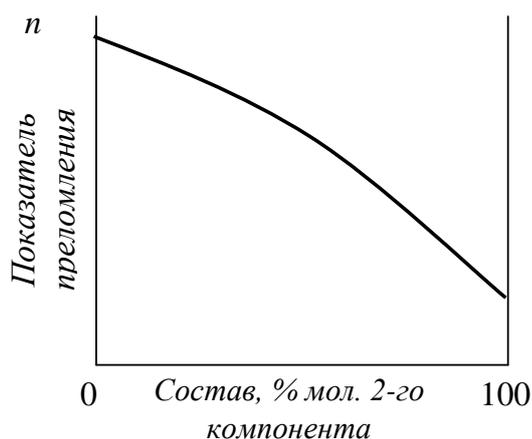
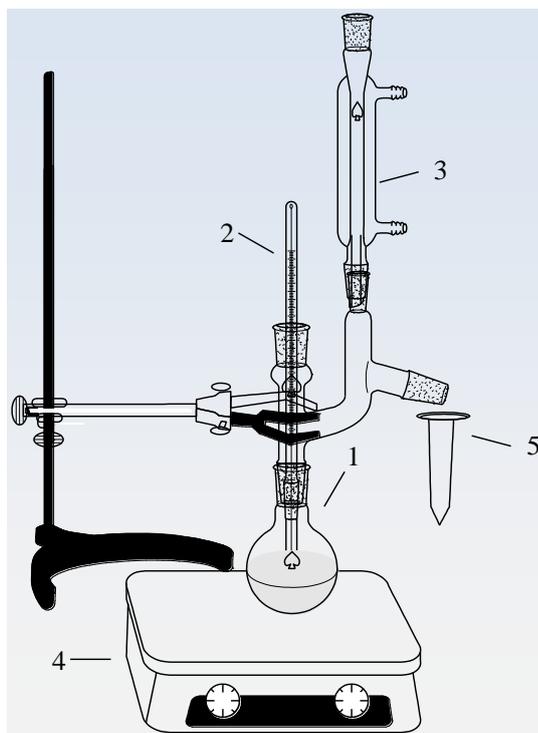


Рис. 6.12. Зависимость показателя преломления от состава раствора

В сосуд 1 для кипячения наливают смесь исследуемого состава. После этого в горлышко сосуда следует вставить пробку с термометром так, чтобы шарик термометра был погружен в жидкость. При определении температуры кипения чистых компонентов термометр поместить в паровую фазу.



*Рис. 6.13. Схема лабораторной установки*

Сосуд 1 закрепляют при помощи лапки на штативе таким образом, чтобы он находился в нескольких миллиметрах от поверхности нагревательного прибора (электроплитки). Затем соединяют сосуд 1 с холодильником 3, заполненным водой, устанавливают сборник конденсата 5 и начинают медленно нагревать сосуд над плиткой.

После того как температура кипения жидкости перестанет заметно изменяться и в сборник конденсата падает первая капля конденсата, снимают показания термометра до отбора пробы конденсата, отбирают пробу конденсата и записывают температуру после отбора конденсата в таблицу 6.2. Температура кипения смеси до и после отбора конденсата не должны отличаться более чем на один градус. Объем отбираемого при перегонке конденсата, должен составлять всего несколько капель (3-4 капли), достаточный для определения показателя преломления.

После отбора пробы нагрев прекращают (отодвинув установку от электроплитки), сосуд 1 охлаждают, и выливают из него смесь в пробирку, в которой смесь находилась до перегонки.

Сборник конденсата отсоединяют от установки, отбирают из него пробу конденсата и определяют её показатель преломления на рефрактометре Аббе.

При определении показателя преломления для отбора пробы конденсата пользуются пипеткой, на которую сверху надета резиновая трубка, закрытая пробкой.

Такие же опыты провести с остальными смесями и чистыми компонентами. Показатели преломления исходных смесей и конденсатов измеряют при одинаковой температуре, что требует термостатирования рефрактометра.

Затем следует определить состав пара по показателю преломления собранного конденсата, используя калибровочный график, построенный ранее.

Результаты опытов записать в табл. 6.2.

Таблица 6.2

*Экспериментальные данные и их обработка*

Состав исходной смеси по компоненту 2		Температура кипения, °С			Показатель преломления		Состав пара по компоненту 2
%об.	%мол.	до отбора конденсата	после отбора конденсата	средняя	исходной смеси	конденсата	%мол.

По данным табл. 6.2 построить график в координатах температура кипения - состав (см. рис. 6.5, 6.7, 6.9). Одну кривую (кривую жидкости) построить по температурам кипения до отбора пробы и по процентному молярному содержанию исходных смесей. Вторую кривую (кривую пара) на этом же графике построить по средним температурам и процентному молярному содержанию пара.

Следующий график построить в координатах состав пара - состав жидкости (см. рис. 6.10 и 6.11). Все три графика (с учетом калибровочного графика рис. 6.12) желателен чертить на одном листе миллиметровой бумаги, один под другим, сохраняя ось состава в одном и том же масштабе.

Проанализировать и описать полученные диаграммы. Определить наличие или отсутствие азеотропной точки. Сделать выводы по работе.

## Методика определения показателя преломления

Показатели преломления жидкостей можно определить с помощью рефрактометра Аббе. Данный рефрактометр предназначен для измерения показателей преломления жидкостей в пределах от 1,3 до 1,7. Принцип работы основан на определении угла полного внутреннего отражения.

Главной частью прибора являются две прямоугольные призмы, сложенные диагональными плоскостями, между которыми помещается небольшое количество жидкости (1-2 капли).



Рис. 6.14. Рефрактометр Аббе

Перед началом работы поверхности обеих призм осторожно протирают мягкой тряпочкой или фильтровальной бумагой, не нажимая, чтобы не повредить полированную поверхность измерительной призмы. На поверхность одной из призм наносят 1-2 капли исследуемой жидкости. Плоскости призм прижимаются друг к другу, и жидкость растекается между ними тонким слоем (0,1-0,2 мм).

Грань одной из призм освещается рассеянным светом, отраженным от зеркала. Лучи света проходят через призму, слой жидкости, вторую призму и, выходя наружу, попадают в зрительную трубу.

Поворачивая призмы относительно источника света, можно добиться такого их положения, что часть лучей, вошедших в первую призму, испытывает полное внутреннее отражение на границе раздела призма - слой жидкости и вследствие этого не попадает ни во вторую призму, ни в зрительную трубу. Другая часть лучей, падающих на границу раздела призма - слой жидкости под углами, меньшими предельного, попадает в зрительную трубу, в результате чего одна часть поля зрения окажется неосвещенной, другая - освещенной.

Призмы поворачивают с помощью правого винта до тех пор, пока не появится четкая граница раздела света и тени. Поворачивая левый винт рефрактометра нужно совместить полученную границу с находящимся в поле окуляра крестом нитей. Тогда с помощью связанного с призмами указателя, расположенного на неподвижной шкале рефрактометра, отсчитывают показатель преломления с точностью до четвертого знака после запятой. Показатели преломления, полученные для чистых

компонентов, следует сравнить со справочными данными, которые приведены в табл. 6.3.

По окончании измерения поверхности призм протирают, как было описано выше, и оставляют призмы раскрытыми на 2-3 мин для просушки.

*Примечание. Если поле зрения рефрактометра остается темным при всех положениях, то это указывает на плохое заполнение жидкостью пространства между призмами.*

Таблица 6.3

*Физико-химические свойства веществ*

№ п/п	Вещество	Молекулярный вес, г/моль	Температура кипения, °С	Показатель преломления	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Теплота испарения, кДж/моль
1	Толуол C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> (ж)	92,14	110,6	1,4969	0,8670	37,99
2	Ацетон C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O(ж)	58,08	56,2	1,3591	0,7905	30,54
3	Этиловый спирт C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(ж)	46,07	78,4	1,3611	0,7893	42,18
4	Изопропиловый спирт Изо - C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O(ж)	60,09	82,4	1,3776	0,7851	46,11
5	1,2-дихлорэтан C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (ж)	98,97	83,5	1,4448	1,257	31,45
6	Тетрахлорметан (четырёххлористый углерод) CCl <sub>4</sub> (ж)	153,82	76,8	1,4603	1,5940	32,42
7	Трихлорметан (хлороформ) CHCl <sub>3</sub> (ж)	119,37	61,3	1,4456	1,4890	30,96
8	Вода H <sub>2</sub> O(ж)	18,02	100,0	1,3330	0,9982	44,02

**Вопросы для контроля и самоконтроля**

1. Какая смесь называется летучей?
2. Что такое раствор?
3. В чем различие между растворителем и растворенным веществом?
4. Назовите основную характеристику растворов.
5. Перечислите виды растворов.
6. Какие возникают взаимодействия между растворителем и растворённым веществом при образовании раствора?

7. Какой вопрос является основным в термодинамической теории растворов?
8. Что такое парциальная молярная величина и для чего она используется? По какому уравнению её можно рассчитать?
9. Какие растворы называются идеальными? Каким законам они подчиняются?
10. Какие растворы называются неидеальными?
11. Объясните причины положительных и отрицательных отклонений от закона Рауля.
12. Сформулируйте и объясните законы Коновалова.
13. Что такое азеотропная смесь?
14. Что такое перегонка?
15. Какие смеси можно разделять с помощью перегонки?
16. Какие параметры нужно знать при проведении перегонки?
17. Какие правила нужно соблюдать при работе с летучими смесями?
18. Опишите лабораторную установку для проведения перегонки.
19. Назовите этапы проведения лабораторной работы.
20. Объясните, как определяется показатель преломления на рефрактометре Аббе?
21. Объясните, для чего необходим калибровочный график и как он используется в ходе выполнения работы?
22. Каким образом по полученным экспериментальным данным определить наличие или отсутствие азеотропной точки для исследуемой смеси?

## Лабораторная работа № 7

### ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

*Электрохимия* - это раздел физической химии, в котором изучают физико-химические свойства ионных систем, а также процессы и явления на границах раздела фаз с участием заряженных частиц (электронов или ионов).

*Электролит* - это система, обладающая в жидком или твердом состоянии ионной проводимостью. Соответственно, различают твердые электролиты, расплавы и растворы электролитов (рис. 7.1). Электролиты относятся к проводникам второго рода.

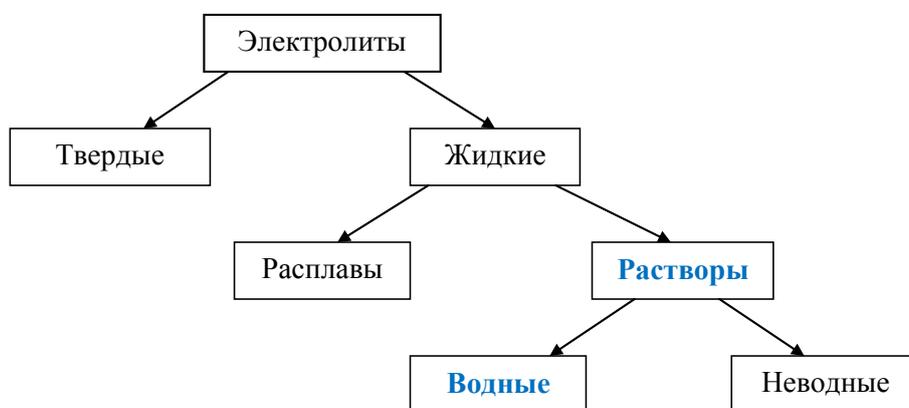


Рис. 7.1. Классификация электролитов

Если раствор электролита поместить в электрическое поле, то ионы начнут смещаться по направлению силовых линий поля. Направленное перемещение ионов электролита будет представлять собой прохождение электрического тока через электролит. Чем больше заряд иона и чем большее количество ионов пройдет в секунду через сечение раствора, тем больше будет его электрическая проводимость.

#### Цели работы

1. Определить постоянную кондуктометрической ячейки.
2. Исследовать электрические свойства раствора слабого электролита и определить его константу диссоциации.
3. Определить произведение растворимости малорастворимой соли методом кондуктометрии.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### Термодинамическая теория растворов электролитов

Согласно термодинамической теории, предложенной А.С. Аррениусом, электролит в растворе обладает способностью при растворении в различных растворителях распадаться на ионы.

*Диссоциация* - это химическая реакция между растворителем и электролитом, которая сопровождается выделением или поглощением тепла и изменением объема:  $\Delta H \neq 0$ ,  $\Delta V \neq 0$ . Диссоциация электролитов характеризуется степенью диссоциации.

*Степень диссоциации  $\alpha$*  - это отношение числа молекул электролита, распавшихся в растворе на ионы, к первоначальному числу молекул.

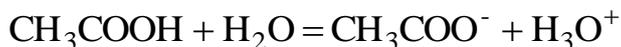
По величине степени диссоциации  $\alpha$  различают электролиты:

1. Сильные - это электролиты, которые в растворе практически полностью диссоциируют на ионы. Степень диссоциации принимает значения в пределах  $0,8 \leq \alpha \leq 1$ . К сильным электролитам относятся: неорганические кислоты и основания (NaOH, HCl), большинство неорганических и органических солей, соли карбоновых кислот ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) и другие.

2. Слабые - это электролиты, которые диссоциируют в растворе частично. Степень диссоциации равна  $0 < \alpha \leq 0,2$ . К слабым электролитам относятся: все органические кислоты и основания, в частности карбоновые кислоты ( $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), некоторые неорганические соединения ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) и другие.

В настоящее время доказано, что сильные и слабые электролиты являются двумя различными состояниями электролитов в зависимости от природы растворителя. В одном растворителе данный электролит может быть сильным, а в другом - слабым.

Реакция диссоциации электролита может быть представлена уравнением:



или в сокращенном виде:



Константа равновесия реакции диссоциации слабого электролита называется *константой диссоциации*.

Константа диссоциации для бинарного электролита выражается

уравнением:

$$K_D = \frac{a_+ \cdot a_-}{a_H} \quad (7.1)$$

где  $a_+$ ,  $a_-$  - активности ионов;  $a_+ = a_- = c \cdot \alpha \cdot \gamma_{\pm}$ ;  $c$  - концентрация раствора электролита;  $\gamma_{\pm}$  - средний коэффициент активности электролита;

$a_{\text{н}}$  - активность недиссоциированных молекул;  $a_{\text{н}} = c \cdot (1 - \alpha) \cdot \gamma_{\text{н}}$ . Считая коэффициент активности недиссоциированных молекул  $\gamma_{\text{н}} = 1$ , получаем:

$$K_{\text{Д}} = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)} \cdot \gamma_{\pm}^2$$

Для разбавленного раствора слабого электролита  $\gamma_{\pm} \approx 1$ , поэтому:

$$K_{\text{Д}} = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)} \quad (7.2)$$

Уравнение (7.2) называется *законом разведения Оствальда*, который устанавливает взаимосвязь между константой диссоциации электролита, концентрацией раствора электролита и степенью его диссоциации. Константа диссоциации зависит от температуры, природы вещества и растворителя.

Уравнение (7.2) можно решить относительно степени диссоциации:

$$\alpha = \frac{K_{\text{Д}}}{2c} \left[ \sqrt{1 + \frac{4c}{K_{\text{Д}}}} - 1 \right]$$

Если предположить, что в растворах слабых электролитов степень диссоциации стремится к нулю, а  $(1 - \alpha) \approx 1$ , то выражение (7.2) преобразуется к виду:

$$K_{\text{Д}} = c\alpha^2 \quad (7.3)$$

Откуда получаем выражение для степени диссоциации:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{Д}}}{c}} \quad (7.4)$$

Таким образом, если концентрация раствора увеличивается, то степень диссоциации электролита будет снижаться (рис.7.2).

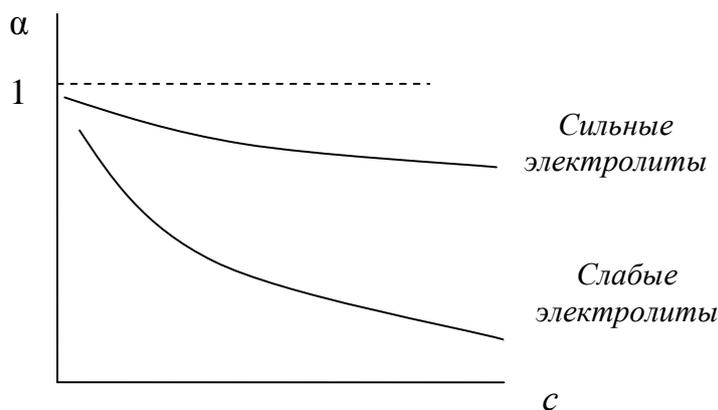


Рис. 7.2. Зависимость степени диссоциации от концентрации раствора электролита

## Удельная электрическая проводимость растворов электролитов

*Электрическая проводимость* - это способность растворов электролитов проводить электрический ток.

Растворы электролитов характеризуются удельной и молярной электрической проводимостью.

*Удельная электрическая проводимость* ( $\kappa$ ) - это электрическая проводимость объема раствора электролита, заключенного между двумя параллельными электродами, имеющими площадь по  $1\text{ м}^2$  и расположенными на расстоянии  $1\text{ м}$  друг от друга.

*Удельная электрическая проводимость*  $\kappa$  – величина, обратная удельному сопротивлению:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (7.5)$$

где  $\rho$  - удельное электрическое сопротивление,  $\text{Ом} \cdot \text{м}$ . В системе СИ электрическая проводимость имеет размерность «сименс» ( $1\text{ См} = 1\text{ Ом}^{-1}$ ). Следовательно, удельная электрическая проводимость измеряется в единицах  $\text{См} \cdot \text{м}^{-1} = \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ .

Общее электрическое сопротивление в сосуде с раствором пропорционально расстоянию между электродами и обратно пропорционально их площади:

$$R = \rho \beta \frac{l}{S} \quad (7.6)$$

где  $\beta$  – коэффициент, зависящий от «геометрических» особенностей прибора;  $l$  – расстояние между электродами;  $S$  - площадь электродов.

Сопротивление раствора  $R$  электролита будет зависеть не только от его концентрации, площади электродов и расстояния между ними, но также от формы и взаимного расположения электродов, от объема раствора в сосуде. Это обусловлено таким распределением силовых линий в электрическом поле, при котором ток будет проходить не только через поверхность электродов, обращенных друг к другу, но и через некоторую часть их тыловой стороны (рис. 7.3).

Если в процессе измерений величины  $\beta$ ,  $l$  и  $S$  остаются постоянными, то:

$$R = \rho \cdot \varphi \quad (7.7)$$

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

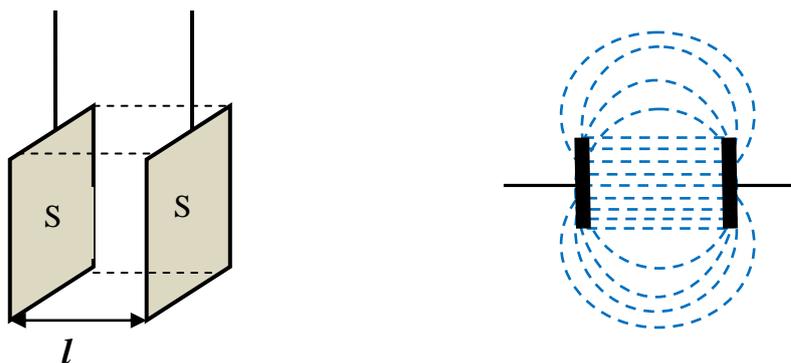


Рис. 7.3. Распределение силовых линий в электрическом поле между параллельными электродами

Электрическая проводимость  $K$  раствора – величина обратная его сопротивлению  $R$ :

$$K = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho \cdot \varphi} = \frac{\varkappa}{\varphi} \quad (7.8)$$

Из уравнения (7.8) получаем выражение, связывающее удельную электрическую проводимость с электрической проводимостью раствора:

$$\varkappa = K \cdot \varphi$$

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

$$\varphi = \varkappa_{KCl} \cdot R_{KCl} = \frac{\varkappa_{KCl}}{K_{KCl}} \quad (7.9)$$

где  $\varkappa_{KCl}$  - удельная электрическая проводимость раствора KCl при данной температуре и концентрации раствора, является справочной величиной;  $R_{KCl}$  - сопротивление раствора KCl;  $K_{KCl}$  - электрическая проводимость раствора KCl.

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

$$\varkappa_T = \varkappa_{298} \cdot \left[ 1 + \alpha(T - 298) + \beta(T - 298)^2 \right] \quad (7.10)$$

где  $\varkappa_{298}$  - удельная электрическая проводимость при 298 К;  $\alpha, \beta$  - температурные коэффициенты (справочные величины).

## Молярная электрическая проводимость растворов электролитов

Молярная (эквивалентная) электрическая проводимость ( $\lambda$ ) - это электрическая проводимость объема раствора электролита, содержащего 1 моль или 1 моль-экв растворенного вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга.

Удельная и молярная электрические проводимости связаны между собой соотношением:

$$\lambda = \frac{\kappa}{c} \quad (7.11)$$

где  $c$  - молярная концентрация раствора, моль·м<sup>-3</sup>;  $\kappa$  - удельная электрическая проводимость, См·м<sup>-1</sup>;  $\lambda$  - молярная электрическая проводимость раствора, См·м<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>.

Если молярную концентрацию раствора выразить в  $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$ , а  $[\kappa] = \frac{\text{См}}{\text{см}}$ , тогда  $[\lambda] = \frac{[\kappa]}{[c]} = \frac{\text{См}}{\text{см}} \cdot \frac{\text{л}}{\text{моль}} = \frac{\text{См} \cdot 1000 \text{ см}^3}{\text{см} \cdot \text{моль}} = 1000 \cdot \frac{\text{См} \cdot \text{см}^2}{\text{моль}}$ .

Поэтому уравнение (7.11) преобразуется к виду:

$$\lambda = \frac{1000 \kappa}{c} \quad (7.12)$$

Зависимость молярной электрической проводимости от температуры можно представить уравнением:

$$\lambda_T = \lambda_{298} \cdot [1 + \alpha(T - 298) + \beta(T - 298)^2] \quad (7.13)$$

где  $\lambda_{298}$  - молярная электрическая проводимость при температуре 298К;  $\alpha$ ,  $\beta$  - температурные коэффициенты.

Молярная электрическая проводимость с уменьшением концентрации раствора увеличивается. При концентрации раствора, стремящейся к нулю ( $c \rightarrow 0$ ) молярная электрическая проводимость стремится к некоторому предельному (максимальному) значению  $\lambda^\infty$ , которое называется молярной электрической проводимостью при предельном разведении. Величина  $\lambda^\infty$  определяется по закону Кольрауша.

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

$$\lambda^\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty \quad (7.14)$$

где  $\lambda_+^\infty$  и  $\lambda_-^\infty$  - подвижности ионов при предельном разведении.

*Разведение* - это величина обратная молярной концентрации  $V = \frac{1}{c}$ .

При концентрации, стремящейся к нулю  $c \rightarrow 0$ , разведение стремится к бесконечности  $V \rightarrow \infty$ .

Подвижности ионов связаны с абсолютной скоростью их движения:

$$\lambda_+^\infty = F \cdot u_+^\infty \quad (7.15)$$

$$\lambda_-^\infty = F \cdot u_-^\infty \quad (7.16)$$

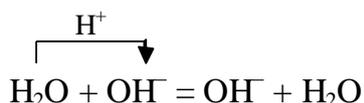
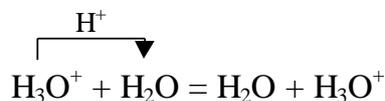
где  $F$  - постоянная Фарадея, 96500 Кл/моль;  $u_+^\infty$ ,  $u_-^\infty$  - абсолютные скорости движения ионов при предельном разведении.

*Абсолютной скоростью движения иона* называется его скорость при единичном градиенте потенциала в  $1 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ :

$$u = \frac{v}{E}$$

где  $v$  - линейная скорость движения иона,  $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $E$  - напряженность электрического поля,  $\text{В} \cdot \text{м}^{-1}$ . Размерность абсолютной скорости в системе «СИ»:  $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$ .

Самыми высокими абсолютными скоростями обладают ионы гидроксония ( $u_{\text{H}_3\text{O}^+} = 36,3 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$ ) и гидроксила ( $u_{\text{OH}^-} = 20,5 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$ ). Следовательно, эти же ионы обладают самыми большими подвижностями ( $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 349,8 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{OH}^-} = 198,3 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ ). Это объясняется тем, что перемещение ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$  в растворе происходит по особому, эстафетному механизму, который состоит в непрерывном обмене протонами между ионами гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  и молекулами воды, а также между молекулами воды и ионами  $\text{OH}^-$  по уравнениям:



Такой обмен происходит значительно быстрее, чем простое движение иона гидроксония (гидроксила), что обеспечивает высокую подвижность иона гидроксония (гидроксила). Так как протон в молекуле воды связан сильнее, чем в ионе гидроксония, то его отрыв от молекулы

воды несколько более затруднен, а подвижность иона  $\text{OH}^-$  оказывается ниже подвижности иона  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Следовательно, механизм взаимодействия между ионами  $\text{H}_3\text{O}^+$  или  $\text{OH}^-$  и молекулами воды отличается от механизма взаимодействия других ионов с молекулами воды. Эти процессы происходят с такой быстротой, что средняя продолжительность существования иона  $\text{H}_3\text{O}^+$  равна  $10^{-11}$  с.

На скорость движения ионов влияет электростатическое взаимодействие между ионами, которое в свою очередь зависит от концентрации заряженных частиц в растворе электролита.

Рассмотрим зависимость  $\lambda$  от концентрации.

Для предельно разбавленного раствора  $\lambda^\infty = F(u_+^\infty + u_-^\infty)$  (7.17)

Для раствора с текущей концентрацией  $c$ :  $\lambda = \alpha F(u_+ + u_-)$  (7.18)

Найдем отношение уравнения (7.18) к уравнению (7.17):

$$\frac{\lambda}{\lambda^\infty} = \frac{\alpha \cdot (u_+ + u_-)}{u_+^\infty + u_-^\infty} \quad (7.19)$$

Отношение абсолютных скоростей  $f_\lambda = \frac{u_+ + u_-}{u_+^\infty + u_-^\infty}$  в уравнении (7.19) называется коэффициентом электропроводности.

Скорости движения ионов  $u_+ < u_+^\infty$ ,  $u_- < u_-^\infty$  снижаются вследствие того, что ионы в растворе взаимодействуют между собой. Причем, чем больше концентрация ионов, тем сильнее взаимодействие и меньше скорость их движения. Коэффициент электропроводности учитывает это взаимодействие и изменяется в пределах  $0 < f_\lambda \leq 1$ .

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

Из уравнения (7.19) получаем выражение для молярной электрической проводимости раствора:  $\lambda = \alpha \cdot f_\lambda \cdot \lambda^\infty$  (7.20)

В растворах слабых электролитов  $f_\lambda = 1$  и уравнение (7.20) можно преобразовать к виду:  $\lambda = \alpha \cdot \lambda^\infty$ , а в растворах сильных электролитов  $\alpha = 1$ , поэтому  $\lambda = f_\lambda \cdot \lambda^\infty$  (рис. 7.4).

Способность электролита проводить электрический ток зависит также от свойств растворителя и электролита.

Влияние природы растворителя на величину  $\lambda$ . Чем выше диэлектрическая проницаемость растворителя, тем больше электропроводность раствора.

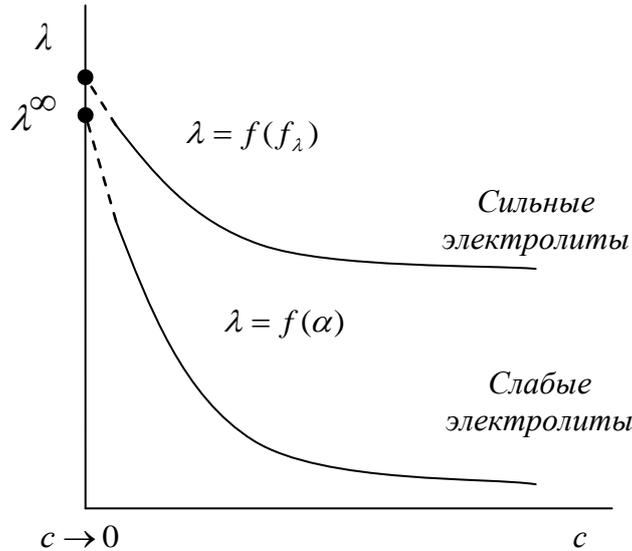


Рис. 7.4. Зависимость молярной электрической проводимости от концентрации раствора электролита

Влияние природы электролита на величину  $\lambda$ . Чем выше заряд ионов, тем больше скорость их движения и тем больше электропроводность. Чем больше радиус ионов, тем меньше подвижность ионов и меньше электропроводность раствора электролита.

### Зависимость удельной электрической проводимости от концентрации раствора

Выразим из уравнения (7.12) удельную электрическую проводимость раствора:

$$\kappa = \frac{\lambda \cdot c}{1000} \quad (7.21)$$

Подставим уравнение (7.20) в (7.21) и получим выражение:

$$\kappa = \frac{\alpha \cdot f_{\lambda} \cdot c \cdot \lambda^{\infty}}{1000} \quad (7.22)$$

Уравнение (7.22) описывает сложный характер зависимости удельной электрической проводимости от концентрации.

В разбавленных растворах коэффициент электрической проводимости  $f_{\lambda} = 1$  и удельная электрическая проводимость увеличивается почти пропорционально концентрации. В концентрированных растворах величина  $f_{\lambda}$  уменьшается. Если  $f_{\lambda}$  уменьшается быстрее, чем растет концентрация, то удельная электрическая проводимость имеет максимальное значение (рис. 7.5), а затем резко снижается. В растворах

слабых электролитов наблюдается слабое увеличение удельной электрической проводимости с увеличением концентрации раствора.

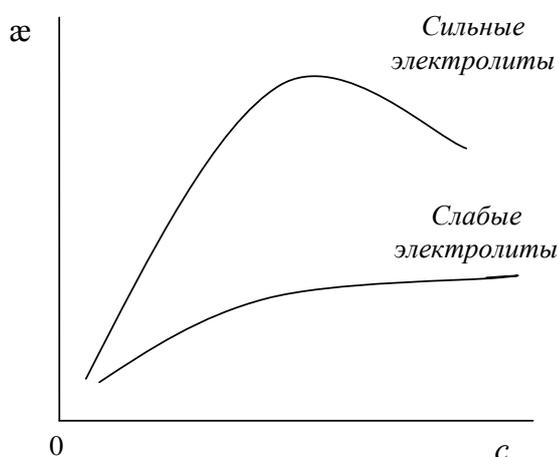


Рис. 7.5. Зависимость удельной электрической проводимости от концентрации раствора электролита

Изменение электрической проводимости с изменением концентрации раствора объясняется торможением движения ионов в электрическом поле вследствие их электростатического взаимодействия. С увеличением концентрации раствора ионы сближаются и электростатическое взаимодействие между ними возрастает.

При этом возникают эффекты электростатического торможения ионов:

- *Электрофоретический эффект*: заключается в том, что в водной среде все ионы гидратированы и под действием внешнего электрического поля движутся в противоположных направлениях. Между движущимися ионами и средой, перемещающейся в противоположном направлении, возникает сила трения, которая снижает скорость движения ионов.

- *Релаксационный эффект*: обусловлен нарушением симметрии расположения ионной атмосферы вокруг центрального иона при его движении под действием электрического поля. Движение приводит к разрушению ионной атмосферы и образованию её в новом положении иона. Для этого требуется *время релаксации*, и потому позади движущегося иона всегда имеется некоторый избыток заряда противоположного знака, который тормозит движение центрального иона.

Оба эффекта учтены в уравнении Дебая – Хюккеля – Онзагера:

$$\lambda = \lambda^{\infty} - (b_{\ominus} + b_{\oplus} \lambda^{\infty}) \sqrt{c} \quad (7.23)$$

где  $b_{\infty} \sqrt{c}$  - выражение для электрофоретического эффекта;  
 $b_p \lambda^{\infty} \sqrt{c}$  - выражение для релаксационного эффекта;

$$b_{\infty} = \frac{8,25 \cdot 10^{-4}}{\eta \cdot (\varepsilon T)^{1/2}} \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-3/2}$$

$$b_p = \frac{8,20 \cdot 10^5}{(\varepsilon T)^{3/2}} \text{моль}^{-1/2}$$

где  $b_{\infty}$  и  $b_p$  - коэффициенты, зависящие от природы растворителя и температуры;  $\eta$  - вязкость растворителя;  $\varepsilon$  - диэлектрическая проницаемость растворителя.

Уравнение (7.23) является теоретическим обоснование эмпирического уравнение Кольрауша для разбавленных растворов, называемого законом квадратного корня:

$$\lambda = \lambda^{\infty} - h / \sqrt{c} \quad (7.24)$$

где  $h$  – константа для данного электролита и растворителя при данной температуре.

### Кондуктометрия

Кондуктометрия основана на измерении электрической проводимости растворов. Этот метод широко применяется в производстве и лабораторной практике. На основе электропроводности можно сделать рациональный выбор состава раствора электролита. Кондуктометрия позволяет автоматизировать контроль производства в процессах, имеющих дело с растворами электролитов или расплавами, определять содержание солей в различных растворах при испарении воды для контроля её качества.

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

Измерение электрической проводимости чистой воды позволило определить константу диссоциации воды ( $1,86 \cdot 10^{-16}$ ) и ионное произведение воды  $K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$  при 298 К.

Кондуктометрический метод анализа является одним их наиболее точных способов определения растворимости труднорастворимых соединений.

Измерение электрической проводимости растворов электролитов производят при помощи моста, схема которого представлена на рис. 7.6.

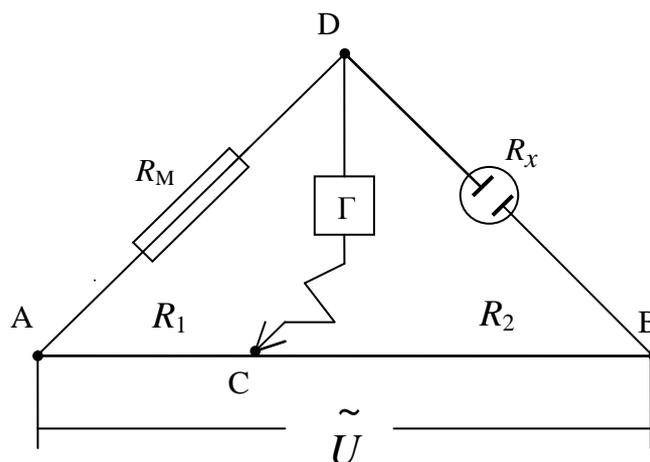


Рис. 7.6. Электрическая схема установки для измерения электрической проводимости:

*AB* - реохорд с фиксированными значениями сопротивлений в различных положениях скользящего контакта *C*;  $R_x$  - сопротивление исследуемого раствора;  $R_M$  - магазин сопротивлений;  $\Gamma$  – нуль-инструмент (гальванометр или осциллограф);  $\tilde{U}$  - генератор тока высокой частоты.

Перемещая контакт *C* нужно добиться отсутствия тока или его минимума в цепи *CD*. При этом будет справедливо отношение сопротивлений:

$$\frac{R_M}{R_x} = \frac{R_1}{R_2}$$

Откуда находим сопротивление исследуемого раствора:

$$R_x = R_M \frac{R_2}{R_1}$$

Переменный ток высокой частоты в схеме измерения используется для того, чтобы избежать последствий электролиза на электродах в сосуде с исследуемым раствором, искажающих результаты измерения.

Точность измерения зависит от состояния поверхности электродов. Для повышения точности измерения электроды платинируют, чем значительно увеличивают рабочую поверхность электродов. Кроме того, платинирование электродов предотвращает возможную поляризацию их поверхности.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Оборудование и реактивы

1. Учебно-лабораторный комплекс «Химия» в комплектации:

- центральный контроллер;
  - модуль «Электрохимия» в комплекте с двумя стаканами (50 мл) и электродами для кондуктометрических измерений.
2. Раствор KCl с концентрацией 0,01 М.
  3. Раствор слабого электролита с концентрацией 0,01 М (уксусная кислота, муравьиная кислота, гидроксид аммония).
  4. Насыщенный раствор малорастворимой соли щелочноземельного металла ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{BaCO}_3$ ).
  5. Мерный цилиндр на 25 мл.
  6. Две пипетки на 10 мл.
  7. Дистиллированная вода.

### **Методика выполнения работы**

Экспериментальная часть данной лабораторной работы состоит из трёх этапов:

1. Определение постоянной кондуктометрической ячейки.
2. Определение константы и степени диссоциации слабого электролита.
3. Определение произведения растворимости малорастворимой соли.

Если все части работы выполняются на одной установке в течение одного лабораторного занятия, то опыт по определению постоянной кондуктометрической ячейки достаточно провести один раз.

Подключение электродов, термодатчика, а также выполнение работы на УЛК «Химия» с использованием компьютера проводится согласно приложению 2.

#### **1. Определение постоянной кондуктометрической ячейки**

Любым кондуктометрическим исследованиям предшествует определение постоянной кондуктометрической ячейки, которая является индивидуальной характеристикой данного прибора и учитывает размеры электродов, расстояние между ними, их форму, взаимное расположение, степень погружения в раствор.

Для экспериментального определения постоянной ячейки используется раствор электролита (обычно хлорид калия), удельная электрическая проводимость которого известна (см. табл. 7.3).

Перед началом эксперимента следует убедиться в чистоте стеклянного сосуда и электродов, используемых для измерения электрической проводимости. Промыть их дистиллированной водой и ополоснуть

0,01 М раствором хлорида калия. Затем в сосуд с помощью мерного цилиндра поместить 20 мл этого раствора (0,01 М KCl). При этом электроды должны быть полностью погружены в раствор. Подключить электроды к измерительной цепи и определить электрическую проводимость раствора  $\kappa_{\text{KCl}}$  (см. приложение 2).

Значение удельной электрической проводимости  $\kappa_{\text{KCl}}$  для данного раствора при заданной температуре взять из табл.7.3. Для полученных значений  $\kappa_{\text{KCl}}$  и  $\kappa_{\text{KCl}}$  рассчитать постоянную кондуктометрической ячейки  $\varphi$  по уравнению (7.9).

## 2. Определение константы и степени диссоциации слабого электролита

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

Налить 20 мл исследуемого раствора в сосуд для измерений и произвести измерение его электропроводности  $\kappa_i$  (см. приложение 2). Затем раствор слабого электролита следует разбавить в 2 раза. Для этого из сосуда нужно отобрать 10 мл раствора и прилить 10 мл дистиллированной воды, выдержанной при той же температуре что и исследуемый раствор. Одна пипетка на 10 мл должна быть использована для отбора раствора из сосуда, другая для добавления воды. Измерить электропроводность полученного раствора. Повторить последовательное разбавление 4 раза, каждый раз измеряя электропроводность полученного раствора и фиксируя результат в табл. 7.1.

*В ходе эксперимента следует строго придерживаться методики проведения измерений, приведенной в приложении 2 с тем, чтобы по окончании эксперимента обработать данные с построением графических зависимостей в электронном виде.*

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

Удельная электрическая проводимость  $\kappa_i$  для каждой концентрации раствора рассчитывается по уравнению:

$$\kappa_i = \varphi \cdot \kappa_i \quad (7.25)$$

Молярная электрическая проводимость  $\lambda_i$  исследуемого раствора различной концентрации равна:

$$\lambda_i = \frac{1000 \cdot \kappa_i}{c_i} \quad (7.26)$$

Степень диссоциации электролита  $\alpha_i$  рассчитывается с помощью уравнения:

$$\alpha_i = \frac{\lambda_i}{\lambda^\infty} \quad (7.27)$$

Молярная электрическая проводимость раствора электролита при его предельном разведении  $\lambda^\infty$  находится по формуле (7.14) с использованием значений подвижностей ионов электролита в предельно разбавленном растворе ( $\lambda_+^\infty$  и  $\lambda_-^\infty$ ) из приложения 6.

Константа диссоциации слабого электролита  $K_D$  определяется для каждого значения концентрации раствора  $c_i$  по уравнению:

$$K_D = \frac{c_i \cdot \alpha_i^2}{(1 - \alpha_i)} \quad (7.28)$$

Поставив (7.27) в (7.28) получим ещё одну форму закона разведения Оствальда:

$$K_D = \frac{\lambda^2 c}{\lambda^\infty (\lambda^\infty - \lambda)} \quad (7.29)$$

Уравнение (7.29) после преобразований можно свести к линейному виду:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda^\infty} + \frac{\lambda c}{K_D (\lambda^\infty)^2} \quad (7.30)$$

Прямая, построенная в координатах  $1/\lambda$  -  $\lambda c$  (рис. 7.7), дает возможность найти величину  $1/\lambda^\infty$  посредством экстраполяции её на ось ординат.

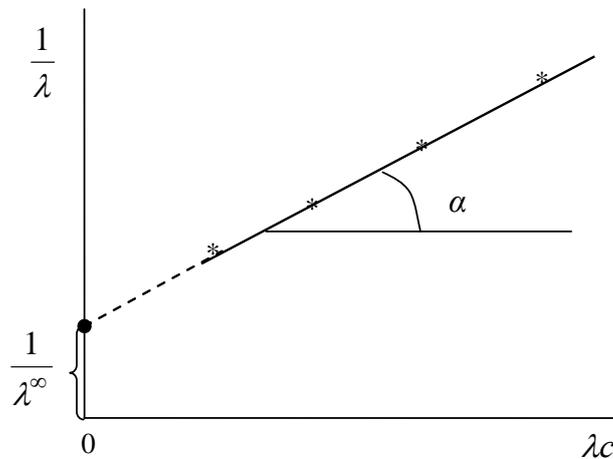


Рис. 7.7. Зависимость  $1/\lambda$  от  $\lambda c$

Определив тангенс угла наклона прямой вычислить значение  $K_D$

по формуле: 
$$K_D = \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha (\lambda^\infty)^2} \quad (7.31)$$

Все результаты расчетов занести в таблицу 7.1.

Таблица 7.1

*Экспериментальные данные определения константы диссоциации слабого электролита и результаты их обработки*

Исследуемый раствор _____		Температура опыта _____				
Реакция диссоциации:						
№ п/п	Концентрация раствора, моль/л	$K_i$	$\alpha_i$	$\lambda_i$	$\alpha_i$	$K_D$
1						
2						
3						
4						
5						
$K_D$ (справочное) =					$K_D$ (среднее) =	
					$K_D$ (из графика) =	

После обработки данных и заполнения табл. 7.1 построить графики зависимости  $\alpha_i$ ,  $\lambda_i$  и  $\alpha_i$  от концентрации электролита в растворе.

Для слабого электролита построить график в координатах  $\frac{1}{\lambda} - \lambda \cdot c$  (рис. 7.7) и определить из него  $\lambda^\infty$  и  $K_D$ . Полученные графическим путем значения  $\lambda^\infty$  и  $K_D$  сравнить с их значениями, вычисленными соответственно по уравнениям (7.14) и (7.28) и со справочным значением  $K_D$  из приложения 7.

Оценить соответствие полученных результатов теоретическим представлениям, указать возможные причины отклонения величины константы диссоциации от справочного значения.

### 3. Определение растворимости и произведения растворимости малорастворимой соли

Растворимость соли  $c_{\text{нас}}$  (моль/л) - представляет собой постоянную величину, соответствующую концентрации насыщенного раствора при

данной температуре. Растворимость зависит от температуры, природы растворяемого вещества и растворителя.

Растворимость малорастворимой соли можно рассчитать, измерив удельную электрическую проводимость насыщенного раствора данной соли:

$$c_{\text{нас}} = \frac{1000}{\lambda} \alpha_{\text{соли}} \quad (7.32)$$

Удельную электрическую проводимость насыщенного раствора малорастворимой соли  $\alpha_{\text{раствора}}$  можно представить как сумму удельных проводимостей соли  $\alpha_{\text{соли}}$  и воды  $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ :

$$\alpha_{\text{раствора}} = \alpha_{\text{соли}} + \alpha_{\text{H}_2\text{O}}$$

поэтому удельная электрическая проводимость соли  $\alpha_{\text{соли}}$  равна разности:

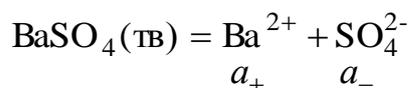
$$\alpha_{\text{соли}} = \alpha_{\text{раствора}} - \alpha_{\text{H}_2\text{O}} \quad (7.33)$$

Поскольку в растворе малорастворимой соли концентрация ионов очень мала, можно принять, что молярная электрическая проводимость  $\lambda$  раствора равна молярной проводимости его при бесконечном разведении  $\lambda^\infty$  и может быть рассчитана по закону независимого движения ионов (7.14).

Таким образом, растворимость малорастворимой соли может быть рассчитана по уравнению:

$$c_{\text{нас}} = \frac{1000 \cdot (\alpha_{\text{раствора}} - \alpha_{\text{H}_2\text{O}})}{\lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty} \quad (7.34)$$

Если малорастворимая соль, например  $\text{BaSO}_4$ , распадается в растворе на два иона:



произведение активности можно выразить уравнением:

$$L_p = a_+ \cdot a_- \quad (7.35)$$

где  $a_+$  и  $a_-$  — активности катиона и аниона в растворе.

Насыщенный раствор малорастворимой соли является очень разбавленным, поэтому активности можно заменить концентрациями ионов и рассчитать произведение растворимости соли по уравнению:

$$L_p = c_+ \cdot c_- = c_{\text{нас}}^2 \quad (7.36)$$

Уравнение (7.36) показывает, что произведение растворимости малорастворимой соли определяется её концентрацией в насыщенном растворе.

Определение произведения растворимости малорастворимой соли кондуктометрическим методом проводится следующим образом.

Раствор соли слегка взбалтывают, и небольшую порцию (20 мл) мутного, но без осадка раствора переносят в измерительный сосуд. Дождавшись осветления раствора, производят измерение его электрической проводимости.

Затем определяют электропроводность дистиллированной воды. Для этого 20 мл дважды перегнанной воды помещают в сосуд для кондуктометрических измерений. Измеряют электропроводность воды. Рассчитывают удельную электрическую проводимость раствора  $\kappa_{\text{раствора}}$  и удельную электрическую проводимость воды  $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$  по уравнению (7.25).

Далее проводится расчет молярной электрической проводимости малорастворимой соли при бесконечном разведении  $\lambda^\infty$  по закону Кольрауша (7.14), электропроводности соли  $\kappa_{\text{соли}}$  по уравнению (7.33), растворимости соли по уравнению (7.34) и произведения растворимости соли по уравнению (7.36).

Экспериментальные и расчетные данные заносятся в таблицу 7.2.

Таблица 7.2

*Экспериментальные данные определения произведения растворимости малорастворимой соли и результаты их обработки*

Соль _____		Температура опыта _____					
№ п/п		К, См	$\kappa, \frac{\text{См}}{\text{см}}$	$\kappa_{\text{соли}}, \frac{\text{См}}{\text{см}}$	$\lambda_\infty, \frac{\text{См} \cdot \text{см}^2}{\text{моль}}$	Растворимость $c$ , моль/л	Произведение растворимости $L_P$
1	Вода			-	-	-	-
2	Раствор соли						
$L_P(\text{справочное}) =$							

Полученный результат сравнить со справочным значением произведения растворимости данной соли из приложения 8.

Таблица 7.3

Удельная электрическая проводимость водных растворов  
хлористого калия,  $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$

Температура, °С	Концентрация КСl, моль-экв/л		
	0,01	0,02	0,1
14	0,001121	0,002193	0,01025
15	0,001147	0,002243	0,01048
16	0,001173	0,002294	0,01072
17	0,001199	0,002345	0,01095
18	0,001225	0,002397	0,01119
19	0,001251	0,002449	0,01143
20	0,001278	0,002501	0,01167
21	0,001305	0,002553	0,01191
22	0,001332	0,002605	0,01215
23	0,001359	0,002659	0,01232
24	0,001386	0,002712	0,01264
25	0,001417	0,002765	0,01288
26	0,001441	0,002819	0,01313

### Вопросы для контроля и самоконтроля

1. Опишите принципиальную схему измерения электрической проводимости раствора электролита.
2. Почему нужно платинировать электроды для измерения электрической проводимости?
3. Почему проводить измерения необходимо при постоянной температуре?
4. Для чего вводится величина постоянной кондуктометрической ячейки  $\varphi$ ? Какой смысл имеет эта величина? Как она определяется?
5. Почему при измерении используется переменный ток высокой частоты?
6. Можно ли пользоваться постоянным током? Можно ли пользоваться переменным током низкой частоты?
7. Почему в работе необходимо пользоваться только дистиллированной водой?
8. Влияет ли количество жидкости, взятой для определения, на величину электрической проводимости? Что будет происходить, если электроды не полностью погружены в жидкость?
9. Какими справочными данными необходимо воспользоваться при обработке экспериментальных данных?

## Лабораторная работа № 8

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЕЛ ПЕРЕНОСА МЕТОДОМ ДВИЖУЩЕЙСЯ ГРАНИЦЫ

В растворе электролита молекулы вещества диссоциируют на ионы, которые движутся беспорядочно. При наложении на раствор электрического поля движение ионов становится направленным. Чем больше падение напряжения в растворе электролита вдоль направления электрического поля, тем выше скорость движения ионов в электрическом поле.

В переносе электричества через раствор электролита участвуют все ионы, однако доля их участия различна.

*Числа переноса* характеризуют роль отдельного иона в миграционном переносе зарядов в данном растворе электролита.

В бинарном растворе число переноса иона зависит от подвижности второго иона, а в многокомпонентном растворе зависит ещё и от соотношения концентраций компонентов раствора.

На основании чисел переноса в бинарных растворах можно рассчитывать важнейшие характеристики отдельных ионов: ионную электрическую проводимость, подвижность ионов. Кроме того, значения чисел переноса нужны и для проведения других расчетов в электрохимических процессах.

Для определения чисел переноса используются следующие методы:

- 1) *метод Гитторфа*
- 2) *метод движущейся границы*
- 3) *метод, связанный с измерением диффузионного потенциала в концентрационных цепях с переносом.*

### Цели работы

1. Определить числа переноса катионов и анионов исследуемых кислот различной концентрации методом движущейся границы.
2. Сделать выводы о зависимости чисел переноса от природы исследуемых кислот и от их концентрации.

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ Подвижность и числа переноса ионов

*Число переноса* ионов - это доля электричества, переносимая ионами данного вида через раствор электролита:

$$t_+ = \frac{Q_+}{Q_+ + Q_-}; \quad t_- = \frac{Q_-}{Q_+ + Q_-} \quad (8.1)$$

$$Q_+ + Q_- = Q \quad (8.2)$$

где  $t_+$ ,  $t_-$  - числа переноса катионов и анионов соответственно;

$Q_+$ ,  $Q_-$  - количество электричества, переносимое данным видом ионов через сечение раствора в течение заданного времени, Кл;

$Q$  - количество электричества, пропущенное через раствор электролита за то же время, Кл.

Количество электричества  $Q_i$ , перенесённое ионами  $i$ -го вида через данное сечение раствора электролита, определяется по уравнению:

$$Q_i = z_i F c_i u_i s \tau \quad (8.3)$$

где  $z_i$  - валентность ионов;  $c_i$  - концентрация ионов, моль/м<sup>3</sup>;  $u_i$  - абсолютная скорость движения ионов  $i$ -го вида,  $\frac{\text{м}^2}{\text{с} \cdot \text{В}}$ ;  $S$  - площадь сечения раствора электролита, м<sup>2</sup>;  $\tau$  - время, с;  $F$  - постоянная Фарадея,  $96500 \frac{\text{Кл}}{\text{моль} - \text{экв}}$ .

Число переноса является безразмерной величиной, изменяется в пределах  $0 < t_{\pm} < 1$ . Очевидно, что сумма чисел переноса всех ионов, присутствующих в растворе, равна единице, то есть  $\sum_i t_i = 1$ . Если в растворе присутствуют ионы только одного вещества, то для ионов данного электролита выполняется правило:  $t_+ + t_- = 1$ .

Для смесей электролитов число переноса каждого иона зависит

также от его концентрации в растворе: 
$$t_i = \frac{z_i c_i \nu_i}{\sum z_i c_i \nu_i}.$$

Числа переноса связаны со скоростями движения соответствующих ионов  $u_+$ ,  $u_-$  и их ионными электрическими проводимостями (подвижностями ионов)  $\lambda_+$ ,  $\lambda_-$ :

$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \quad t_- = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \quad (8.4)$$

учитывая, что:

$$\lambda_+ = F u_+ \quad \lambda_- = F u_- \quad (8.5)$$

Переносчиками тока в растворах электролитов служат ионы, но так как абсолютные скорости движения анионов и катионов в данном рас-

творе неодинаковы, то большую долю тока всегда переносят более быстрые ионы.

В электролизере при наложении потенциала на электроды различие в скоростях движения анионов и катионов приводит к тому, что они переносят разные количества электричества, но это не влечет за собой нарушения электронейтральности раствора, а лишь изменяет концентрацию электролита у катода и анода. *Катод* – это электрод, на котором протекают реакции восстановления, а *анод* – это электрод, на котором протекают реакции окисления. В результате этих реакций содержание электролитов вблизи электродов изменяется.

Связь между числами переноса, подвижностями ионов и изменением содержания электролита в катодном и анодном отделениях можно установить, составив материальный баланс процесса электролиза по методу Гитторфа.

Числа переноса зависят от: природы вещества и растворителя, концентрации, температуры, скорости движения ионов.

### Зависимость чисел переноса ионов от концентрации и температуры

Для бинарных растворов большинства солей, значения чисел переноса ионов находятся в пределах  $0,4 \div 0,6$ , то есть незначительно отклоняются от среднего значения  $0,5$ . Это объясняется тем, что подвижности катионов и анионов в растворах солей отличаются мало. Только в кислотах и щелочах, где подвижности ионов  $H^+$  и  $OH^-$  значительно превосходят подвижности других ионов, значения чисел переноса этих ионов лежат в пределах  $0,75 \div 0,85$  (табл. 8.1, 8.2).

Как правило, для иона с числом переноса  $< 0,5$  наблюдается уменьшение числа переноса с ростом концентрации; соответственно для второго иона с числом переноса  $> 0,5$  число переноса увеличивается (табл. 8.1, 8.2).

Таблица 8.1

*Числа переноса катионов в водных растворах кислот при 25°C*

Электролит	Концентрация, моль/л							
	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0
HCl	0,825	0,827	0,829	0,831	0,834	-	0,841	0,844
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	-	-	0,819	0,819	0,818	0,817	0,807

Таблица 8.2

Числа переноса катионов в водном растворе  $\text{HNO}_3$  при  $18^\circ\text{C}$

	Концентрация, моль/л				
	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2
Число переноса катионов	0,835	0,836	0,840	0,844	0,849

Иногда при увеличении концентрации раствора наблюдаются необычные зависимости и получаются значения чисел переноса отрицательные или больше единицы. Это характерно для растворов, в которых ионы склонны к образованию комплексных соединений или продуктов ассоциации с другими ионами либо молекулами. Еще Гитторф наблюдал, что в растворе  $\text{CdI}_2$  при увеличении концентрации от 0,0025 до 1 моль/л число переноса иона кадмия изменяется от 0,445 до  $-0,15$ , а иона иодида соответственно от 0,555 до 1,15. Он правильно объяснил это явление, указав, что при увеличении концентрации по реакции  $\text{Cd}^{2+} + 4\text{I}^- = \text{CdI}_4^{2-}$  образуются комплексные анионы, содержащие кадмий. Эти анионы переносят кадмий не к катоду, а к аноду, что искажает результаты измерений. Аналогичные эффекты наблюдаются в растворах слабых электролитов, например, слабых кислот  $\text{HA}$ , в которых возможно образование ассоциатов типа  $\text{A}^- \cdot \text{HA}$ , а в результате наблюдается дополнительный перенос молекул  $\text{HA}$  к аноду.

С ростом температуры абсолютные скорости ионов и подвижности ионов увеличиваются, но не в одинаковой мере. Поэтому числа переноса с изменением температуры также меняются (табл. 8.3).

Таблица 8.3

Влияние температуры на числа переноса катионов в водных растворах кислот

Электролит, его концентрация	Температура, $^\circ\text{C}$						
	5	10	15	20	25	35	45
$\text{HCl}$ 0,1 моль/л	0,850	0,846	0,840	0,837	0,831	0,823	0,814
$\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,1 моль/л	-	0,834	0,830	-	0,819	0,807	0,793

### Метод Гитторфа

Метод определения чисел переноса, разработанный Гитторфом в 1853-1859 гг., основан на измерении концентрационных изменений в растворе вблизи электродов.

Числа переноса измеряют в бинарных растворах сильных электролитов. Подбирают электроды, на которых протекает электродная реакция с участием либо катиона, либо аниона. Эти реакции должны протекать со 100 %-ным выходом по току, то есть необходимо исключить побочные реакции, в частности, связанные с выделением газов.

Для измерений применяют ячейку из трех связанных между собой камер (рис. 8.1). При прохождении тока через раствор концентрация раствора изменяется только в крайних камерах, где расположены электроды. В средней камере нет концентрационных градиентов, поэтому в ней диффузия отсутствует, и ионы перемещаются только в результате миграции. Во избежание нагревания ячейки используют незначительный ток.

После пропускания тока удаляют раствор отдельно из каждой камеры, не допуская смешения, и определяют массу и концентрацию каждой порции раствора. Из-за изменения плотности раствора удобнее использовать молярные концентрации.

При этом делается предположение, что количество воды в данной камере во время опыта не изменяется.

С помощью метода Гитторфа можно определить числа переноса ионов с погрешностью  $\pm 0,1\%$ . Преимущество этого метода – возможность использования концентрированных растворов. В разбавленных растворах ( $< 0,01$  моль/л) точность падает из-за трудностей измерения незначительных изменений концентрации.

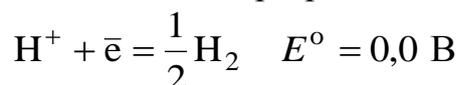
Определённые данным методом значения чисел переноса называют эффективными или гитторфовыми числами переноса.

### **Правила записи электродных реакций при электролизе**

Для того, чтобы определить какие реакции протекают на электродах при электролизе, нужно воспользоваться правилами записи электродных реакций:

1. Записать все теоретически возможные в данном процессе электродные реакции. По величине стандартного электродного потенциала выбрать наиболее вероятную реакцию для данного электрода. Чем меньше по модулю электродный потенциал, тем вероятнее реакция.

2. Все кислоты на любом катоде разряжаются с выделением водорода:



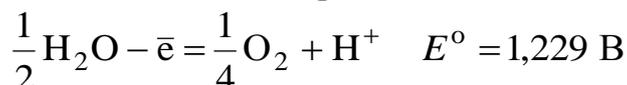
3. Щелочные и щелочно-земельные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba) на катоде не разряжаются из-за своего высокого потенциала:

реакция  $\text{Na}^+ + \bar{e} = \text{Na}$  не протекает, поскольку  $E^\circ = -2,714 \text{ В}$ , поэтому на катоде идет разряд воды с выделением водорода:

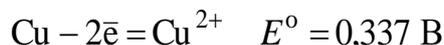


4. Все кислородсодержащие анионы ( $\text{SO}_4^{2-}$  и др.) на аноде не разряжаются из-за своего высокого потенциала:

например, вместо реакции  $\text{SO}_4^{2-} - \bar{e} = \frac{1}{2}\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , имеющей  $E^\circ = 2,010 \text{ В}$ , идет разряд воды с выделением кислорода:



5. Аноды из растворимых металлов (Cu, Zn, Pb, Sn, Ag, Cd, Ni, Fe, Co, Sb и др.) в первую очередь участвуют в анодной реакции:



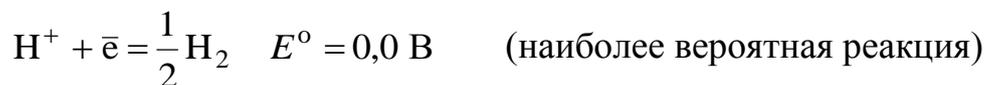
Рассмотрим применение этих правил для определения электродных реакций в методе Гитторфа на конкретных примерах.

### Электролиз водного раствора HCl

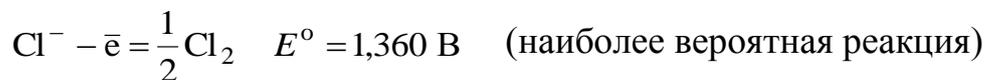
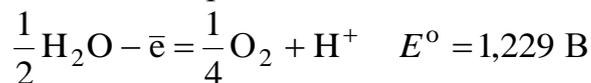
Рассмотрим электролиз водного раствора HCl. Определим числа переноса ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , используя метод Гитторфа. Электродами служат пластинки из инертного металла (платины).

В данном электролизере пространство между электродами разделено двумя пористыми диафрагмами на три отделения: катодное, среднее и анодное.

Исходя из справочных данных, запишем возможные реакции на катоде:



Возможные реакции на аноде:



На платиновом аноде идет вторая реакция, так как действительная (в отличие от справочной) величина потенциала на платиновом электроде для реакции с ионами  $\text{Cl}^-$  будет меньше, чем для реакции с водой.

В результате в катодном пространстве изменяется концентрация  $\text{HCl}$  и на катоде выделяется  $\text{H}_2$ ; в анодном - изменяется концентрация  $\text{HCl}$ , на аноде выделяется  $\text{Cl}_2$ .

Если пропустить через раствор 1 фарадей электричества, то по закону Фарадея на электродах выделится по 1 моль-экв водорода и хлора:



При этом через раствор пройдет  $t_+$  моль-экв катионов  $\text{H}^+$  от анода к катоду и  $t_-$  моль-экв анионов  $\text{Cl}^-$  от катода к аноду. Катионы  $\text{H}^+$  перенесут через данное поперечное сечение раствора электролита  $t_+$  фарадеев электричества от анода к катоду, а анионы  $\text{Cl}^-$  перенесут в обратном направлении  $t_-$  фарадеев. Всего катионы и анионы перенесут через поперечное сечение электролита  $t_+ + t_- = 1$  фарадей, или  $F$  Кл электричества.

Покажем на рис. 8.1 перемещение под действием электрического поля ионов раствора электролита и тех ионов, которые принимают участие в электродных реакциях.

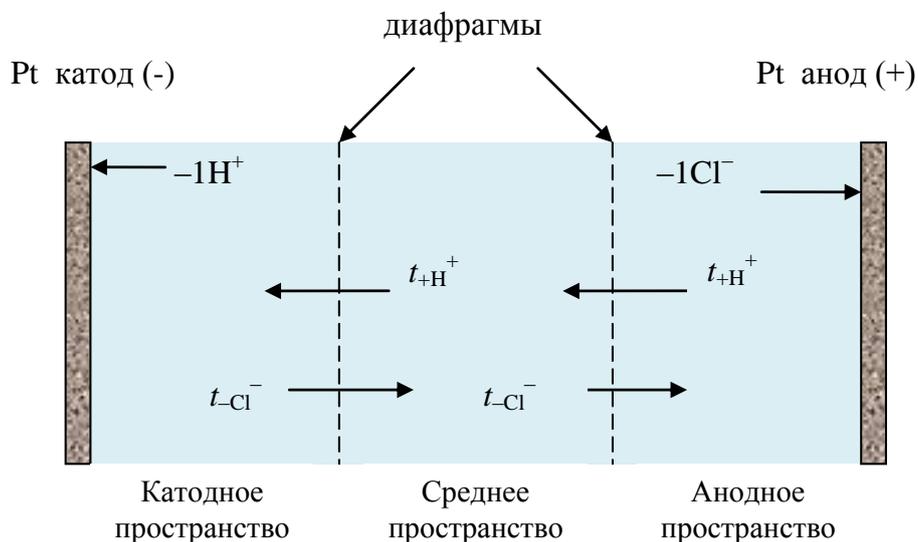


Рис. 8.1. Схема электролиза раствора  $\text{HCl}$  при определении чисел переноса ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{Cl}^-$

В катодном отделении на катоде из раствора выделяется 1 моль-экв ионов водорода. Из среднего отделения через диафрагму поступает в

катодное пространство  $t_+$  моль-экв ионов водорода ( $t_+H^+$ ) и из катодного отделения в среднее отделение уходит  $t_-$  моль-экв ионов хлора ( $t_-Cl^-$ ). В результате получаем *материальный баланс катодного пространства* (МБКП):

$$-1H^+ + t_+H^+ - t_-Cl^- = -(1-t_+)H^+ - t_-Cl^- = -t_-H^+ - t_-Cl^- = -t_-HCl$$

Таким образом:

1) в катодном пространстве происходит уменьшение содержания HCl на величину числа переноса  $t_-$ ;

2) число переноса  $t_-$  определяем из пропорции:

при пропускании одного фарадея электричества происходит убыль HCl на величину числа переноса  $t_-$ :  $1F \text{ ————— } t_-HCl$

при пропускании  $n$  фарадеев электричества происходит убыль HCl в катодном пространстве на величину  $\Delta n_K$  моль-экв:

$$nF \text{ ————— } \Delta n_K (HCl)$$

Решая пропорцию, находим число переноса по формуле:

$$t_- = \frac{\Delta n_K (HCl)}{n}$$

Таким образом, найдено число переноса отрицательного иона  $Cl^-$ .

В анодном отделении на аноде из раствора выделяется 1 моль-экв ионов  $Cl^-$ . Из среднего отделения в анодное пространство поступает  $t_-$  моль-экв ионов  $Cl^-$  и из анодного отделения в среднее уходит  $t_+$  моль-экв ионов  $H^+$ .

В результате получим *материальный баланс анодного пространства* (МБАП):

$$-t_+H^+ - 1Cl^- + t_-Cl^- = -t_+H^+ - (1-t_-)Cl^- = -t_+H^+ - t_+Cl^- = -t_+HCl$$

Таким образом:

1) в анодном пространстве происходит убыль HCl на величину числа переноса  $t_+$ ;

2) число переноса  $t_+$  определяем из пропорции:

при пропускании одного фарадея электричества происходит убыль HCl на величину числа переноса  $t_+$ :  $1F \text{ ————— } t_+HCl$

при пропускании  $n$  фарадеев электричества происходит убыль HCl на величину  $\Delta n_A$  моль-экв:

$$nF \text{ ————— } \Delta n_A (HCl)$$

Решая пропорцию, находим число переноса положительного иона  $H^+$  по формуле:

$$t_+ = \frac{\Delta n_A(\text{HCl})}{n}$$

В среднем отделении электролизера содержание HCl не изменится, так как через обе диафрагмы проходит одинаковое количество моль-экв ионов  $\text{H}^+$  в одном направлении и, соответственно, ионов  $\text{Cl}^-$  в другом направлении:

$$-t_+ \text{H}^+ + t_+ \text{H}^+ - t_- \text{Cl}^- + t_- \text{Cl}^- = 0$$

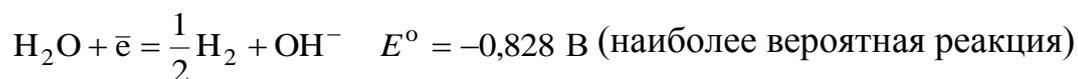
Таким образом, по изменению содержания электролита в катодном и анодном пространстве при электролизе можно определить числа переноса ионов.

### Электролиз водного раствора NaCl

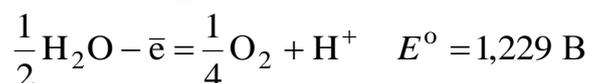
Рассмотрим электролиз водного раствора NaCl с инертными (платиновыми) электродами. Определим числа переноса ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , используя метод Гитторфа.

Исходя из справочных данных, запишем возможные реакции.

Возможные реакции на катоде:



Возможные реакции на аноде:



Предположим, что пропускаем через раствор 1 фарадей электричества, то есть в электродных реакциях будет участвовать  $1 \bar{e}$  (один электрон).

Реакции на электродах:



Покажем перемещение ионов электролита и тех ионов, которые принимают участие в электродных реакциях (рис. 8.2).

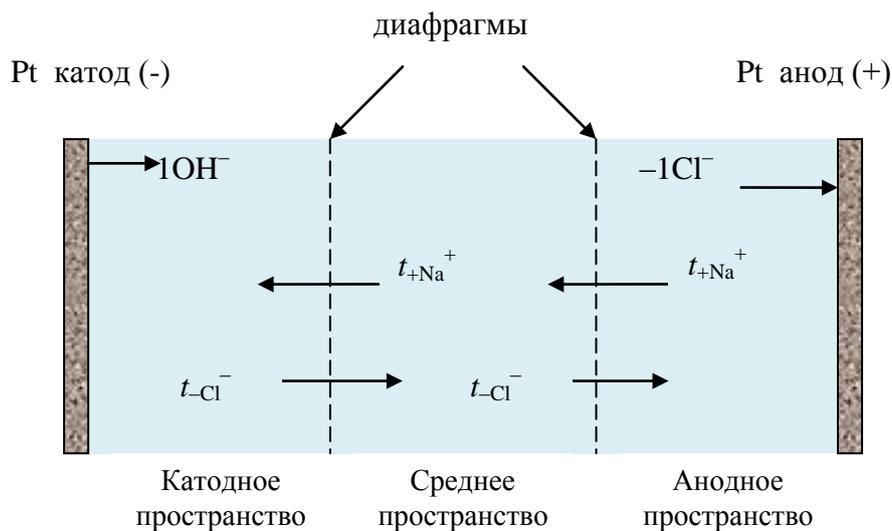


Рис. 8.2. Схема электролиза раствора NaCl при определении чисел переноса ионов Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup>

Составим материальный баланс катодного пространства (МБКП):

$$1\text{OH}^- + t_+\text{Na}^+ - t_-\text{Cl}^- = 1\text{OH}^- + (1\text{Na}^+ - t_+\text{Na}^+) - t_-\text{Cl}^- = 1\text{NaOH} - t_-\text{NaCl}$$

Таким образом:

1) величина 1 NaOH показывает, что в катодном пространстве происходит увеличение количества щелочи прямо пропорционально количеству пропущенного электричества;

2) по количеству моль-экв NaOH определяем количество пропущенных фарадеев электричества  $n$ ;

3) в катодном пространстве происходит убыль NaCl на величину числа переноса  $t_-$ ;

4) число переноса  $t_-$  определяем из пропорции:

при пропускании одного фарадея электричества происходит убыль NaCl на величину числа переноса  $t_-$ :  $1F \longrightarrow t_-\text{NaCl}$

при пропускании  $n$  фарадеев электричества происходит убыль NaCl в катодном пространстве на величину  $\Delta n_K$  моль-экв:

$$nF \longrightarrow \Delta n_K(\text{NaCl}),$$

из которой находим число переноса отрицательного иона Cl<sup>-</sup>:

$$t_- = \frac{\Delta n_K(\text{NaCl})}{n}$$

Материальный баланс анодного пространства (МБАП):

$$-t_+Na^+ - 1Cl^- + t_-Cl^- = -t_+Na^+ - (1-t_-)Cl^- = -t_+Na^+ - t_+Cl^- = -t_+NaCl$$

Таким образом:

1) в анодном пространстве происходит убыль NaCl на величину числа переноса  $t_+$ ;

2) число переноса  $t_+$  определяем из пропорции:  
при пропускании одного фарадея электричества происходит убыль NaCl на величину числа переноса  $t_+$ :  $1F \longrightarrow t_+NaCl$

при пропускании  $n$  фарадеев электричества происходит убыль NaCl на величину  $\Delta n_A$  моль-экв:  $nF \longrightarrow \Delta n_A(NaCl)$ ,

из которой находим число переноса положительного иона  $Na^+$ :

$$t_+ = \frac{\Delta n_A(NaCl)}{n}$$

*Материальный баланс среднего пространства (МБСП):*

$$t_+Na^+ - t_-Cl^- - t_+Na^+ + t_-Cl^- = 0$$

В среднем пространстве концентрация не изменилась, поэтому МБСП обычно не составляют.

### Электролиз водного раствора $NiSO_4$

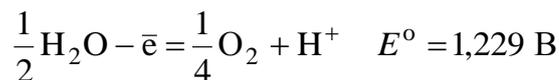
Рассмотрим электролиз водного раствора  $NiSO_4$  с железным катодом и никелевым анодом. Определим числа переноса ионов  $Ni^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$ , используя метод Гитторфа.

Исходя из справочных данных, запишем возможные реакции.

Возможные реакции на катоде:



Возможные реакции на аноде:



Реакции на электродах:



Суммарная реакция:  $\frac{1}{2} \text{Ni}$  (анод) =  $\frac{1}{2} \text{Ni}$  (катод)

то есть в результате процесса электролиза никелевый анод растворяется, а на железном катоде происходит осаждение металлического никеля. Этот процесс используется для нанесения металлических покрытий на различные изделия, в том числе и для защиты их от коррозии.

Рассмотрим возможность определения чисел переноса по схеме, приведенной на рис. 8.3.

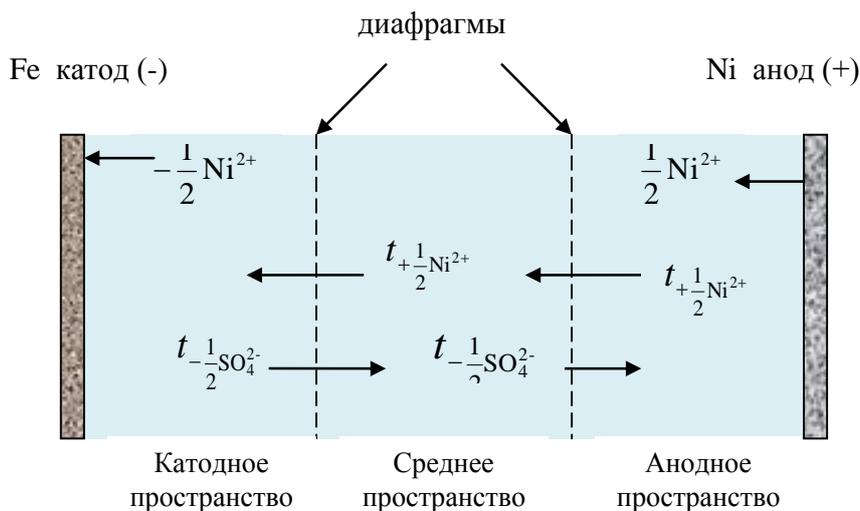


Рис. 8.3. Схема электролиза раствора  $\text{NiSO}_4$  при определении чисел переноса ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$

МБКП:

$$\begin{aligned}
 -\frac{1}{2} \text{Ni}^{2+} + t_+ \frac{1}{2} \text{Ni}^{2+} - t_- \frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-} &= -(1-t_+) \frac{1}{2} \text{Ni}^{2+} - t_- \frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-} = \\
 &= -t_- \frac{1}{2} \text{Ni}^{2+} - t_- \frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-} = -t_- \frac{1}{2} \text{NiSO}_4
 \end{aligned}$$

Таким образом:

1) в катодном пространстве происходит убыль  $\text{NiSO}_4$  на величину числа переноса  $t_-$ ;

2) число переноса  $t_-$  определяем из пропорции:

при пропускании одного фарадея электричества происходит убыль  $\text{NiSO}_4$  на величину числа переноса  $t_-$ :  $1F \text{ ————— } t_- \frac{1}{2} \text{NiSO}_4$

при пропускании  $n$  фарадеев электричества происходит убыль  $\text{NiSO}_4$  на величину  $\Delta n_K$  моль-экв:  $nF \text{ ————— } \Delta n_K (\text{NiSO}_4)$ ,

из которой находим число переноса отрицательного иона  $\text{SO}_4^{2-}$ :

$$t_- = \frac{\Delta n_{\text{K}}(\text{NiSO}_4)}{n}$$

МБАП:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}\text{Ni}^{2+} - t_+ \frac{1}{2}\text{Ni}^{2+} + t_- \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-} &= (1 - t_+) \frac{1}{2}\text{Ni}^{2+} + t_- \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-} = \\ &= t_- \frac{1}{2}\text{Ni}^{2+} + t_- \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-} = t_- \frac{1}{2}\text{NiSO}_4 \end{aligned}$$

Таким образом:

1) в анодном пространстве происходит прибыль моль-экв  $\text{NiSO}_4$  на величину числа переноса  $t_-$ ;

2) число переноса  $t_-$  определяем из пропорции:  
при пропускании одного фарадея электричества происходит прибыль  $\text{NiSO}_4$  на величину числа переноса  $t_-$ :  $1F \text{ ————— } t_- \frac{1}{2}\text{NiSO}_4$

при пропускании  $n$  фарадеев электричества происходит прибыль  $\text{NiSO}_4$  на величину  $\Delta n_{\text{K}}$  моль-экв:  $nF \text{ ————— } \Delta n_{\text{A}}(\text{NiSO}_4)$ ,

из которой находим число переноса:

$$t_- = \frac{\Delta n_{\text{A}}(\text{NiSO}_4)}{n}$$

И в этом случае определили число переноса отрицательного иона  $\text{SO}_4^{2-}$ . Для определения числа переноса иона  $\text{Ni}^{2+}$  нужно воспользоваться соотношением  $t_+ + t_- = 1$ .

### Метод движущейся границы

Данный метод был предложен Лоджем в 1886 г. и усовершенствован Лонгсвортом и др. в 1923 г.

В вертикально расположенной цилиндрической ячейке (рис. 8.4) создают резкую границу между двумя растворами электролита – исследуемым раствором электролита (например  $\text{HCl}$ ), для которого требуется найти число переноса, и индикаторным раствором электролита (например  $\text{CdCl}_2$ ), имеющего с первым общий анион.

При пропускании через ячейку тока в указанном на рисунке направлении, анионы в результате миграции перемещаются вниз, а ка-

тионы  $\text{H}^+$  и  $\text{Cd}^{2+}$  вверх. Первый из этих катионов  $\text{H}^+$  называют ведущим, второй  $\text{Cd}^{2+}$  – следящим ионом. Если подобрать условия опыта так, чтобы скорости миграции обоих видов катионов были одинаковы, то граница между растворами остается резкой и перемещается вверх с такой же скоростью. Эта скорость (или положение границы раздела) может быть измерена специальной оптической системой, которая регистрирует в каждый момент времени различие в показателях преломления исследуемого и индикаторного растворов. Точность измерения чисел переноса в методе движущейся границы определяется точностью отсчета положения этой границы.

Поскольку абсолютные скорости движения ионов неодинаковы, то выровнять их можно лишь соответствующим изменением градиента потенциала. Очевидно, что для ионов, имеющих меньшую абсолютную скорость, нужно создать больший градиент потенциала, а для ионов с большой абсолютной скоростью соответственно уменьшить его. Такое изменение градиентов потенциалов достигается подбором концентраций ионов индикатора и изучаемого электролита.

Для нахождения необходимого отношения концентраций пользуются регулирующим отношением Кольрауша:

$$\frac{t_x}{t_{\text{инд}}} = \frac{c_x}{c_{\text{инд}}} \quad (8.6)$$

где  $t_x, c_x$  - число переноса и концентрация (моль-экв/л) исследуемого иона;  $t_{\text{инд}}, c_{\text{инд}}$  - число переноса и концентрация (моль-экв/л) иона индикатора.

На опыте трудно заранее выбрать такую концентрацию индикаторного раствора, чтобы регулирующее соотношение точно соблюдалось. Поэтому выбирают несколько более низкую концентрацию, приводящую к большей скорости.

Взаимная диффузия ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{Cd}^{2+}$  постепенно размывает границу между растворами. Однако можно добиться того, чтобы при пропускании тока граница оставалась резкой. Для этого подбирают такой индикаторный раствор, чтобы заведомо выполнялось условие  $\lambda_{\text{H}^+} > \lambda_{\text{Cd}^{2+}}$ .

Метод движущейся границы используют при исследовании разбавленных растворов. Точность измерений в области концентраций 0,001 - ÷ 0,1 моль/л выше, чем в методе Гитторфа.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Описание лабораторной установки

Схема установки для определения чисел переноса ионов исследуемой кислоты методом движущейся границы представлена на рис. 8.4.

Лабораторная установка включает в себя:

- 1) источник постоянного тока;
- 2) электролизер в виде узкой стеклянной трубки (капилляра), отградуированной по объему и закрепленной вертикально на штативе;
- 3) платиновый катод вверху;
- 4) кадмиевый анод внизу;
- 5) для заполнения капилляра исследуемым раствором используется тонкая медная проволоочка.

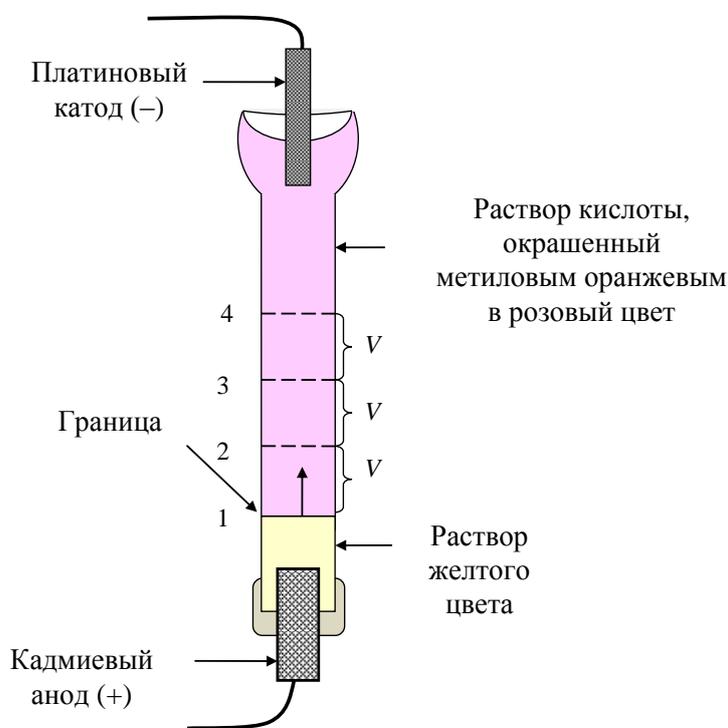


Рис. 8.4. Схема лабораторной установки

Кроме того, необходимы реактивы: растворы исследуемых кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) различной концентрации. Растворы должны быть подкрашены индикатором метиловым оранжевым и иметь розовую или красную окраску.

## Методика выполнения работы

Электролизер представляет собой узкую стеклянную трубку (капилляр), которая закрепляется вертикально на штативе (рис. 8.4). Центральная часть трубки откалибрована по объему (в мл). Снизу трубка закрыта пробкой со вставленным в неё кадмиевым стержнем, служащим анодом.

Электролизер необходимо заполнить первым раствором исследуемой кислоты с меньшей концентрацией. Раствор кислоты должен быть предварительно окрашен индикатором метиловым оранжевым. Заполнение капилляра (электролизера) раствором следует проводить с использованием тонкой медной проволоочки, чтобы удалить пузырьки воздуха из электролизера.

Сверху в электролизер следует опустить электрод из инертного металла, служащий катодом. Электролизер подключить к источнику постоянного тока, учитывая полярности электродов. Установить ток силой 3÷5 мА (по заданию преподавателя) и поддерживать его постоянным до конца эксперимента.

При электролизе будут протекать следующие реакции:



Под действием электрического поля ионы водорода перемещаются к катоду и заменяются в анодном пространстве на ионы кадмия, образующиеся за счет анодного растворения кадмия. Через некоторое время раствор в анодном пространстве становится нейтральным и практически бесцветным, так как индикатор метиловый оранжевый в присутствии ионов кадмия имеет слабо желтую окраску. Поэтому появляется граница между розовым раствором кислоты (в верхней части электролизера) и слабо желтым раствором соли кадмия (в нижней части электролизера).

С течением времени эта граница медленно перемещается вверх, со скоростью, равной скорости движения ионов водорода в электрическом поле электролизера. По длине электролизера сделать 4 метки (см. рис. 8.4), между которыми находится одинаковый объем раствора, например, 0,1 или 0,2 мл. Этот объем между соседними метками соответствует объему жидкости, через который пройдет движущаяся граница. Измерить время прохождения границы от 1 метки до 2 метки в секундах, а затем от 2 метки до 3 метки и, наконец, от 3 метки до 4 метки. Эксперимент с первым раствором закончить.

Отключить электролизер от источника тока. Вылить первый раствор, промыть электролизер дистиллированной водой.

Аналогично провести опыт с другими растворами исследуемой кислоты, имеющими различную концентрацию. Электролиз проводить при той же силе тока и с теми же метками, что и в эксперименте с первым раствором.

Для каждого исследуемого раствора кислоты рассчитать среднее время прохождения границы одного объема, используя данные по различным меткам.

Все результаты измерений и расчетов свести в таблицу 8.4.

Таблица 8.4

*Результаты эксперимента*

Вещество, его концентрация	№ опыта	Объем, мл	Сила тока, мА	Время, с	Число переноса катиона	Число переноса аниона
	1					
	2					
	3					
	1					
	2					
	3					

Для каждого раствора кислоты различной концентрации рассчитать по формуле (8.7) значения чисел переноса катиона кислоты:

$$t_+ = \frac{c V F}{1000 I \tau} \quad (8.7)$$

где  $c$  – концентрация раствора электролита, моль-экв/л;

$V$  – объем, мл;

$F$  – постоянная Фарадея, 96500 Кл/моль-экв;

$I$  – сила тока, А;

$\tau$  – время электролиза (среднее для данного раствора), с.

Числа переноса анионов кислоты определить из соотношения  $t_+ + t_- = 1$ .

Сравнить полученные значения чисел переноса со справочными их значениями, приведенными в табл.8.1, 8.2, 8.3 и рассчитать относительную погрешность в данном эксперименте.

Проанализировать полученные числа переноса катионов и анионов с точки зрения влияния природы и концентрации раствора электролита.

## Вопросы для контроля и самоконтроля

1. Что называется числом переноса?
2. Какую размерность имеет число переноса?
3. Почему число переноса катионов больше числа переноса анионов в растворах кислот и оснований? Обоснуйте ответ.
4. Какие факторы влияют на величину чисел переноса?
5. Какими экспериментальными методами можно определить числа переноса?
6. Какой электрод называется катодом?
7. Какой электрод называется анодом?
8. В чем заключается метод Гитторфа?
9. Назовите правила записи электродных реакций при электролизе.
10. Какие частицы нужно включать в материальный баланс катодного и анодного пространства?
11. В каком пространстве между электродами не изменяется материальный баланс?
12. Опишите установку для определения чисел переноса методом Гитторфа.
13. В чем заключается метод движущейся границы?
14. Опишите лабораторную установку для определения чисел переноса методом движущейся границы.
15. За счёт каких явлений образуется движущаяся граница?
16. Какие реакции протекают на электродах?
17. Может ли число переноса быть отрицательным? Обоснуйте ответ.

## Лабораторная работа №9

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ (pH) ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

*Потенциометрия* – это метод физико-химического анализа, основанный на экспериментальном определении электродных потенциалов с помощью измерения ЭДС соответствующих электрохимических цепей.

С помощью потенциометрии можно определить термодинамические характеристики электрохимических реакций, водородный показатель pH растворов, коэффициенты активности, произведение растворимости труднорастворимых соединений, константу равновесия реакций в растворе.

## Цель работы

Определить значение водородного показателя рН буферных растворов методом потенциометрии с использованием хингидронного и стеклянного электродов.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### Электродные потенциалы и ЭДС

*Электрохимические элементы* - это устройства, которые позволяют получать электрическую энергию за счет энергии химической реакции. Все процессы в электрохимическом элементе самопроизвольные и противоположны процессам при электролизе. Электрохимический элемент состоит как минимум из двух электродов (4, 6 и т.д.).

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

При переходе заряженных частиц через границу раздела двух фаз, например, раствор электролита – металл, возникает электрохимическая реакция. В результате этого металл и раствор приобретают электрический заряд, и на границе их раздела создается двойной электрический слой (ДЭС), которому соответствует скачок потенциала.

Скачки потенциалов, из которых складывается ЭДС гальванической цепи, можно разделить на три типа:

- 1) *контактные потенциалы*, возникающие на границе соприкосновения двух металлов;
- 2) *электродные потенциалы*, возникающие на границе соприкосновения металла с электролитом;
- 3) *диффузионные потенциалы*, возникающие на границе соприкосновения двух электролитов.

Механизм возникновения скачков потенциалов различен.

*Контактные потенциалы*. «Свободные» электроны металла могут выходить за границы ионной решетки. Скачок потенциала при соприкосновении двух металлов возникает за счет перехода свободных электронов из одного металла в другой. Так как энергетические уровни электронов в металлах не одинаковы, то из того металла, где этот уровень выше, будет переходить в другой металл, где этот уровень ниже, большее количество электронов, чем в обратном направлении за то же самое время. При этом металл, из которого преимущественно уходили электроны, зарядится положительно, а другой – отрицательно. *Кон-*

*тактные потенциалы*, как правило, малы, и при измерении ЭДС гальванических элементов их можно не учитывать.

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

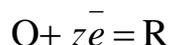
Если металл погружен в водный раствор своей соли, то ионы, находящиеся на поверхности кристаллической решетки металла, взаимодействуют с полярными молекулами воды. Их связь с остальными ионами кристаллической решетки ослабляется, и ионы переходят в слой раствора, прилегающего к поверхности металла. Одновременно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

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

*Диффузионные потенциалы.* Возникают на границе соприкосновения двух растворов разных электролитов или двух растворов, содержащих один и тот же электролит разной концентрации. В момент соприкосновения растворов ионы будут переходить из одного раствора в другой. Так как подвижности катионов и анионов различны, то и количество их, проходящее через границу соприкосновения растворов, будет различно. В результате, с одной стороны от поверхности раздела раствор зарядится положительно, а с другой стороны – отрицательно. Образуется двойной электрический слой с определенным скачком диффузионного потенциала. *Диффузионные потенциалы* невелики; их величина не превышает несколько сотых вольта.

Скачки потенциалов возникают и принимают равновесные значения через очень короткий промежуток времени после соприкосновения различных проводников до замыкания цепи. При замыкании цепи электроны потекут по соединительному проводу от более отрицательного электрода к электроду, обладающему более положительным потенциалом.

На положительном электроде (+) протекает процесс восстановления:



где R - восстановленная форма, O - окисленная форма.

На отрицательном электроде (-) протекает процесс окисления:



В результате процесса окисления происходит освобождение электронов, за счет которых электрод становится отрицательным.

Когда контактные потенциалы очень малы, а диффузионные потенциалы уменьшены почти до нуля с помощью солевого мостика, ЭДС гальванического элемента определяется разностью *электродных потенциалов*.

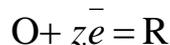
*ЭДС элемента* называется разность потенциалов на полюсах обратимого электрохимического элемента:

$$E = E_+ - E_-$$

где  $E_+$  - потенциал положительного электрода;  $E_-$  - потенциал отрицательного электрода.

### Уравнение электродного потенциала

Рассмотрим условие равновесия в обратимой электродной реакции:



Условием равновесия в электродной реакции служит равенство электрохимических потенциалов окисленной и восстановленной форм:

$$\bar{\mu}_O = \bar{\mu}_R \quad (9.1)$$

Электрохимический потенциал  $\bar{\mu}_i$  характеризует состояние заряженной частицы внутри фазы и равен сумме:

$$\bar{\mu}_O = \mu_O + zFg_O \quad (9.2)$$

$$\bar{\mu}_R = \mu_R + zFg_R \quad (9.3)$$

где  $\mu_O, \mu_R$  - химический потенциал окисленной и восстановленной форм соответственно;  $zFg_O, zFg_R$  - электрическая энергия окисленной и восстановленной форм;  $g_O, g_R$  - разность потенциалов между точкой внутри данной фазы и бесконечно удаленной точкой в вакууме.

Подставим (9.2) и (9.3) в (9.1):

$$\mu_O + zFg_O = \mu_R + zFg_R \quad (9.4)$$

$$\mu_O - \mu_R = zF(g_R - g_O) \quad (9.5)$$

Разность потенциалов между двумя точками, находящимися в глубине двух различных фаз называется *гальвани-потенциалом* (рис. 9.2).

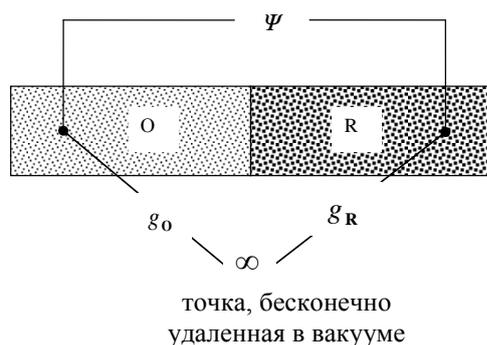


Рис. 9.2. Связь потенциалов  $g_O$ ,  $g_R$  и гальвани-потенциала  $\psi$

Поэтому в уравнении (9.5) заменяем разность потенциалов гальвани-потенциалом:

$$\psi = g_R - g_O$$

Уравнение (9.5) принимает вид:

$$\mu_O - \mu_R = zF\psi$$

Равновесный электродный потенциал равен:

$$\psi = \frac{\mu_O - \mu_R}{zF} \quad (9.6)$$

Химические потенциалы окисленной и восстановленной формы можно выразить через активности:

$$\mu_O = \mu_O^{(o)} + RT \ln a_O \quad (9.7)$$

$$\mu_R = \mu_R^{(o)} + RT \ln a_R \quad (9.8)$$

Подставим их в уравнение (9.6):

$$\psi = \frac{\mu_O^{(o)} - \mu_R^{(o)}}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_O}{a_R}$$

$$\psi^o = \frac{\mu_O^{(o)} - \mu_R^{(o)}}{zF} \quad (9.9)$$

где  $\psi^o$  - стандартный электродный потенциал;  $\psi$  - равновесный электродный потенциал, зависит от активности реагентов, участвующих в электродной реакции.

Получаем уравнение равновесного электродного потенциала:

$$\psi = \psi^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_O}{a_R} \quad (9.10)$$

Ввиду сложной природы и механизма возникновения электродных потенциалов их величину не представляется пока возможным вычислить, поэтому для практических расчетов используют условные значения равновесного и стандартного электродного потенциалов:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{O}}}{a_{\text{R}}}$$

или

$$E = E^{\circ} + \frac{b_0}{z} \ln \frac{a_{\text{O}}}{a_{\text{R}}} \quad (9.11)$$

где  $E^{\circ}$  - условный стандартный электродный потенциал по водородной шкале;  $E$  - условный равновесный электродный потенциал; коэффициент  $b_0 = \frac{RT}{F}$ .

Уравнение (9.11) можно записать через десятичный логарифм:

$$E = E^{\circ} + \frac{b}{z} \lg \frac{a_{\text{O}}}{a_{\text{R}}} \quad (9.12)$$

где коэффициент  $b = 2,303 \cdot b_0$ .

Для вычисления условных электродных потенциалов пользуются водородной шкалой, в которой при всех температурах за нуль выбран потенциал стандартного водородного электрода с активностью водородных ионов в растворе, равной единице, и давлением водорода, равном 0,1013 Мпа.

Значения стандартных потенциалов, вычисленные по отношению к водородному стандартному электроду, приведены в приложении 9.

### Типы электродов

В зависимости от природы электродной реакции различают несколько типов электродов.

#### 1. Электроды первого рода.

*Электродом первого рода* называют металл или неметалл, погруженный в раствор, содержащий его ионы.

Примером электрода первого рода может служить медный электрод в растворе соли меди.

Обозначение электрода	$\text{Cu}^{2+}   \text{Cu}$
Реакция на электроде	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$
Электродный потенциал	$E_{\text{Cu}^{2+} \text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+} \text{Cu}}^{\circ} + \frac{b_0}{2} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}$

При выводе уравнений электродного потенциала активность чистых твёрдых фаз принимается равной единице.

К неметаллическим электродам первого рода относится селеновый электрод.

Обозначение электрода	$\text{Se}^{2-}   \text{Se}$
Реакция на электроде	$\text{Se} + 2\bar{e} = \text{Se}^{2-}$
Электродный потенциал	$E_{\text{Se}^{2-} \text{Se}} = E_{\text{Se}^{2-} \text{Se}}^0 - \frac{b_0}{2} \ln a_{\text{Se}^{2-}}$

## 2. Электроды второго рода.

Электрод второго рода состоит из металла, покрытого слоем его малорастворимого соединения и погруженного в раствор растворимой соли, содержащий тот же анион, что и малорастворимое соединение.

К электродам второго рода относятся хлоридсеребряный и каломельный электроды.

### *Хлоридсеребряный электрод*

Обозначение электрода	$\text{Cl}^-   \text{AgCl}, \text{Ag}$
Реакция на электроде	$\text{AgCl} + \bar{e} = \text{Ag} + \text{Cl}^-$
Электродный потенциал	$E_{\text{Cl}^- \text{AgCl},\text{Ag}} = E_{\text{Cl}^- \text{AgCl},\text{Ag}}^0 - b_0 \ln a_{\text{Cl}^-}$

### *Каломельный электрод*

Обозначение электрода	$\text{Cl}^-   \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$
Реакция на электроде	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{т}) + 2\bar{e} = 2\text{Hg}(\text{ж}) + 2\text{Cl}^-$
Электродный потенциал	$E_{\text{Cl}^- \text{Hg}_2\text{Cl}_2,\text{Hg}} = E_{\text{Cl}^- \text{Hg}_2\text{Cl}_2,\text{Hg}}^0 - b_0 \ln a_{\text{Cl}^-}$

### *Типы каломельных электродов*

Каломельный электрод	Концентрация КСl	Потенциал при 298К, В
Децинормальный	0,1 М	0,3337
Нормальный	1,0 М	0,2801
Насыщенный	Насыщенный раствор	0,2412

Электроды второго рода широко применяются в электрохимических измерениях в качестве электродов сравнения, так как их потенциал устойчив во времени и хорошо воспроизводится.

## 3. Газовые электроды.

*Газовый электрод* состоит из инертного металла (обычно платины), контактирующего одновременно с газом и раствором, содержащим ионы этого газообразного вещества.

Примерами газовых электродов могут служить водородный, кислородный и хлорный электроды.

Обозначение электрода	$\text{H}^+   \text{H}_2, \text{Pt}$
Реакция на электроде	$\text{H}^+ + \bar{e} = \frac{1}{2} \text{H}_2$
Электродный потенциал	$E_{\text{H}^+ \text{H}_2} = E_{\text{H}^+ \text{H}_2}^{\circ} + b \lg \frac{a_{\text{H}^+}}{\tilde{p}_{\text{H}_2}^{1/2}} = b \lg a_{\text{H}^+} = -b_0 \text{pH}$

Содержание газообразного вещества, участвующего в электродной реакции, принято выражать в единицах относительного парциального давления чистого газа в газовой смеси:

$$\tilde{p}_{\text{H}_2} = \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{ст}}}$$

где  $p_{\text{H}_2}$  - парциальное давление газа;  $p_{\text{ст}}$  - стандартное давление.

Если  $p_{\text{H}_2} = p_{\text{ст}}$ , то относительное (безразмерное) давление водорода равно единице  $\tilde{p}_{\text{H}_2} = 1$ .

#### 4. Амальгамные электроды.

*Амальгамный электрод* состоит из амальгамы металла, контактирующей с раствором, содержащим ионы этого металла.

Обозначение электрода	$\text{Na}^+   \text{Na}, \text{Hg}$
Реакция на электроде	$\text{Na}^+ + \bar{e} + \text{Hg} = \text{Na}(\text{Hg})$
Электродный потенциал	$E_{\text{Na}^+ \text{Na}, \text{Hg}} = E_{\text{Na}^+ \text{Na}, \text{Hg}}^{\circ} + b_0 \ln \frac{a_{\text{Na}^+}}{a_{\text{Na}(\text{Hg})}}$

#### 5. Окислительно-восстановительные электроды.

*Окислительно-восстановительный электрод* состоит из инертного металла, погруженного в раствор, содержащий окисленную и восстановленную форму вещества.

Обозначается электрод  $\text{O}, \text{R} | \text{Pt}$ .

Электродная реакция  $\text{O} + z\bar{e} = \text{R}$

Различают простые и сложные окислительно-восстановительные электроды.

*Простой окислительно-восстановительный электрод*

Обозначение электрода	$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}   \text{Pt}$
Реакция на электроде	$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} = \text{Fe}^{2+}$
Электродный потенциал	$E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^{\circ} + b_0 \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$

*Сложный окислительно-восстановительный электрод*

Обозначение электрода	$\text{MnO}_4, 8\text{H}^+, \text{Mn}^{2+}   \text{Pt}$
Реакция на электроде	$\text{MnO}_4 + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
Электродный потенциал	$E_{\text{MnO}_4, \text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4, \text{Mn}^{2+}}^{\circ} + \frac{b_0}{5} \ln \frac{a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}$

### Определение рН растворов методом потенциометрии

Содержание ионов водорода в растворе можно выразить при помощи водородного показателя, который представляет собой отрицательный десятичный логарифм активности ионов:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} \quad (9.16)$$

Если в электродном процессе участвуют ионы водорода, то такой электрод можно использовать для определения рН раствора. Для определения рН раствора используются электроды: водородный, хингидронный и стеклянный.

### Определение рН растворов с использованием хингидронного электрода

*Хингидронный электрод* - это электрод из инертного металла (обычно платина или золото), погруженный в насыщенный раствор хингидрона в воде.

Хингидрон  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  представляет собой эквимолекулярное соединение хинона  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  и гидрохинона  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ . Хингидрон слабо растворяется в воде и в водном растворе распадается на хинон и гидрохинон.

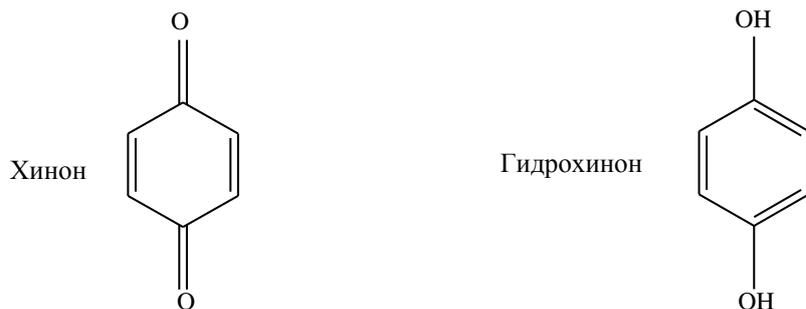
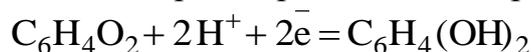


Рис. 9.3. Структурные формулы хинона и гидрохинона

Обозначение электрода:  $\text{H}^+$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  | Pt

В присутствии ионов водорода протекает электродная реакция:



Потенциал хингидронного электрода:

$$E_{\text{ХГ}} = E_{\text{ХГ}}^0 + \frac{b}{2} \lg \frac{a_{\text{X}} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{Г}}} \quad (9.17)$$

где  $a_{\text{X}}$ ,  $a_{\text{Г}}$  - активности хинона и гидрохинона в растворе, соответственно.

Поскольку концентрации хинона и гидрохинона в растворе одинаковы и их активности приблизительно равны  $a_{\text{X}} \approx a_{\text{Г}}$ , можно считать, что  $\frac{a_{\text{X}}}{a_{\text{Г}}} = 1$ .

Тогда электродный потенциал хингидронного электрода равен:

$$E_{\text{ХГ}} = E_{\text{ХГ}}^0 + b \lg a_{\text{H}^+} \quad (9.18)$$

$$E_{\text{ХГ}} = E_{\text{ХГ}}^0 - b \text{pH} \quad (9.19)$$

Для определения pH раствора составляют электрохимический элемент из хингидронного электрода (ХГ) и вспомогательного электрода сравнения с постоянным потенциалом, как правило, хлоридсеребряного электрода (ХСЭ):



Уравнение ЭДС элемента:

$$E = E_{\text{ХГ}} - E_{\text{ХСЭ}} \quad (9.20)$$

$$E = E_{\text{ХГ}}^0 - b \text{pH} - E_{\text{ХСЭ}} \quad (9.21)$$

Из уравнения (9.21) находим водородный показатель:

$$\text{pH} = \frac{E_{\text{ХГ}}^0 - E_{\text{ХСЭ}} - E}{b} \quad (9.22)$$

Сначала следует определить значения постоянных величин, входящих в уравнения (9.21) и (9.22): стандартный потенциал хингидронного электрода и потенциал хлоридсеребряного электрода, используя буферный раствор с известным значением рН. Из уравнения (9.21) находим разность этих потенциалов:

$$E' = E_{\text{хг}}^{\circ} - E_{\text{хсэ}} = E + b \text{ рН} \quad (9.23)$$

где  $E$  - ЭДС элемента при использовании буферного раствора с известным значением рН=4,62.

Рассчитываем рН раствора с неизвестным значением водородного показателя по формуле:

$$\text{рН}_x = \frac{E' - E_x}{b} \quad (9.24)$$

где  $E_x$  - ЭДС элемента в растворе с неизвестным значением водородного показателя  $\text{рН}_x$ .

*Достоинства хингидронного электрода:*

- 1) простота аппаратуры;
- 2) небольшая продолжительность измерения рН, так как равновесие на хингидронном электроде устанавливается быстро;
- 3) можно применять на воздухе;
- 4) применим во многих неводных и смешанных средах, включая водно-этанольные растворы, ацетон, фенолы и муравьиную кислоту.

*Недостатки хингидронного электрода:*

- 1) ограниченная область измерения рН от 1 до 8;
- 2) хингидронный электрод нельзя применять в растворах, где присутствуют окислители и восстановители, так как гидрохинон окисляется в хинон или, наоборот, хинон восстанавливается до гидрохинона. При этом  $a_x \neq a_r$ . Хингидронный электрод даёт неверные значения в присутствии белков, некоторых окислителей и при высоких концентрациях солей.

## **Определение рН растворов при помощи стеклянного электрода**

*Стеклянный электрод* – это ион-селективный электрод по отношению к ионам водорода, находящимся в растворе.

Стеклянный электрод представляет собой стеклянную трубку с тонкостенным шариком (мембраной) из специального стекла на конце. Внутри трубки находится раствор HCl определенной концентрации, в который погружен электрод сравнения – обычно хлоридсеребряный электрод.

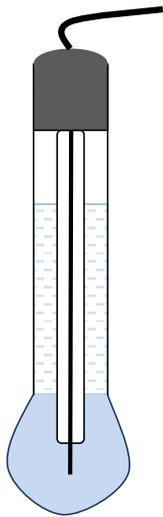


Рис. 9.4. Стекланный электрод

Хранить стеклянный электрод следует в 0,1 М растворе соляной кислоты.

Перед каждым измерением нужно промыть электрод дистиллированной водой и осушить стеклянный шарик фильтровальной бумагой.

Обозначение стеклянного электрода:



Содержащиеся в стекле ионы натрия обмениваются в растворе с ионами водорода, которые с анионным остатком образуют слабодиссоциированные кремниевые кислоты. Этот обмен идет до установления равновесия.

Электродная реакция представляет собой обмен ионами водорода между раствором и стеклом:



Потенциал стеклянного электрода:

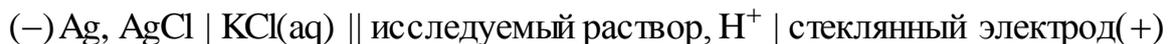
$$E_{\text{ст}} = E_{\text{ст}}^{\circ} + b \lg \frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_{\text{ст}}^+}} = E_{\text{ст}}^{\circ} + b \lg a_{\text{H}^+} \quad (9.25)$$

Активность ионов водорода стекла в уравнении (9.25) принимается равной единице  $a_{\text{H}_{\text{ст}}^+} = 1$ . Получаем уравнение потенциала:

$$E_{\text{ст}} = E_{\text{ст}}^{\circ} - b \text{pH} \quad (9.26)$$

Стандартный потенциал стеклянного электрода зависит от сорта стекла, состава раствора, наполняющего шарик, температуры и является его индивидуальной характеристикой, поэтому для определения pH электрод предварительно калибруют с помощью буферных растворов. Потенциал стеклянного электрода в значительном интервале температур и концентраций ионов водорода линейно зависит от pH раствора.

Для определения pH раствора составляют электрохимический элемент из стеклянного электрода и электрода сравнения. В качестве электрода сравнения обычно используется хлоридсеребряный электрод, потенциал которого сохраняет постоянную величину в ходе эксперимента:



$$\text{ЭДС элемента: } E = E_{\text{ст}} - E_{\text{хсэ}} = E_{\text{ст}}^{\circ} - b \text{pH} - E_{\text{хсэ}} \quad (9.27)$$

Уравнение для расчета водородного показателя:

$$\text{pH} = \frac{E_{\text{ст}}^{\circ} - E_{\text{хсэ}} - E}{b} \quad (9.28)$$

В уравнения (9.27) и (9.28) входят постоянные величины: стандартный потенциал стеклянного электрода  $E_{\text{ст}}^{\circ}$  и потенциал хлоридсеребряного электрода  $E_{\text{хсэ}}$ . Измерив ЭДС элемента с известным значением рН раствора можно рассчитать разность этих потенциалов, которую обозначим  $E'$  и выразим из уравнения (9.27):

$$E' = E_{\text{ст}}^{\circ} - E_{\text{хсэ}} = E + b \text{ рН} \quad (9.29)$$

где  $E$  - ЭДС элемента при использовании буферного раствора с известным значением рН=4,62.

После экспериментального определения величины  $E'$  можно определить водородный показатель другого раствора, значение рН<sub>х</sub> которого неизвестно, используя уравнение:

$$\text{рН}_x = \frac{E' - E_x}{b} \quad (9.30)$$

где  $E_x$  - ЭДС элемента в растворе с неизвестным значением водородного показателя рН<sub>х</sub>.

*Достоинства стеклянного электрода:*

- 1) определение рН в средах до 12-13;
- 2) не подвергается действию окислителей и восстановителей.

*Недостатки стеклянного электрода:*

- 3) хрупкие;
- 4) необходима калибровка;
- 5) сопротивление стеклянного электрода (мембраны) достаточно велико ( $10^8$ - $10^9$  Ом), поэтому при работе с ним необходимо использовать потенциометры с очень высоким входным сопротивлением.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Оборудование и реактивы

Для выполнения работы требуется следующее оборудование и реактивы:

1. Учебно-лабораторный комплекс «Химия» в комплектации:
  - центральный контроллер;
  - модуль «Электрохимия»;
  - два стеклянных стаканчика (50 мл);
  - датчик температуры;
  - стеклянный электрод;
  - хлоридсеребряный электрод;
  - платиновый или золотоуглеродистый электрод;

- шнуры для подсоединения электродов.
- 2. Буферный раствор с известным значением  $pH=4,62$  и пять растворов с неизвестным значением  $pH$ .
- 3.  $pH$ -метр/иономер со стеклянным электродом и хлоридсеребряным электродом сравнения.
- 4. Хингидрон.
- 5. Дистиллированная вода.

### Описание $pH$ -метра/иономера

Прибор  $pH$ -метр/иономер предназначен для измерения водородного показателя ( $pH$ ) и концентрации анионов и катионов в питьевых, природных, сточных водах, водных растворах проб почв и других материалов.

Рабочими условиями применения  $pH$ -метра/иономера ИТАН являются:

- температура окружающего воздуха: от 10 до 35°C;
- диапазон измерений водородного показателя: от (-1) до 14;
- диапазон измерений молярной концентрации анионов и катионов: от  $1,0 \cdot 10^{-6}$  до 10 моль/дм<sup>3</sup>.

Конструктивно  $pH$ -метр/иономер представляет собой прибор, состоящий из металлического корпуса, в котором расположены измерительный преобразователь (ИП), жидкокристаллический дисплей с сенсорной панелью управления, магнитная мешалка и держатель электродов. В правой части корпуса имеется гнездо для установки стакана с анализируемым раствором.

На передней панели  $pH$ -метра/иономера расположены:  
 ЭИ – разъем для измерительного электрода;  
 ТД – разъем для термодатчика;  
 ЭС – разъем для вспомогательного электрода сравнения.



Рис. 9.5. Иономер ИТАН

Управление режимами работы рН-метр/иономера, ввод параметров, подготовка электродов, градуировка рН-метр/иономера и проведение измерений осуществляются с помощью нажатия кнопок системного меню. Системное меню с управляющими кнопками отображается на дисплее при включении пробора.

### **Методика выполнения работы**

#### *Определение рН раствора с помощью стеклянного электрода.*

Тщательно вымытый стаканчик на 50 мл и электроды предварительно ополоснуть буферным раствором. Налить в стаканчик примерно 40 мл заранее приготовленного буферного раствора и установить в штатив модуля. Опустить в раствор термодатчик, стеклянный и хлоридсеребряный электроды так, чтобы они не касались стенок стаканчика.

Подключить электроды и термодатчик к модулю УЛК «Электрохимия» согласно приложению 3.

После установления равновесия (в течение 5 минут для стеклянного электрода) произвести измерение ЭДС составленного гальванического элемента.

Повторить опыт с другими приготовленными растворами. Между опытами следует ополаскивать стаканчик и электроды дистиллированной водой. Полученные данные занести в таблицу 9.1.

Измерение рН растворов можно также выполнить с помощью рН-метр/иономера (рис. 9.5), где в качестве измерительного электрода используется стеклянный электрод.

#### *Определение рН раствора с помощью хингидронного электрода.*

Для проведения измерений с хингидронным электродом заменяют стеклянный электрод на платиновый или золотоуглеродистый.

В каждый исследуемый раствор добавить небольшое количество хингидрона. Раствор хорошо перемешать до получения насыщенного раствора. Время установления равновесия после добавления хингидрона составляет примерно 3 минуты. После установления равновесия измерить ЭДС гальванического элемента.

Повторить серию опытов со всеми растворами. Между опытами следует ополаскивать стаканчик и электроды дистиллированной водой. Полученные данные занести в таблицу 9.1.

Рассчитать значения рН растворов, полученных двумя способами. Оценить погрешность каждого метода, сопоставить полученные значения с истинными значениями рН исследуемых растворов. Провести сравнительную оценку методов.

Результаты всех измерений и расчетов записать в табл. 9.1.

Таблица 9.1

*Экспериментальные данные и результаты их обработки*

Раствор	Стекло́нный электрод		Хингидро́нный электрод		Погрешность, %	
	$E, В$	pH	$E, В$	pH	стеклянный электрод	хингидронный электрод
pH=4,62						
№1						
...						

### Вопросы для контроля и самоконтроля

1. В чем заключается различие между понятиями: равновесный электродный потенциал, стандартный электродный потенциал, условный электродный потенциал, условный стандартный электродный потенциал? Как они связаны между собой?

2. Напишите уравнение зависимости равновесного электродного потенциала от активности.

3. Назовите типы электродов, их определения, обозначения и расчет электродного потенциала.

4. Как рассчитывается ЭДС гальванического элемента?

5. Какой электрод в электрохимическом элементе является положительным, а какой – отрицательным?

6. Какие электроды используются для определения pH растворов? Охарактеризуйте их достоинства и недостатки.

7. Влияет ли температура на значение pH? Обоснуйте ответ.

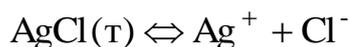
8. Какую роль выполняют стандартные электроды сравнения?

9. Назовите электроды, которые используются в качестве электродов сравнения.

### Лабораторная работа №10

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ МАЛОРАСТВОРИМОЙ СОЛИ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

Потенциометрия позволяет определить произведение растворимости малорастворимой соли. При растворении малорастворимой соли (например, хлорида серебра) в насыщенном растворе устанавливается равновесие в реакции:



Произведение растворимости можно выразить либо через активности, либо активности заменить на концентрации, так как насыщенный раствор малорастворимой соли является очень разбавленным раствором.

Для насыщенных растворов малорастворимых солей, не содержащих других веществ, повышающих ионную силу раствора, произведение активности и произведение растворимости совпадают:

$$L_{\text{AgCl}} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} \quad (10.1)$$

### Цель работы

Определить произведение растворимости малорастворимой соли при измерении ЭДС гальванического элемента с различной концентрацией растворов.

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В зависимости от природы и свойств электродов, из которых составлена электрохимическая цепь, различают *химические* и *концентрационные цепи*.

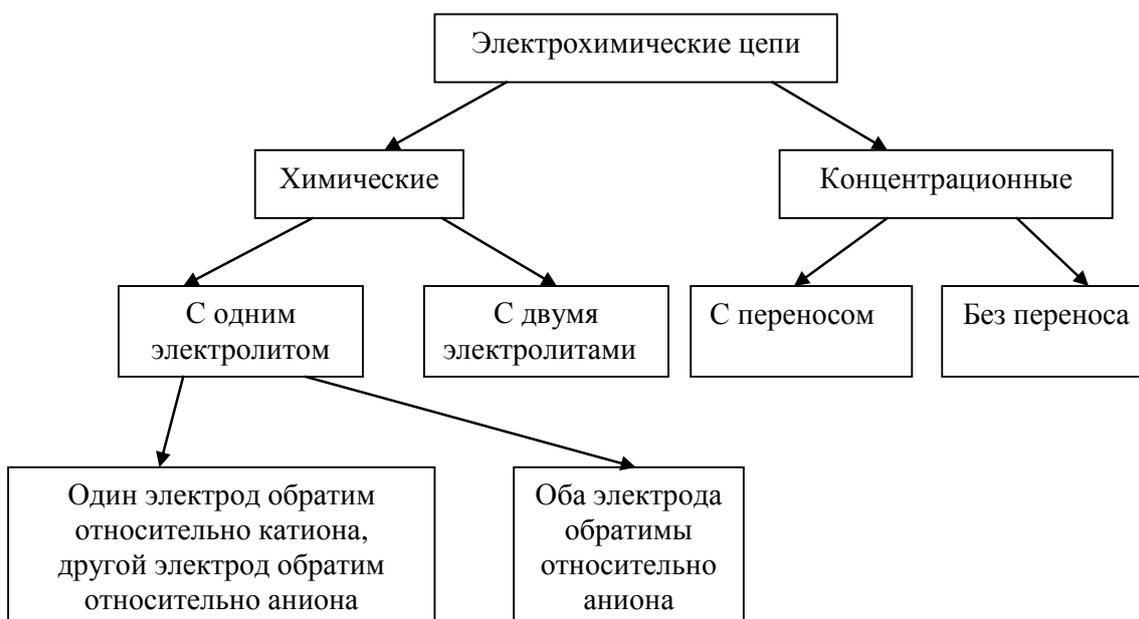


Рис. 10.1. Классификация электрохимических цепей

## Химические цепи

*Химическими* называются цепи, в которых электроды отличаются друг от друга химическими свойствами, а источником электрической энергии служит химическая реакция.

Химические цепи могут быть нескольких видов (рис. 10.1).

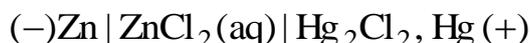
*Химические цепи с двумя электролитами* (элемент Даниэля-Якоби):



Реакции на электродах	$(-) \text{Zn}(\text{т}) = \text{Zn}^{2+} + 2\bar{e}$ $(+) \text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}(\text{т})$
Суммарная реакция	$\text{Zn}(\text{т}) + \text{CuSO}_4(\text{aq}) = \text{ZnSO}_4(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{т})$
ЭДС элемента	$E = E^0 + \frac{b_0}{2} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}$

*Химические цепи с одним электролитом* могут быть двух видов:

1) В цепях первого вида на одном электроде протекает реакция с участием катиона электролита (электрод первого рода), а на другом электроде - с участием аниона электролита (электрод второго рода).



Реакции на электродах	$(-) \text{Zn}(\text{т}) = \text{Zn}^{2+} + 2\bar{e}$ $(+) \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{т}) + 2\bar{e} = 2\text{Hg}(\text{ж}) + 2\text{Cl}^-$
Суммарная реакция	$\text{Zn}(\text{т}) + \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{т}) = 2\text{Hg}(\text{ж}) + \text{ZnCl}_2(\text{aq})$
ЭДС элемента	$E = E^0 - \frac{3b_0}{2} \ln a_{\pm\text{ZnCl}_2}$

2) В элементах второго вида на обоих электродах протекают реакции с участием одного и того же аниона электролита: например, один электрод - газовый, а другой - второго рода.



Реакции на электродах	$(-) 2\text{Hg}(\text{ж}) + 2\text{Cl}^- = \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{т}) + 2\bar{e}$ $(+) \text{Cl}_2(\text{г}) + 2\bar{e} = 2\text{Cl}^-$
Суммарная реакция	$2\text{Hg}(\text{ж}) + \text{Cl}_2(\text{г}) = \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{т})$
ЭДС элемента	$E = E_{\text{Cl}^- \text{Cl}_2}^0 - E_{\text{Cl}^- \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}}^0 = E^0$

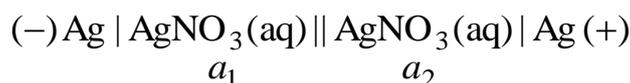
В данном элементе ЭДС не зависит от концентрации электролита и равна стандартной ЭДС. Химические цепи с одним электролитом широко применяются в физико-химических исследованиях.

### Концентрационные цепи

*Концентрационными* называются цепи, в которых оба электрода одинаковы по своей природе, но различаются активностью одного или нескольких участников электродной реакции. Электрическая энергия получается за счет выравнивания концентраций веществ в элементе.

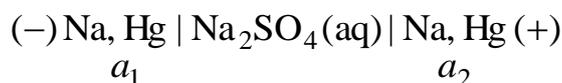
*Концентрационные цепи без переноса* могут быть следующих видов:

1) с одинаковыми электродами и двумя одинаковыми по природе, но разными по концентрации растворами электролитов, причем между растворами отсутствует непосредственное соприкосновение (изображается двойной сплошной вертикальной линией || - солевой мостик).



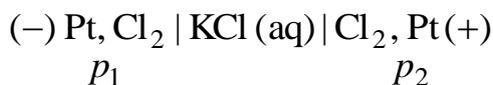
Реакции на электродах	$(-) \text{Ag}(\tau) = \text{Ag}^+ + \bar{e}$ $(+) \text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}(\tau)$
Суммарная реакция	$\text{Ag}(\tau) = \text{Ag}(\tau)$
ЭДС элемента	$E = b \lg \frac{a_{2\text{Ag}^+}}{a_{1\text{Ag}^+}} \quad a_{2\text{Ag}^+} > a_{1\text{Ag}^+}$

2) с электродами из двух сплавов (амальгам), одинаковых по природе, но разных по концентрации (с одним раствором электролита).



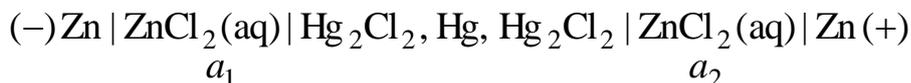
Реакции на электродах	$(-) \text{Na}(\text{Hg}) = \text{Na}^+ + \bar{e} + \text{Hg}$ $(+) \text{Na}^+ + \bar{e} + \text{Hg} = \text{Na}(\text{Hg})$
Суммарная реакция	$\text{Na}(\text{Hg})(a_1) = \text{Na}(\text{Hg})(a_2)$
ЭДС элемента	$E = b \lg \frac{a_{1\text{Na}(\text{Hg})}}{a_{2\text{Na}(\text{Hg})}} \quad a_{1\text{Na}(\text{Hg})} > a_{2\text{Na}(\text{Hg})}$

3) с газовыми электродами, одинаковыми по природе, но с разным давлением газа на электродах (с одним раствором электролита).



Реакции на электродах	(-) $2\text{Cl}^- = \text{Cl}_2 + 2\bar{e}$ (+) $\text{Cl}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Cl}^-$
Суммарная реакция	$\text{Cl}_2(p_2) = \text{Cl}_2(p_1)$
ЭДС элемента	$E = \frac{b_0}{2} \ln \frac{p_2}{p_1}$

4) цепь состоит из двух химических цепей (полуэлементов) с двумя электролитами разной концентрации, включенных навстречу друг другу.



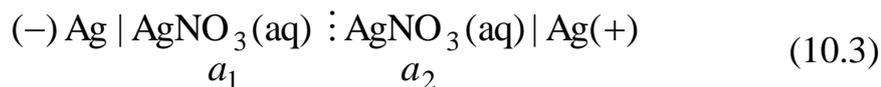
ЭДС элемента состоит из суммы ЭДС левого и правого полуэлемента:

$$E = E_{\text{Л}} + E_{\text{П}} \quad (10.2)$$

ЭДС Левого полуэлемента	$E_{\text{Л}} = E_{\text{Cl}^-   \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}   \text{Zn}}^0 - \frac{3b_0}{2} \ln a_{1\pm \text{ZnCl}_2}$
ЭДС Правого полуэлемента	$E_{\text{П}} = E_{\text{Zn}^{2+}   \text{Zn}}^0 - E_{\text{Cl}^-   \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}}^0 + \frac{3b_0}{2} \ln a_{2\pm \text{ZnCl}_2}$
Суммарная реакция	$\text{ZnCl}_2(a_{2\pm}) = \text{ZnCl}_2(a_{1\pm})$
ЭДС элемента	$E = \frac{3b_0}{2} \ln \frac{a_{2\pm \text{ZnCl}_2}}{a_{1\pm \text{ZnCl}_2}}$

*Концентрационными элементами с переносом* называются элементы с одинаковыми электродами и двумя одинаковыми по природе, но разными по концентрации растворами электролитов, причем между растворами имеется непосредственная граница соприкосновения (изображается вертикальной пунктирной линией :). Обычно на границе между растворами помещают пористую диафрагму для того, чтобы замедлить перемешивание растворов.

В концентрационной цепи с переносом:



более концентрированным раствором является правый раствор  $a_2 > a_1$ , и диффузия  $\text{AgNO}_3$  происходит справа налево через границу между растворами. Подвижность аниона  $\text{NO}_3^-$  больше, чем подвижность катиона  $\text{Ag}^+$  (при температуре 298К  $\lambda_{\text{NO}_3^-} = 71,44 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{Ag}^+} = 61,9 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ ), поэтому анион скорее пересечет границу между растворами. В результате слева от границы появляется избыточный отрицательный заряд, а справа - положительный и на границе растворов возникает двойной электрический слой (ДЭС) и диффузионный потенциал  $\varphi_D$  (рис. 10.2).

Возникновение диффузионного потенциала обусловлено неодинаковыми скоростями движения ионов, и его величина обычно имеет относительно небольшое значение.

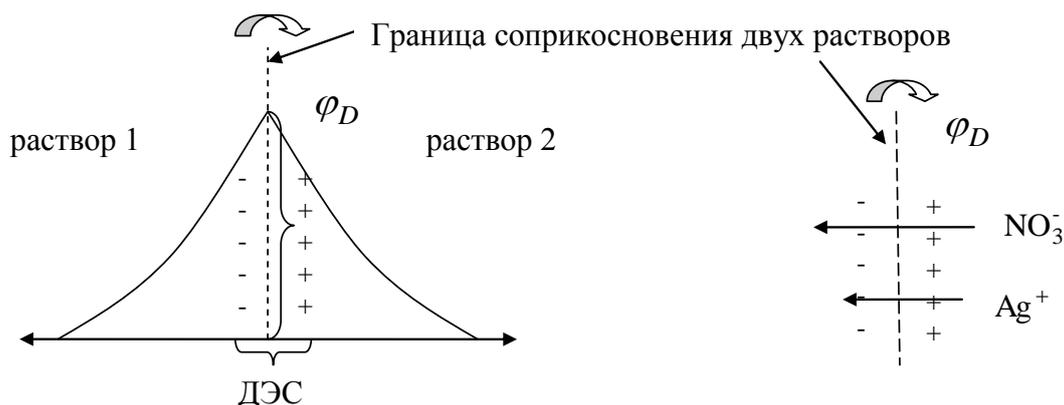


Рис. 10.2. ДЭС и диффузионный потенциал

По мере удаления от границы вглубь раствора и выравнивания концентраций из-за теплового движения ионов диффузионный потенциал постепенно уменьшается и на некотором расстоянии от границы становится равным нулю.

ЭДС цепи (10.3) с учетом диффузионного потенциала определяется по уравнению:

$$E_D = E + \varphi_D \quad (10.4)$$

где  $E$  – ЭДС цепи без учета диффузионного потенциала равна:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (10.5)$$

В случае если электроды обратимы относительно катионов электролита, то диффузионный потенциал можно рассчитать по уравнению:

$$\varphi_D = (2t_- - 1) \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (10.6)$$

Уравнение для расчета ЭДС с учетом диффузионного потенциала:

$$E_D = 2t_- \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (10.7)$$

Если соприкасаются два раствора различной концентрации одного и того же электролита, а электроды обратимы относительно анионов электролита, то диффузионный потенциал рассчитывается по уравнению:

$$\varphi_D = (2t_+ - 1) \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (10.8)$$

Диффузионный потенциал на границе двух разных сильных электролитов одинаковой концентрации, но имеющих один общий ион, можно рассчитать по уравнению:

$$\varphi_D = \frac{RT}{F} \ln \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \quad (10.9)$$

где  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  - эквивалентные электрические проводимости двух растворов электролитов.

Диффузионный потенциал снижает точность физико-химических исследований и его стараются устранить. Для этого, на границе двух растворов помещают *солевой мостик*. Солевой мостик заполнен концентрированным раствором электролита:  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Высокая концентрация электролита приводит к тому, что  $\varphi_D$  на границе между солевым мостиком и раствором определяется диффузией ионов электролита. Уменьшение величины диффузионного потенциала  $\varphi_D$  объясняется тем, что подвижности ионов указанных солей имеют близкие значения (при 298К):  $\lambda_{\text{K}^+} = 73,52$  и  $\lambda_{\text{Cl}^-} = 76,52$ ;  $\lambda_{\text{NH}_4^+} = 73,5$  и  $\lambda_{\text{NO}_3^-} = 71,44 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ .

### **Определение произведения растворимости малорастворимой соли**

Для определения произведения растворимости какого-либо галогенида серебра необходимо составить гальванический элемент, в котором

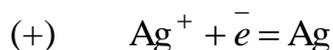
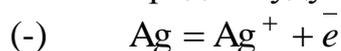
в качестве одного электрода используется электрод I рода, другим электродом служит электрод II рода с осадком исследуемого соединения AgCl на электроде:



Диффузионный потенциал в элементе устранен.

Рассмотрим электрод II рода как электрод I рода.

На электродах будут протекать следующие реакции:



Уравнение Нернста для электродов:

$$E_+ = E_{Ag^+|Ag}^0 + b \lg a_{Ag^+}$$

$$E_- = E_{Ag^+|Ag}^0 + b \lg a_{xAg^+}$$

где  $a_{Ag^+}$  — активность ионов серебра в растворе  $AgNO_3$ ;  $a_{xAg^+}$  — активность ионов серебра, обусловленная растворимостью малорастворимой соли AgCl.

Выражение ЭДС данного элемента:

$$E = E_+ - E_- = E_{Ag^+|Ag}^0 + b \lg a_{Ag^+} - E_{Ag^+|Ag}^0 - b \lg a_{xAg^+} \quad (10.11)$$

Из произведения растворимости  $L_{AgCl} = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-}$ , выразим актив-

ность ионов серебра:

$$a_{xAg^+} = \frac{L_{AgCl}}{a_{Cl^-}} \quad (10.12)$$

Подставим (10.12) в уравнение ЭДС (10.11), сократив при этом стандартные потенциалы:

$$E = b \lg a_{Ag^+} - b \lg \frac{L_{AgCl}}{a_{Cl^-}}$$

Преобразуем уравнение к виду:

$$E = b \lg \frac{a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-}}{L_{AgCl}} \quad (10.13)$$

где  $a_{Ag^+}$  и  $a_{Cl^-}$  — активности ионов серебра и хлора в растворах  $AgNO_3$  и  $KCl$ , соответственно.

Из выражения (10.13) получим уравнение для расчета произведения растворимости:

$$L_{AgCl} = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} \cdot 10^{-\frac{E}{b}} \quad (10.14)$$

Таким образом, для определения произведения растворимости малорастворимого соединения необходимо измерить ЭДС элемента при известных активностях иона серебра  $\text{Ag}^+$  в растворе  $\text{AgNO}_3$  и иона хлора  $\text{Cl}^-$  в растворе  $\text{KCl}$ .

При небольшой концентрации ионов в растворе (менее 0,01 М) и отсутствии посторонних ионов можно принять активности ионов равными их концентрациям и проводить расчеты без учета коэффициентов активности.

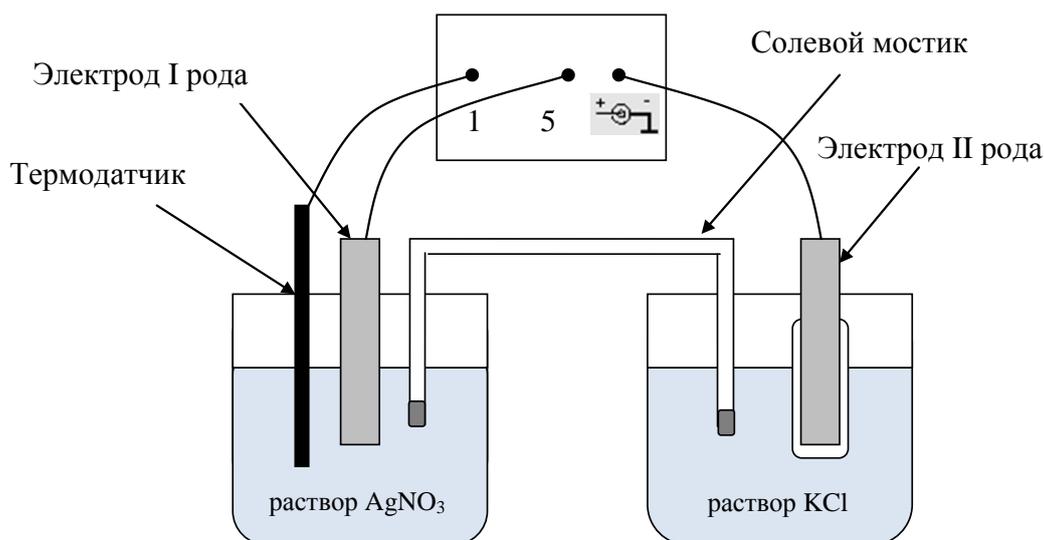
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Оборудование и реактивы

Для выполнения работы требуется следующее оборудование и реактивы:

1. Учебно-лабораторный комплекс «Химия» в комплектации:
  - модуль «Электрохимия», центральный контроллер;
  - два стеклянных стаканчика объемом по 50 мл;
  - два серебряных электрода; электролитический мостик;
  - два шнура для подключения электродов.
2. Раствор  $\text{KCl}$  с концентрацией 0,01 М.
3. Раствор  $\text{AgNO}_3$  с концентрацией 0,01 М.
4. Две пипетки на 10 мл.

Гальванический элемент состоит из двух серебряных электродов (рис. 10.3).



*Рис. 10.3. Концентрационный элемент без переноса для определения произведения растворимости малорастворимой соли  $\text{AgCl}$*

Электроды погружены в разные растворы и соединяются электролитическим мостиком, заполненным раствором  $KNO_3$ . Так как подвижности ионов калия и нитрат-ионов близки, величина диффузионного потенциала не будет существенно влиять на результаты измерений.

Первоначально оба стеклянных стаканчика заполняют раствором  $AgNO_3$  для того, чтобы проверить правильность приготовления электродов. Затем, раствор из правого стаканчика заменяют раствором галогенида калия (не промывая при этом стаканчик) и правый электрод приобретает свойства электрода второго рода.

*Раствор нитрата серебра плохо хранится, поэтому для проведения работы необходимо использовать свежеприготовленный раствор, который слегка подкисляется азотной кислотой для предотвращения гидролиза.*

### **Методика выполнения работы**

Перед началом эксперимента следует убедиться в чистоте ячейки и электродов. Для этого поверхность серебряных электродов осторожно, но тщательно очищают лезвием от оксидов или сульфидов серебра, которые могли бы образоваться при хранении электродов.

Тщательно вымытые стаканчики установить в штатив модуля и налить в каждый из них примерно по 20 мл заранее приготовленного раствора нитрата серебра. Установить электролитический мостик, как показано на рис. 10.3, подключить серебряные электроды и термодатчик согласно приложению 3.

Измерить ЭДС составленного гальванического элемента. Если величина ЭДС превышает по абсолютному значению 2 мВ, то подготовку электродов повторяют. Если не превышает, то продолжают выполнение работы.

Из правого стаканчика выливают раствор нитрата серебра в специально имеющийся слив  $AgNO_3$  и, не промывая стаканчик, наливают в него 20 мл подготовленного раствора хлорида калия.

Измеряют ЭДС гальванического элемента и заносят полученное значение в табл. 10.1.

Затем следует разбавить раствор  $KCl$  в два раза. Для этого, отбирают пипеткой 10 мл раствора и помещают вместо него 10 мл дистиллированной воды (целесообразно использовать две пипетки - одну для раствора, другую для воды).

Повторить разбавление раствора  $KCl$  с последующим измерением ЭДС 2–3 раза.

Результаты измерений записать в таблицу 10.1.

Таблица 10.1

*Экспериментальные данные и результаты их обработки*

№ опыта	$c_{\text{AgNO}_3}$	$c_{\text{KCl}}$	$E, \text{В}$	$L_{\text{AgCl}}$	$L_{\text{AgCl}}$ (из справочника)
1					
2					
3					
4					

Рассчитать произведение растворимости  $\text{AgCl}$  для разных концентраций растворов по формуле (10.14), заменяя активности растворов  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{KCl}$  концентрациями. Усреднить полученные значения произведения растворимости. Сравнить полученный результат с данными, приведенными в приложении 8.

### **Определение произведения растворимости малорастворимых солей серебра с учетом активности ионов в растворе**

Порядок выполнения этой работы такой же, как и предыдущей. Только вместо разбавленных растворов  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{KCl}$  используются растворы с большей концентрацией (0,1 М). Электролитический мостик следует заполнить 0,1 М раствором  $\text{KNO}_3$ .

Для растворов электролитов, обладающих значительной ионной силой, необходимо при вычислении активности ионов учитывать их коэффициенты активности, в частности средний коэффициент активности электролита в данном растворе  $f_{\pm}$ .

$$a_{\pm} = \nu_{\pm} \cdot f_{\pm} \cdot c \quad (10.15)$$

где  $c$  - молярная концентрация электролита.

Поэтому активности ионов рассчитываются по уравнениям:

$$a_{\text{Ag}^+} = a_{\pm\text{AgNO}_3} = f_{\pm\text{AgNO}_3} \cdot c_{\text{AgNO}_3}$$

$$a_{\text{Cl}^-} = a_{\pm\text{KCl}} = f_{\pm\text{KCl}} \cdot c_{\text{KCl}}$$

с учетом того, что для используемых электролитов  $\nu_{\pm} = 1$ .

Средние ионные коэффициенты активности электролитов  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{KCl}$  определяются по справочным данным (см. приложение 10).

В случае если значение коэффициента активности электролита неизвестно, его можно с некоторым приближением вычислить из уравнения Дэвиса:

$$\lg f_{\pm} = -\frac{|z_+ \cdot z_-| A \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 0,1|z_+ \cdot z_-| I \quad (10.16)$$

где  $z_+, z_-$  - заряд или валентность катиона и аниона, соответственно;  $I$  - ионная сила раствора, которая определяется по уравнению (11.15).

Кроме того, значение коэффициента активности электролита можно рассчитать, используя первое приближение Дебая – Хюккеля (11.16).

Рассчитать произведение растворимости малорастворимой соли AgCl по уравнению (10.14).

Результаты измерений и расчетов записать в табл. 10.2.

Сравнить полученные данные со справочными (приложение 8) и сделать выводы по работе.

Таблица 10.2

*Экспериментальные данные и результаты их обработки*

№ опыта	$c_{\text{KCl}}$	$\gamma_{\pm\text{KCl}}$	$E, \text{В}$	$a_{\pm\text{KCl}}$	$L_{\text{AgCl}}$	$L_{\text{AgCl}}$ (из справочника)
1						
2						
3						
4						
$c_{\text{AgNO}_3} =$		$\gamma_{\pm\text{AgNO}_3} =$		$a_{\pm\text{AgNO}_3} =$		

### Вопросы для контроля и самоконтроля

1. Какие электрохимические цепи называются концентрационными цепями?
2. Объясните на примере правила условной записи электрохимических цепей.
3. Когда в электрохимической цепи возникает диффузионный потенциал и по какой причине?
4. Как можно устранить диффузионный потенциал?
5. Напишите уравнения для расчета диффузионного потенциала.
6. Как можно учесть неидеальные свойства раствора при переходе от концентрации иона к его активности?

## Лабораторная работа № 11

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕГО КОЭФФИЦИЕНТА АКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТА МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

Потенциометрия (метод ЭДС) является наиболее простым экспериментальным методом и обеспечивает высокую точность определения среднего коэффициента активности. Определение проводят с помощью гальванических элементов без жидкостной границы, составленных из электродов, обратимых по отношению к ионам электролита.

#### Цель работы

Определить методом потенциометрии средний коэффициент активности сильного электролита (хлорида кадмия, соляной кислоты) при различной концентрации растворов.

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

#### Активность

В растворах электролитов наблюдаются, как правило, более значительные отклонения от идеальности, чем в растворах веществ, не являющихся электролитами. Объясняется это электростатическим взаимодействием между ионами. В растворах сильных электролитов (даже в разбавленных растворах) электростатическое взаимодействие между ионами велико и их нужно рассматривать как неидеальные растворы и использовать метод активности.

*Активность* – это величина, которую нужно подставить в выражение для химического потенциала компонента в идеальном растворе, чтобы получить действительное значение химического потенциала данного компонента в неидеальном растворе.

В растворах слабых электролитов силы электростатического взаимодействия между ионами меньше по сравнению с растворами сильных электролитов той же концентрации. Это объясняется частичной диссоциацией слабых электролитов.

Химический потенциал ионов в растворе электролита:

$$\mu_+ = \mu_+^{(0)} + RT \ln a_+ = \mu_+^{(0)} + RT \ln(\gamma_+ m_+) \quad (11.1)$$

$$\mu_- = \mu_-^{(0)} + RT \ln a_- = \mu_-^{(0)} + RT \ln(\gamma_- m_-) \quad (11.2)$$

где  $\mu_+^{(0)}$ ,  $\mu_-^{(0)}$  – стандартные химические потенциалы положительных и отрицательных ионов в растворе:  $a_+$ ,  $a_-$  - активности положительных и

отрицательных ионов в растворе;  $\gamma_+, \gamma_-$  - коэффициенты активности ионов;  $m_+, m_-$  - моляльная концентрация ионов.

Активности катиона и аниона можно выразить соотношениями:

$$a_+ = \gamma_+ \cdot m_+ \qquad a_- = \gamma_- \cdot m_- \qquad (11.3)$$

Экспериментально определить активности катиона  $a_+$  и аниона  $a_-$  невозможно, поэтому введено понятие средней активности ионов электролита  $a_{\pm}$ .

*Средняя активность ионов электролита* – это среднее геометрическое из активностей катиона и аниона электролита:

$$a_{\pm} = \left( a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-} \right)^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}} \qquad (11.4)$$

где  $\nu_+, \nu_-$  - число положительных и отрицательных ионов, образующихся при диссоциации 1 моль электролита.

В уравнении (11.4) заменим активности ионов выражениями (11.3) и преобразуем:

$$a_{\pm} = \left( \gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-} \right)^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}} \cdot \left( m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-} \right)^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}} \qquad (11.5)$$

или

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm} \qquad (11.6)$$

где  $\gamma_{\pm}$  - средний коэффициент активности электролита:

$$\gamma_{\pm} = \left( \gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-} \right)^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}} \qquad (11.7)$$

$m_{\pm}$  - средняя моляльная концентрация ионов электролита:

$$m_{\pm} = \left( m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-} \right)^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}} \qquad (11.8)$$

Моляльные концентрации ионов  $m_+$  и  $m_-$  связаны с концентрацией раствора электролита:

$$m_+ = m \cdot \nu_+ \qquad m_- = m \cdot \nu_- \qquad (11.9)$$

Подставив выражения (11.9) в (11.8) получаем соотношение между концентрацией электролита и средней концентрацией ионов электролита:

$$m_{\pm} = m \left( \nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-} \right)^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}} \qquad (11.10)$$

или

$$m_{\pm} = m \cdot \nu_{\pm} \qquad (11.11)$$

где среднее число ионов электролита:

$$\nu_{\pm} = \left( \nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-} \right)^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}} \qquad (11.12)$$

Таким образом, среднюю активность ионов электролита можно рассчитать по формуле:

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

Среднюю активность ионов электролита можно выразить через молярную концентрацию:

$$a_{\pm} = \nu_{\pm} \cdot f_{\pm} \cdot c \quad (11.13)$$

где  $c$  - молярная концентрация электролита, моль/л;  $f_{\pm}$  - средний коэффициент активности, зависящий от молярной концентрации.

Между общей активностью сильного электролита в растворе и средней активностью ионов электролита существует соотношение:

$$a^{\nu} = a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm} = \nu_{\pm} \cdot \gamma_{\pm} \cdot m \quad (11.14)$$

где  $\nu = \nu_{+} + \nu_{-}$ .

Средний коэффициент активности зависит от концентрации раствора электролита:  $f_{\pm} = f(c)$ ,  $\gamma_{\pm} = f(m)$  (рис. 11.1).

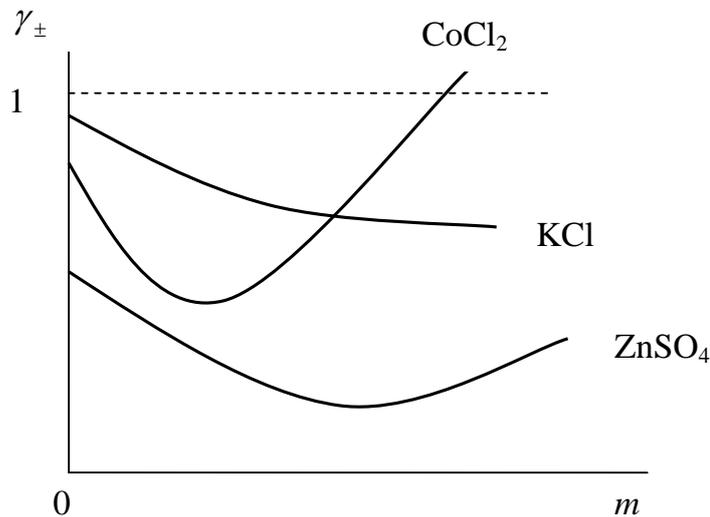


Рис. 11.1. Зависимость среднего коэффициента активности  $\gamma_{\pm}$  сильных электролитов от концентрации раствора

Использование уравнений (11.1) и (11.2) в теории растворов носит название метода активности. Метод активности является эмпирическим, так как для того, чтобы определить активность, необходимо провести опыт. Активность учитывает суммарно влияние неполной диссоциации молекул, влияние взаимного притяжения разноименных ионов, влияние гидратации ионов и другие эффекты. Активность электролита для бесконечно разбавленного раствора в пределе равна его концентрации.

Средние коэффициенты активности можно определить с помощью экспериментальных методов или рассчитать, используя приближения Дебая-Хюккеля.

## Электростатическая теория растворов электролитов

Электростатическая теория разбавленных растворов сильных электролитов (предложили в 1923 г. Дебай и Хюккель) позволила теоретически вычислить средний коэффициент активности электролита, эквивалентную электрическую проводимость сильных электролитов, теоретически обосновала правило ионной силы.

Основные положения теории:

1. Ионы в разбавленном растворе рассматриваются как материальные точки, то есть не имеют объема.
2. Учитывается только электростатическое взаимодействие между ионами и не принимаются во внимание ион-дипольное взаимодействие, образование ассоциатов и т.п.
3. Электростатическое взаимодействие рассматривается, как взаимодействие между центральным ионом и его ионной атмосферой.

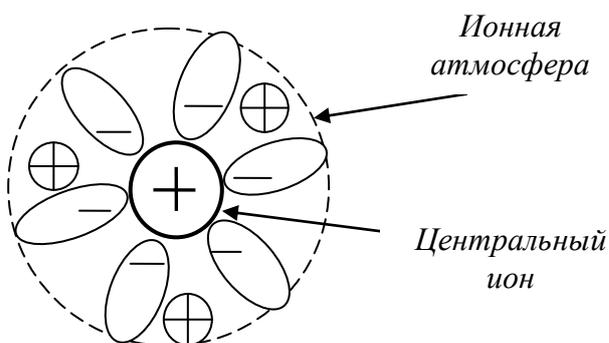


Рис. 11.2. Состояние иона в растворе

*Ионная атмосфера* - это среднестатистическое распределение зарядов во времени, связанное с электростатическим притяжением или отталкиванием заряженных частиц и тепловым движением молекул.

*Предельный закон Дебая-Хюккеля*: При данной ионной силе раствора средний коэффициент активности в предельно разбавленном растворе является величиной постоянной и не зависит от природы других электролитов в растворе.

Правило ионной силы:

Правило ионной силы:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i (m_i z_i^2) \quad \text{или} \quad I = \frac{1}{2} \sum_i (c_i z_i^2) \quad (11.15)$$

где  $I$  - ионная сила раствора;  $m_i$  - моляльная концентрация иона в растворе;  $c_i$  - молярная концентрация иона в растворе;  $z_i$  - заряд иона.

Правило ионной силы справедливо при концентрации раствора менее 0,01-0,02 моль/кг, но приближенно выполняется до 0,1 моль/кг.

*Пример:* Вычислить ионную силу раствора электролита  $\text{AlCl}_3$  с концентрацией  $c=0,01$  моль/л. Электролит  $\text{AlCl}_3$  в водном растворе полностью диссоциирует на ионы:



$$c_{\text{Al}^{3+}} = 0,01 \text{ моль/л}; c_{\text{Cl}^-} = 0,03 \text{ моль/л}$$

$$z_{\text{Al}^{3+}} = 3; z_{\text{Cl}^-} = 1$$

$$I = \frac{1}{2} (c_{\text{Al}^{3+}} \cdot z_{\text{Al}^{3+}}^2 + c_{\text{Cl}^-} \cdot z_{\text{Cl}^-}^2) = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 3^2 + 0,03 \cdot 1^2) = 0,06 \text{ моль/л}$$

С учетом вышеприведенных допущений электростатической теории были получены *приближения теории Дебая - Хюккеля*:

1. Первое приближение. Центральный ион рассматривается как точечный заряд:

$$\lg \gamma_{\pm} = -|z_+ \cdot z_-| A \sqrt{I} \quad (11.16)$$

где  $z_+$ ,  $z_-$  - заряд ионов,  $I$  - ионная сила раствора;  $A$  - постоянная величина, зависящая от свойств растворителя:

$$A = 1,825 \cdot 10^6 (\varepsilon T)^{-\frac{3}{2}} \quad (11.17)$$

$T$  - температура, К;  $\varepsilon$  - диэлектрическая проницаемость растворителя, для воды она имеет значение  $\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 78,3$ .

Первое приближение позволяет описать экспериментальные данные до ионной силы 0,01-0,02.

2. Второе приближение. В приближении учитываются размеры центрального иона:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+ \cdot z_-| A \sqrt{I}}{1 + a \cdot B \cdot \sqrt{I}} \quad (11.18)$$

где  $a$  - средний эффективный диаметр ионов в растворе или расстояние между центрами ионов противоположного знака, на которое они могут сблизиться (находится из опыта);  $B$  - теоретический коэффициент, для водных растворов равен  $0,33 \cdot 10^8$  при температуре 298К. Приближение справедливо до ионной силы 0,1.

3. Третье приближение. В приближение введено слагаемое  $C'I$ , которое позволяет учесть дипольную поляризацию молекул растворителя вокруг иона электролита:

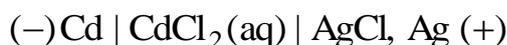
$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+ \cdot z_-| A \sqrt{I}}{1 + a \cdot B \cdot \sqrt{I}} + C'I \quad (11.19)$$

где коэффициент  $C'$  - определяется из опыта.

Уравнение (11.19) удовлетворительно описывает опытные данные по коэффициентам активности до ионной силы 0,5-1.

### Определение среднего коэффициента активности раствора хлористого кадмия

Электрохимический элемент для определения среднего коэффициента активности  $f_{\pm}$  состоит из раствора электролита  $\text{CdCl}_2$  и двух электродов: I рода, обратимого относительно катиона электролита, и II рода, обратимого относительно аниона электролита:



Определим средний коэффициент активности  $\gamma_{\pm}$  раствора электролита  $\text{CdCl}_2$ .

ЭДС данного элемента:

$$E = E_{\text{Cl}^- \mid \text{AgCl}, \text{Ag}} - E_{\text{Cd}^{2+} \mid \text{Cd}} = E_{\text{Cl}^- \mid \text{AgCl}, \text{Ag}}^{\circ} - \frac{b_0}{2} b_0 \ln a_{\text{Cl}^-}^2 - E_{\text{Cd}^{2+} \mid \text{Cd}}^{\circ} - \frac{b_0}{2} \ln a_{\text{Cd}^{2+}}$$

Преобразуем уравнение к виду:

$$E = E^{\circ} - \frac{b_0}{2} \ln a_{\pm}^3_{\text{CdCl}_2} = E^{\circ} - \frac{3b_0}{2} \ln a_{\pm}$$

Подставим среднюю активность электролита  $a_{\pm} = \nu_{\pm} \cdot f_{\pm} \cdot c$ :

$$E = E^{\circ} - \frac{3b_0}{2} \ln(\nu_{\pm} \cdot f_{\pm} \cdot c) \quad (11.20)$$

Представим уравнение (11.20) в виде:

$$E = E^{\circ} - \frac{3b_0}{2} \ln \nu_{\pm} - \frac{3b_0}{2} \ln f_{\pm} - \frac{3b_0}{2} \ln c$$

Переносим известные величины в левую часть уравнения, а неизвестные - в правую:

$$E + \frac{3b_0}{2} \ln \nu_{\pm} + \frac{3b_0}{2} \ln c = E^{\circ} - \frac{3b_0}{2} \ln f_{\pm} \quad (11.21)$$

Обозначим левую часть уравнения:

$$y = E + \frac{3b_0}{2} \ln \nu_{\pm} + \frac{3b_0}{2} \ln c \quad (11.22)$$

Учитывая, что  $b_0 = \frac{RT}{F}$ , получаем уравнение для расчета величины  $y$ :

$$y = E + \frac{3RT}{2F} \ln v_{\pm} + \frac{3RT}{2F} \ln c \quad (11.23)$$

В результате уравнение (11.21) принимает вид:

$$y = E^{\circ} - \frac{3b_0}{2} \ln f_{\pm} \quad (11.24)$$

Если стандартная ЭДС элемента  $E^{\circ}$  известна, то средний коэффициент активности при данной концентрации определяют по уравнению:

$$\ln f_{\pm} = \frac{2(E^{\circ} - y)}{3b_0} \quad (11.25)$$

где значение  $y$  находят по опытным данным.

Величина стандартной ЭДС  $E^{\circ}$  может быть неизвестна. В этом случае значение  $E^{\circ}$  находят путем графической экстраполяции  $y$  (рис.11.3) к нулевой концентрации электролита:

$$\lim_{c \rightarrow 0} y = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ f_{\pm} \rightarrow 1}} (E^{\circ} - \frac{3b_0}{2} \ln f_{\pm}) = E^{\circ} \quad (11.26)$$

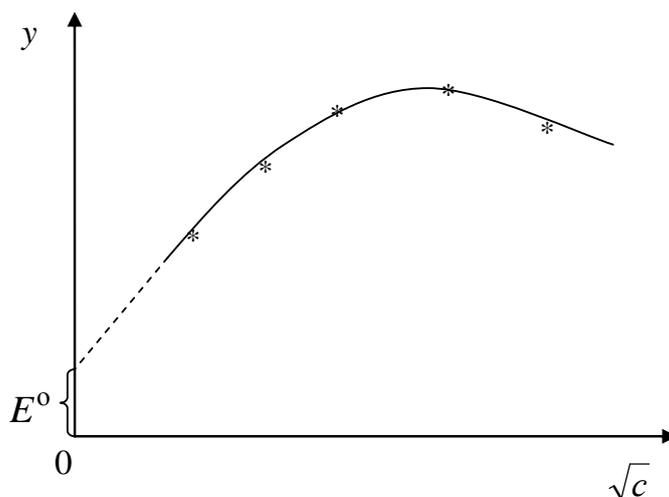


Рис. 11.3. Зависимость  $y = f(\sqrt{c})$  для разбавленных растворов  $\text{CdCl}_2$

Когда значение  $E^{\circ}$  найдено, рассчитывают средний коэффициент активности для разной концентрации электролита по формуле (11.25).

Выбор координаты по оси абсцисс обусловлен тем, что по теории Дебая – Хюккеля  $\lg \gamma_{\pm}$  является линейной функцией от величины  $\sqrt{m}$  при низких ионных силах раствора.

## Определение среднего коэффициента активности соляной кислоты

Гальванический элемент, с помощью которого можно определить средний коэффициент активности раствора соляной кислоты при различных концентрациях, состоит из хлоридсеребряного и стеклянного электродов:



Положительный электрод будет обратим по отношению к ионам водорода  $\text{H}^+$ , а отрицательный электрод – по отношению к ионам хлора  $\text{Cl}^-$ .

ЭДС этого гальванического элемента:

$$E = E_{\text{ст}} - E_{\text{хгэ}} = E_{\text{ст}}^{\circ} + b_0 \ln a_{\text{H}^+} - E_{\text{хсэ}}^{\circ} + b_0 \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Учитывая, что стандартная ЭДС элемента равна разности  $E^{\circ} = E_{\text{ст}}^{\circ} - E_{\text{хсэ}}^{\circ}$  и  $a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = a_{\text{HCl}}^2$  получаем уравнение:

$$E = E^{\circ} + 2b_0 \ln a_{\text{HCl}} \quad (11.27)$$

Средняя активность соляной кислоты рассчитывается по формуле:

$$a_{\text{HCl}} = \nu_{\pm} \cdot f_{\pm} \cdot c_{\text{HCl}} = f_{\pm} \cdot c_{\text{HCl}}$$

где  $\nu_{\pm} = 1$ .

После преобразований уравнения (11.27):

$$E = E^{\circ} + 2b_0 \ln f_{\pm} + 2b_0 \ln c_{\text{HCl}}$$

Переносим известные слагаемые в левую часть уравнения, а неизвестные – в правую:

$$E - 2b_0 \ln c_{\text{HCl}} = E^{\circ} + 2b_0 \ln f_{\pm}$$

или

$$E - \frac{2RT}{F} \ln c_{\text{HCl}} = E^{\circ} + \frac{2RT}{F} \ln f_{\pm} \quad (11.28)$$

Обозначим левую часть уравнения (11.28):

$$y = E - \frac{2RT}{F} \ln c_{\text{HCl}} \quad (11.29)$$

В результате уравнение (11.28) принимает вид:

$$y = E^{\circ} + \frac{2RT}{F} \ln f_{\pm} \quad (11.30)$$

Стандартная ЭДС элемента определяется путем экстраполяции кривой зависимости  $E - \frac{2RT}{F} \ln c_{\text{HCl}}$  от  $\sqrt{c}$ . Если в области разбавлен-

ных растворов продолжить полученную прямую линию (часть кривой на рис. 11.4) до пересечения с осью ординат, то отрезок на оси ординат будет равен стандартной ЭДС элемента  $E^0$  :

$$\lim_{c \rightarrow 0} y = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ f_{\pm} \rightarrow 1}} (E^0 + \frac{2RT}{F} \ln f_{\pm}) = E^0$$

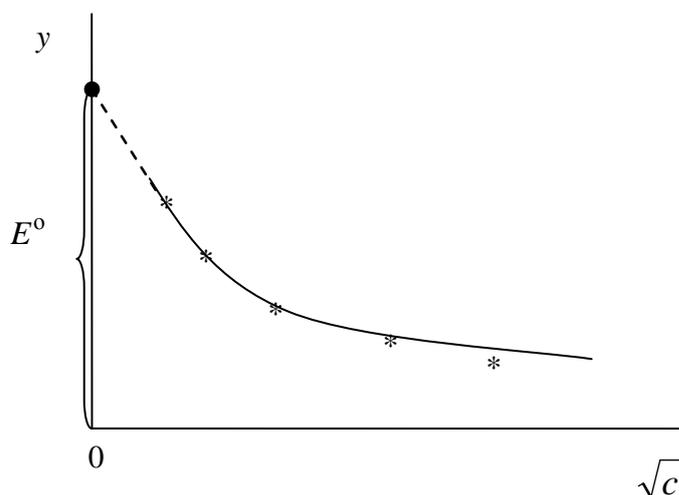


Рис. 11.4. Зависимость  $y = f(\sqrt{c})$  для разбавленных растворов HCl

Зная значение  $E^0$  можно рассчитать средний коэффициент активности раствора соляной кислоты при заданных концентрациях по формуле:

$$\ln f_{\pm} = \frac{(y - E^0)F}{2RT} \quad (11.31)$$

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Методика выполнения работы

### «Определение среднего коэффициента активности раствора хлористого кадмия»

Для выполнения работы требуется следующее оборудование и реактивы:

1. Учебно-лабораторный комплекс «Химия» в комплектации:
  - центральный контроллер;
  - модуль «Электрохимия»;
  - стеклянный стаканчик (50 мл);
  - датчик температуры;
  - хлоридсеребряный или серебряный электрод;

- кадмиевый электрод.
2. Растворы хлористого кадмия различной концентрации.
  3. Раствор  $\text{AgNO}_3$  с концентрацией примерно 0,01 М.
  4. Дистиллированная вода.

Если используется серебряный электрод, то перед проведением первого опыта нужно приготовить хлоридсеребряный электрод. Для этого следует поверхность серебряного электрода осторожно, но тщательно очистить лезвием от оксидов или сульфидов серебра, которые могли образоваться при хранении электродов.

Поверхность кадмиевого электрода слегка зачистить фильтровальной бумагой.

Стаканчик на 50 мл тщательно ополоснуть дистиллированной водой, а затем исследуемым раствором. После этого заполнить его испытуемым раствором так, чтобы оба электрода были погружены в раствор.

В стаканчик внести с помощью пипетки несколько капель раствора нитрата серебра для создания раствора, насыщенного относительно ионов серебра. Это необходимо для получения хлоридсеребряного электрода, обратимого относительно хлорид-ионов.

Установить стаканчик в штатив модуля и поместить в него серебряный (хлоридсеребряный) и кадмиевый электроды и один термодатчик. Подключить электроды и термодатчик согласно приложению 4.

Раствор выдерживают 7-10 минут до установления равновесия между электродами и раствором. После установления равновесия произвести измерение ЭДС гальванического элемента и занести полученное значение в таблицу 11.1.

В связи с тем, что  $E^0$  определяется из графика, для построения кривой необходимо иметь 6-7 точек, поэтому нужно исследовать 6-7 растворов  $\text{CdCl}_2$  различной концентрации

Измерения следует начинать с раствора минимальной концентрации, а затем переходить к растворам по мере увеличения их концентрации, не ополаскивая сосуд дистиллированной водой.

После проведения всех измерений следует рассчитать значение  $y$  по уравнению (11.23), построить график в координатах  $y - \sqrt{c}$  и, экстраполируя зависимость до нулевой концентрации, определить значение  $E^0$ .

Вычислить значения  $\ln f_{\pm}$  и  $f_{\pm}$  по формуле (11.25) для различных концентраций раствора  $\text{CdCl}_2$ . Сравнить полученные значения  $f_{\pm}$  со справочными значениями.

Результаты эксперимента и расчетов записать в табл. 11.1.

Таблица 11.1

*Экспериментальные данные и результаты их обработки*

$c_{\text{CdCl}_2}$ , моль/л	$E$ , В	$y$	$\sqrt{c}$	$\ln f_{\pm}$	$f_{\pm}$	$f_{\pm}$ или $\gamma_{\pm}$ (из справочника)
...						
...						

**Методика выполнения работы  
«Определение среднего коэффициента активности  
соляной кислоты»**

Для выполнения работы требуется следующее оборудование и реактивы:

1. Раствор соляной кислоты с концентрацией 0,1 М.
2. рН-метр/иономер со стеклянным электродом.
3. Серебряный электрод.
4. Стеклянный стаканчик (50 мл).
5. Дистиллированная вода.
6. Раствор  $\text{AgNO}_3$  с концентрацией примерно 0,01 М.
7. Две пипетки на 10 мл.

Определение среднего коэффициента активности соляной кислоты проводят с использованием рН-метр/иономера.

Перед проведением первого опыта поверхность серебряного электрода осторожно, но тщательно очистить лезвием от оксидов или сульфидов серебра, которые могли образоваться при хранении электродов.

В тщательно вымытый стаканчик на 50 мл поместить с помощью пипетки 20 мл раствора соляной кислоты (концентрации 0,1 М). В стаканчик внести несколько капель раствора нитрата серебра для создания раствора, насыщенного относительно ионов серебра, и получения хлоридсеребряного электрода, обратимого относительно хлорид-ионов. Затем стаканчик установить в штатив модуля. В стаканчик поместить термодатчик, серебряный и стеклянный электроды и подключить их к рН-метр/иономеру.

После установления равновесия (через 3-5 минут) произвести измерение ЭДС гальванического элемента и занести полученное значение в таблицу 11.2.

Произвести разбавление раствора соляной кислоты в два раза. Для этого, следует отобрать пипеткой 10 мл раствора и поместить вместо

него 10 мл дистиллированной воды (целесообразно использовать две пипетки - одну для раствора, другую для воды). После установления равновесия (через 3-5 минут) произвести измерение ЭДС гальванического элемента.

Повторить разбавление с последующим измерением ЭДС 2–3 раза, регистрируя данные каждого опыта.

После проведения всех измерений следует рассчитать значение  $y$  по уравнению (11.29), построить график в координатах  $y - \sqrt{c}$  и, экстраполируя зависимость до нулевой концентрации, определить значение  $E^0$ .

Вычислить значения  $\ln f_{\pm}$  и  $f_{\pm}$  по формуле (11.31) для различных концентраций раствора HCl. Сравнить полученные значения  $f_{\pm}$  со справочными значениями.

Результаты эксперимента и расчетов записать в табл. 11.2.

Таблица 11.2

*Экспериментальные данные и результаты их обработки*

$c_{\text{HCl}}$ , моль/л	$E, \text{В}$	$y$	$\sqrt{c}$	$\ln f_{\pm}$	$f_{\pm}$	$f_{\pm}$ или $\gamma_{\pm}$ (из справочника)
...						
...						

### Вопросы для контроля и самоконтроля

1. Из каких электродов состоит электрохимический элемент, с помощью которого определяют средний коэффициент активности сильного электролита?
2. Какой электрод в цепи является положительным, а какой - отрицательным?
3. Чем отличается концентрация раствора от активности? Когда эти понятия тождественны?
4. От чего зависит средний коэффициент активности электролита?
5. Как определяется ионная сила раствора?
6. Почему при проведении эксперимента необходимо исключить возникновение диффузионного потенциала?
7. Почему каждое измерение нужно проводить в течение 3-5 минут?
8. Как учитывается влияние температуры на результаты расчетов?
9. Для чего нужно очищать поверхность серебряного электрода?

## Лабораторная работа №12

### ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОМЫЛЕНИЯ УКСУСНОЭТИЛОВОГО ЭФИРА ЩЕЛОЧЬЮ

Химические реакции протекают с различными скоростями. Учение о скорости протекания химических реакций называется *химической кинетикой*.

Теоретическое рассмотрение химических реакций, протекающих в растворах, значительно сложнее реакций в газах. Это объясняется тем, что молекулы жидкости находятся на более близких расстояниях, когда силы взаимодействия между ними нельзя считать малыми или даже отсутствующими, что часто допустимо в газах. В растворах нельзя пренебречь взаимодействием молекул реагентов с молекулами растворителя, а также с молекулами посторонних веществ, не принимающих непосредственного участия в данной реакции.

Экспериментально наблюдаемые закономерности скоростей реакций в растворах неодинаковы для реакций различных типов. В некоторых из них растворитель не играет значительной роли, в других, наоборот, сильно влияет на скорость реакции. Посторонние вещества ускоряют, замедляют или не влияют на скорость различных реакций.

#### Цели работы

1. Экспериментально получить кинетические закономерности для реакции омыления сложного эфира щелочью.
2. Определить среднее значение константы скорости этой реакции при различных температурах.
3. Рассчитать энергию активации процесса омыления эфира щелочью.

#### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ Теория активных столкновений

Основы теории активных столкновений разработаны Аррениусом, Алексеевым и Льюисом.

Теория активных столкновений основана на том, что химическое взаимодействие осуществляется только при столкновении молекул, которые обладают некоторой избыточной энергией (по сравнению со средней энергией всех молекул), достаточной для преодоления потенциального барьера реакции, и ориентированы в пространстве друг отно-

сительно друга. Такие молекулы получили название *активных*, а величина этой энергии стала называться *энергией активации*. *Активными* являются молекулы с повышенной кинетической энергией поступательного движения, или молекулы, атомы которых находятся на более высоких колебательных уровнях, или же молекулы, электроны которых находятся на более высоких энергетических уровнях.

Рассмотрим элементарную бимолекулярную реакцию



Согласно молекулярно-кинетической теории газов общее число столкновений между молекулами разных видов равно:

$$z_{1,2} = \pi \left( \frac{d_1 + d_2}{2} \right)^2 \left( \frac{8RT}{\pi m^*} \right)^{1/2} N_1 N_2 \quad (12.1)$$

где  $d_1, d_2$  - эффективные диаметры молекул А и В соответственно или расстояние, на которое сближаются молекулы при столкновении молекул разного вида;

$d_{12} = \left( \frac{d_1 + d_2}{2} \right)$  - средний эффективный диаметр при столкновении молекул разного вида;

$N_1, N_2$  - число молекул А и В в единице объема (1 см<sup>3</sup>);  $R$  - универсальная газовая постоянная;

$m^*$  - эффективная масса молекул, которая определяется по уравнению

$$m^* = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (12.2)$$

$m_1, m_2$  - массы молекул А и В соответственно.

Произведение  $\pi \left( \frac{d_1 + d_2}{2} \right)^2$  называется сечением столкновения и имеет порядок  $10^{-15} \div 10^{-14}$ .

Величина  $u = \left( \frac{8RT}{\pi m^*} \right)^{1/2}$  называется относительной скоростью движения молекул и имеет порядок  $10^5$  см·с<sup>-1</sup>.

Фактор соударений  $z_0$  имеет размерность см<sup>3</sup>·молекула<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>:

$$z_0 = \pi \left( \frac{d_1 + d_2}{2} \right)^2 \left( \frac{8RT}{\pi m^*} \right)^{1/2} \quad (12.3)$$

К химической реакции приводят только активные столкновения  $z_{a1,2}$ , количество которых можно выразить через общее число столкновений  $z_{1,2}$ , используя распределение Больцмана:

$$z_{a1,2} = z_{1,2} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

после подстановки уравнения (12.1) получим:

$$z_{a1,2} = \pi \left(\frac{d_1 + d_2}{2}\right)^2 \left(\frac{8RT}{\pi m^*}\right)^{1/2} N_1 N_2 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (12.4)$$

Скорость химической реакции связана с числом активных столкновений следующим образом:

$$w = \frac{z_{a1,2} N_A}{N_1 N_2 10^3}, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

$$w = \pi \left(\frac{d_1 + d_2}{2}\right)^2 \left(\frac{8RT}{\pi m^*}\right)^{1/2} \frac{N_A}{10^3} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (12.5)$$

Константа скорости реакции в размерности л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> равна:

$$k = z_0 \frac{N_A}{10^3} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (12.6)$$

или

$$k = \pi \left(\frac{d_1 + d_2}{2}\right)^2 \left(\frac{8RT}{\pi m^*}\right)^{1/2} \frac{N_A}{10^3} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (12.7)$$

Множитель  $\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$  определяет долю активных столкновений,

а предэкспоненциальный множитель согласно теории активных столкновений равен числу столкновений в 1 литре за 1 секунду при концентрации  $c_1 = c_2 = 1$  моль/л:

$$k_0 = z_0 \frac{N_A}{10^3}$$

или

$$k_0 = \pi \left(\frac{d_1 + d_2}{2}\right)^2 \left(\frac{8RT}{\pi m^*}\right)^{1/2} \frac{N_A}{10^3} \quad (12.8)$$

Однако экспериментальное значение константы скорости реакции не совпадает с величиной, рассчитанной по теории активных столкновений:

$$k_{\text{эксп}} \neq k \quad (12.9)$$

Поскольку в ряде случаев наблюдали расхождения этих значений, в уравнение (12.9) ввели коэффициент  $P$  — стерический или энтропийный фактор, который учитывает отклонение теоретических расчетных величин от опытных данных:

$$k_{\text{эксп}} = Pk \quad (12.10)$$

$$k_{\text{эксп}} = Pk_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = k_{0,\text{эксп}} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (12.11)$$

$$k_{0,\text{эксп}} = Pk_0 = Pz_0 \frac{N_A}{10^3} \quad (12.12)$$

При столкновении активных молекул должно быть вполне определенное расположение в пространстве активных групп, входящих в состав молекулы, которое бы обеспечило образование конечных продуктов. Стерический фактор  $P$  в большинстве случаев характеризует вероятность определенной геометрической конфигурации частиц при столкновении.

Определив из эксперимента  $E$  и  $k_{0,\text{эксп}}$ , и рассчитав  $k_0$  по уравнению (12.8), оценивают из уравнения (12.12) величину стерического фактора  $P$ :

$$P = \frac{k_{0,\text{эксп}}}{k_0} = \frac{k_{0,\text{эксп}} \cdot 10^3}{z_0 N_A} \quad (12.13)$$

Его значения могут быть близки к единице, но могут и отличаться от единицы. В зависимости величины предэкспоненциального множителя и стерического фактора реакции делят на:

- нормальные ( $P=1$ ), ориентация молекул в момент соударения благоприятная;
- медленные ( $P<1$ ), ориентация молекул в момент соударения неблагоприятная;
- быстрые ( $P>1$ ). Значение  $P>1$  можно объяснить наличием «туннельного эффекта», когда элементарный акт химического превращения может произойти при значениях энергии меньше энергии активации.

Это деление является условным, так как на скорость реакции влияет и экспоненциальный сомножитель  $\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ .

Теория активных столкновений объяснила много разнообразных факторов. Однако теория активных столкновений не объясняет влияния на скорость реакции растворителя, давления, добавок инертных газов и других факторов. Кроме того, данная теория не позволяет сделать теоретическую оценку величины стерического фактора.

### **Теория абсолютных скоростей реакций**

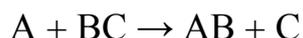
#### **(теория активированного комплекса или переходного состояния)**

Теория активированного комплекса или переходного состояния основана на том, что элементарный акт химического взаимодействия молекул состоит в постепенной перестройке химических связей. При этом начальная конфигурация атомов и исходных молекул переходит в ко-

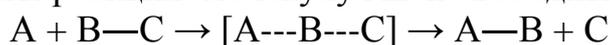
нечную конфигурацию, характерную для продуктов реакции, при непрерывном изменении межатомных расстояний.

В 1935 году Г. Эйринг и М. Поляни предложили теорию абсолютных скоростей реакций. Это количественная теория, основанная на представлениях о возникновении переходного состояния, с использованием математического аппарата статистической термодинамики.

Рассмотрим взаимодействие атома с двухатомной молекулой по элементарной реакции:



При приближении атома А к молекуле ВС вдоль прямой, соединяющей ядра атомов В и С, энергия взаимодействия атомов А и В возрастает, а атомов В и С ослабляется. На некотором близком расстоянии атома А от молекулы ВС возникает промежуточное состояние с образованием так называемого *активированного комплекса*, представляющего собой неустойчивое соединение АВС. Последнее, распадаясь, образует конечные продукты реакции: молекулу АВ и свободный атом С:



$[A---B---C]$  или  $AB^\ddagger$  — активированный комплекс

Выберем вдоль координаты реакции (рис. 12.1) некоторый интервал конечной протяженности длиной  $\delta$ , чтобы он включал вершину потенциального барьера. Существующая в этом интервале конфигурация атомов, изменяющаяся в сторону конечных продуктов, и является *активированным комплексом*.

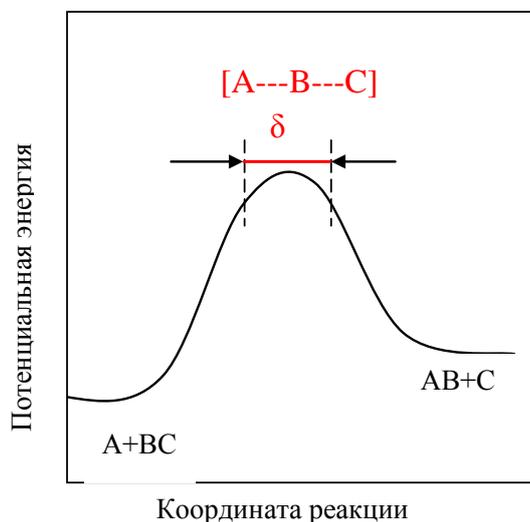


Рис. 12.1. Изменение потенциальной энергии системы вдоль координаты реакции во время элементарного акта химической реакции

Очевидно, что скорость элементарной химической реакции равна скорости перехода активированного комплекса через потенциальный барьер.

Среднее время жизни активированного комплекса равно:

$$\tau = \frac{\delta}{v^\ddagger} \quad (12.14)$$

где  $\tau$  - среднее время жизни активированного комплекса;  $v^\ddagger$  - средняя линейная скорость прохождения активированным комплексом вершины потенциального барьера.

Скорость реакции, равная числу актов реакции в единице объема за единицу времени, определяется уравнением:

$$w = \frac{c^\ddagger}{\tau} = \frac{c^\ddagger v^\ddagger}{\delta} = c^\ddagger v^\ddagger \delta^{-1} \quad (12.15)$$

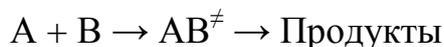
где  $c^\ddagger$  - концентрация активированных комплексов, приходящаяся на интервал  $\delta$  реакционной координаты, которая равна числу возникающих активированных комплексов или числу элементарных актов реакции в единице объема за время  $\tau$ .

Выражение (12.15) справедливо тогда, когда возникшие активированные комплексы полностью превращаются в конечные продукты реакции.

В более общем случае в выражение (12.15) необходимо ввести ещё добавочный множитель  $\chi$  - трансмиссионный коэффициент или коэффициент прохождения. Он показывает, какая доля активированных комплексов распадается на конечные продукты реакции и может принимать значения в пределах  $0 < \chi \leq 1$ . Для большинства реакций трансмиссионный коэффициент близок к единице.

Таким образом, с учетом трансмиссионного коэффициента выражение (12.15) будет иметь следующий вид:  $w = \chi c^\ddagger v^\ddagger \delta^{-1}$  (12.16)

Получим выражение для константы скорости для бимолекулярной химической реакции:



Согласно основному постулату химической кинетики, скорость бимолекулярной реакции равна:

$$w = k c_A c_B \quad (12.17)$$

Приравнивая правые части уравнений (12.17) и (12.16),

$$k c_A c_B = \chi c^\ddagger v^\ddagger \delta^{-1} \quad (12.18)$$

получаем выражение для константы скорости реакции:

$$k = \chi \nu^\ddagger \delta^{-1} \frac{c^\ddagger}{c_A c_B} \quad (12.19)$$

Полученное выражение содержит ряд величин  $c^\ddagger$ ,  $\nu^\ddagger$ ,  $\delta$ , которые из опыта непосредственно не определяются. Их можно выразить через определяемые на опыте (или из теоретического расчета) величины, если привлечь для расчетов математический аппарат статистической термодинамики. Но статистическая термодинамика может быть использована для равновесных процессов.

Поэтому предполагаем, что первая стадия процесса - образование активированного комплекса, является обратимой равновесной, и активированные комплексы во время реакции находятся с исходными веществами в состоянии, близком к равновесию. Поэтому множитель, содержащий равновесные концентрации, можно заменить константой химического равновесия исходных веществ и активированного комплекса:

$$K = \frac{c^\ddagger}{c_A c_B} \quad (12.20)$$

Тогда 
$$k = \chi \nu^\ddagger \delta^{-1} K \quad (12.21)$$

Средняя скорость активированных комплексов вдоль координаты реакции согласно молекулярно-кинетической теории равна:

$$\nu^\ddagger = \left( \frac{k T}{2 \pi m^\ddagger} \right)^{1/2} \quad (12.22)$$

где  $k$  - постоянная Больцмана;  $m^\ddagger$  - масса активированного комплекса.

Как известно из статистической термодинамики, константу равновесия можно выразить через статистические суммы  $Q_i$  (суммы по состояниям) соответствующих веществ:

$$K = \frac{Q_1^\ddagger}{Q_A Q_B} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \quad (12.23)$$

При этом энергия отсчитывается от нулевого уровня соответствующей молекулы или активированного комплекса, поэтому  $E_0$  соответствует энергии активации при абсолютном нуле температуры.

Сумма по состояниям  $Q_i$  является безразмерной величиной. Значение  $Q_i$  зависит от молекулярной массы вещества, объема, температуры и характера движения молекул (момента инерции молекул, частоты собственных колебаний атомов в молекуле и др.). В случае неидеальных систем  $Q_i$  зависит также от межмолекулярных расстояний и межмолекулярных сил. Сумма по состояниям связывает между собой микроскопические свойства отдельных молекул, то есть дискретные уровни энер-

гий, моменты инерции, дипольные моменты с макроскопическими свойствами веществ, то есть с внутренней энергией, энтропией, теплоемкостью и т.д.

Статистическая сумма активированного комплекса  $Q_1^\ddagger$  в отличие от статистической суммы стабильной молекулы содержит, в виде множителя, дополнительную степень свободы поступательного движения вдоль пути реакции  $Q_{\text{пост}(1)}$ :

$$Q_1^\ddagger = Q^\ddagger \cdot Q_{\text{пост}(1)}$$

Для статистической суммы поступательного движения по законам статистической механики имеем:

$$Q_{\text{пост}} = \frac{(2\pi m^\ddagger kT)^{3/2} V}{h^3} \quad (12.24)$$

Чтобы найти статистическую сумму для одной степени свободы  $Q_{\text{пост}(1)}$ , надо извлечь из этого выражения кубический корень  $Q_{\text{пост}(1)} = Q_{\text{пост}}^{1/3}$ , причем  $V^{1/3}$  для рассматриваемого случая соответствует интервалу пути реакции  $\delta$ , то есть  $V^{1/3} = \delta$ .

Поэтому получаем, что:

$$Q_{\text{пост}(1)} = \frac{(2\pi m^\ddagger kT)^{1/2} \delta}{h} \quad (12.25)$$

Следовательно:

$$Q_1^\ddagger = Q^\ddagger \frac{(2\pi m^\ddagger kT)^{1/2} \delta}{h} \quad (12.26)$$

Подставив выражение (12.26) в (12.23), получим:

$$K = \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \cdot \frac{(2\pi m^\ddagger kT)^{1/2} \delta}{h} \quad (12.27)$$

или

$$K = K^\ddagger \frac{(2\pi m^\ddagger kT)^{1/2} \delta}{h} \quad (12.28)$$

где

$$K^\ddagger = \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \quad (12.29)$$

Величину  $K^\ddagger$  можно назвать константой равновесия между переходным и исходным состоянием без одной внутренней поступательной степени свободы. В действительности, такого равновесия нет. Несмотря на это,  $K^\ddagger$  может быть рассчитана как обычная константа равновесия.

Подставляем величину  $K$  в виде уравнения (12.28) в выражение (12.21) и получаем:

$$k = \chi \left(\frac{kT}{2\pi m^\ddagger}\right)^{1/2} \delta^{-1} K^\ddagger \frac{(2\pi m^\ddagger kT)^{1/2} \delta}{h} \quad (12.30)$$

Выражение (12.30) после упрощения принимает следующий вид:

$$k = \chi K^\ddagger \frac{kT}{h} \quad (12.31)$$

а после подстановки значения  $K^\ddagger$  по уравнению (12.29) имеем:

$$k = \chi \frac{kT}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \quad (12.32)$$

Константу скорости химической реакции можно выразить через изменение термодинамических функций при образовании активированного комплекса. Как известно из термодинамики, константа равновесия связана с изменением энергии Гиббса. Поскольку реакции в растворах почти не сопровождаются изменением объема, то  $\Delta G^\ddagger \approx \Delta F^\ddagger$ , а  $\Delta H^\ddagger \approx \Delta U^\ddagger$ ,  $K_c^\ddagger \approx K_p^\ddagger$ , поэтому для расчета термодинамических функций активированного комплекса можно пользоваться формулами, справедливыми для мономолекулярных реакций в газовой фазе. При этом надо иметь в виду, что стандартные состояния для реакций в газовой фазе и в растворе отличаются друг от друга.

Константа равновесия активированного комплекса связана с изменением энергии Гиббса в реакции образования активированного комплекса:

$$K^\ddagger = \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \quad (12.33)$$

Подставляя это выражение в (12.31), получаем:

$$k = \chi \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \quad (12.34)$$

В полученных выражениях  $\Delta H^\ddagger$  и  $\Delta S^\ddagger$  имеют физический смысл соответственно энтальпии (теплоты) активации и энтропии активации.

Чтобы выяснить физический смысл энтальпии активации  $\Delta H^\ddagger$ , прологарифмируем уравнение (12.34):

$$\ln k = \ln \chi \frac{k}{h} + \ln T + \ln K^\ddagger \quad (12.35)$$

Дифференцируя это выражение по температуре, получим:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K^\ddagger}{dT} \quad (12.36)$$

Уравнение изобары в дифференциальном виде, учитывая, что  $d \ln K_p^\ddagger = d \ln K_c^\ddagger = d \ln K^\ddagger$ , имеет вид:

$$\frac{d \ln K^\ddagger}{dT} = \frac{\Delta H^\ddagger}{RT^2} \quad (12.37)$$

Подставим уравнение изобары (12.37) в уравнение (12.36):

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H^\ddagger}{RT^2} \quad (12.38)$$

Сравним полученное уравнение с уравнением Аррениуса в дифференциальном виде:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (12.39)$$

где  $E$  - экспериментальная энергия активации.

Приравнявая (12.38) и (12.39), получаем:

$$\frac{E}{RT^2} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H^\ddagger}{RT^2} \quad \text{или} \quad \frac{E}{RT^2} = \frac{RT + \Delta H^\ddagger}{RT^2}$$

$$\text{Следовательно} \quad E = RT + \Delta H^\ddagger \quad (12.40)$$

Для многих реакций энергия активации значительно больше  $RT$  ( $E \approx 50 \div 200$  кДж/моль; при  $T = 298$  К  $RT = 8,314 \cdot 298 = 2478$  Дж/моль = 2,5 кДж/моль). Поэтому величиной  $RT$  в уравнении (12.40) при практических расчетах можно пренебречь и заменить в выражении (12.34) энергией активации, определенной из уравнения Аррениуса  $\Delta H^\ddagger = E$ :

$$k = \chi \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (12.41)$$

Экспериментальное значение предэкспоненциального множителя можно определить по уравнению:

$$k_0 = \chi \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \quad (12.42)$$

Полученные выражения используют для расчета кинетических параметров химических реакций.

### Особенности кинетики химических реакций в растворе

При применении теории абсолютных скоростей реакции к кинетике реакций в растворах нужно учитывать влияние растворителя на реагирующие частицы, так как при этом изменяются энергия активации, стерический фактор и трансмиссионный коэффициент. Соотношения теории активных столкновений применимы и к реакциям в растворах.

Реакция в жидкой фазе протекает при соударении реагирующих частиц: молекул, ионов, радикалов. Время одного соударения, как в газовой, так и в жидкой фазе близко к  $10^{-13}$  с.

В растворах молекулы расположены значительно ближе друг к другу, чем в газах: доля свободного объема колеблется для большинства жидкостей от 0,15 до 0,06. Малое расстояние между молекулами в жидкости приводит к тому, что число соударений молекул выше, чем в га-

зовой фазе приблизительно на три порядка и составляет при средних условиях до  $10^{31} \text{ см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Так как не существует достаточно разработанной теории жидкого состояния, то для формального описания кинетики реакций в растворах используют кинетические уравнения того же вида, что и для реакций в газовой фазе.

Так, скорость бимолекулярной реакции в растворе пропорциональна числу активных соударений молекул реагентов. Число активных столкновений молекул в растворе также как и в газовой фазе, приводящих к реакции, рассчитывают по соотношению кинетической теории газов (12.4).

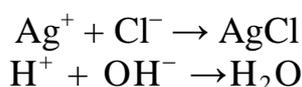
Скорости реакций в растворах могут сильно отличаться от рассчитанных по теории активных столкновений. Стерический фактор при этом может быть как значительно больше единицы, так и много меньше единицы.

По скоростям протекания химические реакции в растворах можно разделить на обычные и быстрые (см. табл. 12.1).

Таблица 12.1

<i>Виды реакций</i>		
Константа скорости реакции	Обычные реакции	Быстрые реакции
$k, \text{с}^{-1}$	$10^{-6} \div 10^{-2}$	$10^0 \div 10^8$
$k, \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$	$10^{-6} \div 10^{-2}$	$10^0 \div 10^{10}$

*Быстрые реакции* характеризуются высоким значением стерического множителя. К быстрым реакциям относятся реакции, в которых определяющим является электростатическое взаимодействие ионов. Скорость протекания такого типа реакций зависит главным образом от процесса подвода реагирующих веществ друг к другу: перемешивания, конвекции, диффузии. Примером могут служить реакции:



К быстрым реакциям можно отнести также реакции передачи протона аниону или нейтральной молекуле, реакции между сложными ионами, в которых происходят изменения ковалентных связей, а также реакции между некоторыми молекулами.

*Обычные реакции* характеризуются тем, что стерический фактор ненамного отличается от единицы. Энергии активации этих реакций сравнительно невысоки — около 85 кДж/моль.

Для бимолекулярных реакций в растворе константа скорости может заметно изменяться с изменением начальной концентрации. Как правило, с ростом концентрации константа скорости реакции падает. Однако встречаются реакции, в которых константа скорости не зависит от начальной концентрации.

Мелвин–Хьюз обработал данные о константах скорости, энергиях активации и предэкспоненциальных множителях для 200 реакций в растворах. Оказалось, что для большей части реакций значения предэкспоненциального множителя являются «нормальными», лишь для пяти реакций  $k_{0, \text{экс}}$  выше  $10^{17}$ .

Кинетика *быстрых реакций* по существу такая же, как и для обычных реакций. Однако скорость их выше из-за малых значений энергии активации.

Для быстрых реакций скорость процесса лимитируется процессами транспорта молекул, поэтому, предельно возможную скорость быстрой реакции можно рассчитать как возможную скорость доставки реагентов в зону реакции:

$$k_{\text{макс}} \approx \frac{8RT}{3000\eta}, \text{ л/}(\text{моль} \cdot \text{с}) \quad (12.43)$$

где  $\eta$  - вязкость растворителя, Па·с.

Следовательно, температура оказывает слабое влияние на скорость быстрых реакций в растворах. Энергия активации реакций в растворах близка к энергии активации вязкого течения (для обычных растворителей лежит в пределах  $3 \div 12$  кДж/моль). Вязкость растворителя влияет на скорость быстрой реакции, но поскольку она не очень сильно меняется в обычных растворителях, то и константа скорости остается приблизительно постоянной. Так, в воде, бензоле и хлороформе значения  $k_{\text{макс}}$  составляют  $0,7 \cdot 10^{10}$ ,  $0,95 \cdot 10^{10}$  и  $1,05 \cdot 10^{10}$  л/(моль·с) соответственно.

На скорость *медленных реакций* растворитель влияет довольно существенно, что объясняется каталитическим действием растворителя.

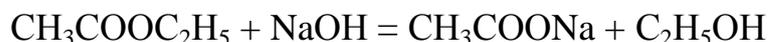
В реакциях с участием ионов число соударений изменяется из-за действия электростатического поля. Дебай получил следующее соотношение для расчета константы скорости реакции:

$$k'_{\text{макс}} = k_{\text{макс}} f$$

Величина  $f > 1$  и учитывает заряд и размеры ионов, вступающих в химическую реакцию, а также диэлектрическую проницаемость растворителя. Значение  $f$  увеличивается с увеличением заряда ионов, и при уменьшении размеров ионов и диэлектрической проницаемости растворителя.

## Кинетика реакции омыления сложных эфиров

Одной из первых кинетически изученных реакций, протекающих в растворе, является реакция бимолекулярного омыления сложных эфиров, например, омыление этилацетата (уксусноэтилового эфира) щелочью:



Реакция омыления сложных эфиров основанием является реакцией второго порядка, практически необратима и протекает с заметной скоростью.

Как видно из приведенных ниже данных, скорость реакции не изменяется с изменением химической природы основания и мало изменяется с изменением начальной концентрации основания (табл. 12.2).

Таблица 12.2

*Влияние природы основания и его начальной концентрации на константу скорости реакции омыления уксусноэтилового эфира*

Начальная Концентрация основания, моль/л	Константа скорости реакции, л/(моль·мин)		
	Основание		
	NaOH	KOH	Ba(OH) <sub>2</sub>
0,0125	6,21	-	6,35
0,0250	6,32	6,46	6,29
0,0500	6,36	6,65	6,23

Значения предэкспоненциальных множителей, энергий активации, стерических факторов реакции омыления сложных эфиров щелочами представлены в табл. 12.3.

Переход к другим эфирам показывает (табл. 12.3), что изменение числа атомов в углеводородном радикале не приводит к существенному изменению энергии активации и общей кинетической характеристики процесса. Это указывает на достоверность ионного механизма реакции омыления сложных эфиров.

Таблица 12.3

*Кинетические параметры реакции омыления сложных эфиров*

Параметр реакции	Эфир		
	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
Предэкспоненциальный множитель, см <sup>3</sup> /(моль·с)	1,38·10 <sup>10</sup>	1,94·10 <sup>10</sup>	2,12·10 <sup>10</sup>
Энергия активации, кДж/моль	46,9	47,3	47,7
Стерический фактор	0,05	0,07	0,07

Влияние температуры на скорость реакции омыления уксусноэтилового эфира щелочью представлено в табл. 12.4.

Таблица 12.4

*Влияние температуры на скорость реакции омыления*

CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		
T, °C	k, см <sup>3</sup> /(моль·с)	k, л/(моль·мин)
0	19,5	1,17
20	84,7	5,08
25	109,3	6,56

*Экспериментальное* изучение кинетики реакции омыления эфира щелочью в водном растворе проводится при неравных исходных концентрациях эфира и щелочи; количество щелочи берется в небольшом избытке по сравнению с количеством эфира. Скорость реакции изучают, наблюдая за изменением концентрации щелочи в ходе протекания процесса. Для этого через определенные промежутки времени оттитровывают пробы одинакового объема раствором кислоты с точно установленной концентрацией и рассчитывают концентрацию щелочи в различные моменты времени.

Реакция омыления сложного эфира щелочью практически заканчивается при комнатной температуре через 12–14 часов. Чтобы ускорить этот процесс и определить количество непрореагировавшей щелочи, то есть её избыток по сравнению с эфиром, после наблюдения в течение 35–40 минут за ходом реакции проводят нагревание реакционной смеси в течение 10–15 минут при температуре 80–90°C с обратным холодильником. Количество полностью прореагировавшей щелочи равно количеству взятого для реакции эфира (эфир и щелочь реагируют в эквивалентных количествах).

Скорость реакции омыления в любой момент времени пропорциональна концентрации эфира и щелочи и определяется уравнением:

$$-\frac{dc}{dt} = k(c_{\text{щел}}^0 - x)(c_{\text{эф}}^0 - x) \quad (12.44)$$

Константа скорости реакции омыления сложного эфира имеет размерность л/(моль·мин) и рассчитывается по уравнению:

$$k = \frac{1}{t(c_{\text{щел}}^0 - c_{\text{эф}}^0)} \ln \frac{c_{\text{эф}}^0 (c_{\text{щел}}^0 - x)}{c_{\text{щел}}^0 (c_{\text{эф}}^0 - x)} \quad (12.45)$$

где  $c_{\text{щел}}^0$  - начальная концентрация щелочи, моль/л;  $c_{\text{эф}}^0$  - начальная концентрация эфира, моль/л;  $x$  - количество эфира, прореагировавшего

к данному моменту времени, моль/л;  $(c_{\text{щел}}^0 - x)$  - концентрация щелочи в данный момент времени, моль/л;  $(c_{\text{эф}}^0 - x)$  - концентрация эфира, не прореагировавшего к данному моменту времени, моль/л;  $t$  - время от начала опыта, мин.

## **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

### **Оборудование и реактивы**

Для выполнения работы требуется следующее оборудование и реактивы:

1. Термостат или водяная баня, в которой поддерживается постоянная температура (по указанию преподавателя).
2. Две круглые колбы на 100-150 мл, одна из которых (с притертой пробкой) для раствора эфира, а другая (с обычной резиновой пробкой) – для раствора щелочи.
3. Две конические эрленмейеровские колбы для титрования.
4. Бюретка для титрования.
5. Мерный цилиндр на 50 или 100 мл.
6. Пипетка на 10,0 мл для отбора пробы.
7. Обратный холодильник.
8. Раствор уксусноэтилового эфира с концентрацией 1/60 моль/л.
9. Раствор щелочи с концентрацией 1/40 моль/л.
10. Раствор соляной кислоты с концентрацией 0,01 моль/л.
11. Раствор фенолфталеина.
12. Дистиллированная вода.

### **Методика выполнения работы**

С помощью мерного цилиндра наливают 50 мл 1/60 моль/л раствора эфира в первую круглую колбу с притертой пробкой и 50 мл 1/40 моль/л раствора щелочи во вторую круглую колбу с резиновой пробкой. Обе колбы во избежание проникновения двуокси углерода и испарения эфира тщательно закрывают пробками.

Закрытые колбы с растворами помещают в термостат, в котором выдерживают их в течение 15-20 минут при указанной преподавателем постоянной температуре (20-50°C).

Одновременно готовят установку для титрования. Для этого в две конические колбы предварительно наливают с помощью мерного цилиндра по 25 мл дистиллированной воды, чтобы снизить концентрацию реагентов в пробе и затормозить реакцию. Бюретку ополаскивают сна-

чала дистиллированной водой, затем раствором 0,01 моль/л соляной кислоты и, наконец, заполняют этим же раствором кислоты.

После того, как растворы эфира и щелочи в круглых колбах примут указанную температуру, начинают измерения. Время взятия первой пробы принимают условно за ноль. Для этого надо быстро перелить раствор щелочи в колбу с притертой пробкой с раствором эфира, тщательно взболтать полученную смесь растворов и отметить время начала реакции. В этот же момент времени отобрать пипеткой 10,0 мл полученной смеси, вылить в одну из колб для титрования. Колба со смесью эфира и щелочи в это время плотно закрывается и помещается в тот же термостат для дальнейшего протекания реакции. В колбу для титрования с отобранной пробой добавляется 1-2 капли индикатора – фенолфталеина и проводится титрование пробы раствором 0,01 моль/л соляной кислоты. Количество кислоты, пошедшей на титрование пробы, соответствует  $V_0$ .

Так как по мере протекания реакции количество щелочи непрерывно уменьшается, то о скорости процесса судят по уменьшению количества раствора кислоты, идущего на титрование проб реагирующей смеси, то есть по уменьшению количества оставшейся непрореагировавшей щелочи в реакционной смеси.

Через 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 минут от начала протекания реакции отбирают последовательно другие пробы по 10,0 мл смеси, оттитровывают их раствором соляной кислоты и записывают результаты каждого титрования  $V_t$  в таблицу 12.4.

После отбора последней пробы, реакционную колбу с оставшейся смесью закрывают пробкой с обратным холодильником, и для завершения реакции нагревают оставшуюся смесь в колбе в течение 10-15 минут при температуре 80-90°C в термостате или водяной бане.

Затем колбу с обратным холодильником вынимают из термостата или водяной бани, охлаждают её с помощью проточной воды, отбирают 10,0 мл пробы и оттитровывают раствором соляной кислоты. Этот результат рассматривают как конечный, соответствующий полному омылению эфира; при этом количество кислоты, пошедшей на титрование, равно  $V_\infty$ .

Для того, чтобы рассчитать константу скорости реакции, необходимо в уравнение (12.45) подставить следующие величины:

- $c_{щел}^0 = \frac{c_{HCl} V_0}{V_{пробы}}$
- $c_{эф}^0 = \frac{c_{HCl} (V_0 - V_\infty)}{V_{пробы}}$

$$\bullet \quad x = \frac{c_{\text{HCl}}(V_0 - V_t)}{V_{\text{пробы}}}$$

Получаем уравнение для расчета константы скорости:

$$k = \frac{V_{\text{пробы}}}{t V_{\infty} c_{\text{HCl}}} \ln \frac{V_t (V_0 - V_{\infty})}{V_0 (V_t - V_{\infty})} \quad (12.46)$$

в которое подставим значения:  $V_{\text{пробы}} = 10,0$  – объем отбираемой пробы, мл;  $c_{\text{HCl}}$  – концентрация соляной кислоты, равная 0,01 моль/л.

В результате уравнение (12.46) принимает окончательный вид:

$$k = \frac{10}{t V_{\infty} c_{\text{HCl}}} \ln \frac{V_t (V_0 - V_{\infty})}{V_0 (V_t - V_{\infty})} \quad (12.47)$$

Отметим также, что *константа скорости* реакции в разные промежутки времени будет иметь приблизительно одинаковые значения при постоянной температуре.

Вторую серию опытов необходимо провести при другой, более высокой температуре (на 10–20 градусов).

Полученные экспериментальные данные для каждой серии опытов и результаты расчетов записывают в таблицу 12.4.

Таблица 12.4

*Экспериментальные данные и результаты их обработки*

Время от начала опыта, мин	Температура $T_1 =$			Температура $T_2 =$		
	$V_t$ , мл	$k_1$ , л/(моль·мин)	Среднее значение $k_1$ при $T_1$	$V_t$ , мл	$k_2$ , л/(моль·мин)	Среднее значение $k_2$ при $T_2$
0						
5						
10						
15						
20						
25						
30						
35						
$\infty$						

По полученным экспериментальным данным необходимо:

- 1) построить кинетическую кривую  $V_t = f(t)$  (зависимость концентрации щелочи от времени протекания реакции);
- 2) вычислить значения константы скорости реакции для каждого момента времени по уравнению (12.47);

3) рассчитать среднее значение константы скорости процесса омыления уксусноэтилового эфира при данной температуре.

Получив средние значения констант скоростей процесса омыления при двух или трех температурах, можно определить величину энергии активации данного процесса:

$$E = \frac{RT_1T_2 \ln \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1} \quad (12.48)$$

На основании полученного значения энергии активации необходимо сделать вывод о том, какая стадия является лимитирующей в процессе омыления. Если  $E = 5 \div 20$  кДж/моль, то лимитирует процесс стадия доставки вещества;  $E = 40 \div 200$  кДж/моль – лимитирует процесс непосредственно химическая реакция.

### Вопросы для контроля и самоконтроля

1. Что называется химической кинетикой?
2. Назовите особенности протекания химических реакций в растворах?
3. Какие теории химической кинетики позволяют описать реакции в растворах?
4. Что такое стерический фактор? Какие значения он может иметь?
5. Что такое трансмиссионный коэффициент? Какие явления он учитывает?
6. Какие существуют методы определения скорости реакций? В чем они заключаются? Какие методы являются более точными?
7. Какой порядок имеет реакция омыления уксусноэтилового эфира щелочью?
8. Назовите основные этапы проведения лабораторной работы и последовательность их выполнения.
9. Какие факторы влияют на скорость реакции омыления?
10. Для чего проводится разбавление пробы после её отбора?
11. С какой целью проводится нагревание раствора до 80–90°C после 30–40 минут от начала эксперимента? Для чего необходим обратный холодильник?

## Лабораторная работа №13

### ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РАЗЛОЖЕНИЯ МОЧЕВИНЫ

*Химическая кинетика* изучает скорость и механизм протекания химических процессов, а также зависимость их от различных факторов. Для получения кинетических закономерностей должен быть известен путь, по которому протекает реакция, а он обычно заранее неизвестен. Поэтому получить кинетические закономерности сложнее, чем термодинамические.

Химические реакции, как правило, являются сложными, то есть протекают через ряд элементарных стадий. Элементарная стадия является наиболее простой составной частью сложной реакции: каждый акт элементарной стадии представляет собой результат непосредственного взаимодействия и превращения нескольких частиц. Совокупность реакций из элементарных стадий называется *механизмом* реакции.

#### Цели работы

1. Изучить методом электрической проводимости кинетику разложения мочевины в водных растворах.
2. Определить порядок данной реакции графическим методом.
3. Определить константу скорости реакции разложения мочевины аналитическим и графическим методами при заданной температуре.
4. Рассчитать энергию активации, предэкспоненциальный множитель реакции разложения мочевины с использованием уравнения Аррениуса.

#### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ Скорость химической реакции

*Скорость химической реакции по  $i$ -му компоненту* в растворе определяется изменением количества вещества данного  $i$ -го компонента в единицу времени в единице объема:

$$w_i = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{d\left(\frac{n_i}{V}\right)}{dt} = \frac{dc_i}{dt} \quad (14.1)$$

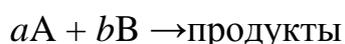
где  $n_i$  - число молей данного  $i$ -го компонента в объеме данной фазы в момент времени  $t$ ;  $V$  - объем раствора, л;  $c_i$  - молярная концентрация  $i$ -го компонента в растворе, моль/л;  $w$  - скорость реакции,

моль/(л·время);  $\frac{dc_i}{dt}$  - скорость реакции по данному  $i$ -му компоненту, моль/(л·время).

Основным законом химической кинетики является *закон действующих масс*: скорость элементарной химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степени, равной абсолютному значению их стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции.

Эта закономерность была установлена в 1864–1867 гг. норвежскими учеными Гульдбергом и Вааге.

Согласно закону действующих масс для любой элементарной реакции:



можно записать скорость реакции в виде:

$$w = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b \quad (14.2)$$

где  $w$  - скорость элементарной реакции;  $k$  - константа скорости реакции;  $c$  - концентрации реагирующих веществ;  $a$ ,  $b$  - стехиометрические коэффициенты (положительные значения).

В элементарной стадии могут участвовать одна, две, реже - три частицы.

*Молекулярность реакции* определяется числом частиц, участвующих в одном элементарном акте химического превращения. При этом число молекул образующихся веществ не имеет значения. Соответственно различают реакции: мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные.

Коэффициент пропорциональности  $k$  в уравнении (14.2) называется *константой скорости реакции*. Она равняется скорости реакции при условии, если концентрация каждого из реагирующих веществ равна единице, поэтому её называют также удельной скоростью реакции. Числовое значение константы скорости зависит от выбора единиц времени и единиц концентрации. Размерность её определяется тем кинетическим уравнением, по которому производится её расчет, то есть зависит от порядка реакции.

Скорость химической реакции  $w$  и скорость реакции по  $i$ -му компоненту  $\frac{dc_i}{dt}$  связаны между собой выражением:

$$w = \frac{1}{\mp \nu_i} \frac{dc_i}{dt} \quad (14.3)$$

или относительно скорости реакции по  $i$ -му компоненту:

$$\frac{dc_i}{dt} = \pm \nu_i \cdot w \quad (14.4)$$

Скорость реакции всегда положительна ( $w > 0$ ). Однако при протекании реакции во времени концентрации исходных веществ уменьшаются, а продуктов – возрастают. В результате, производная в выражениях (14.3) и (14.4) может быть положительной ( $\frac{dc_i}{dt} > 0$ ) или отрицательной ( $\frac{dc_i}{dt} < 0$ ).

Исходные вещества расходуются, а продукты реакции образуются в эквивалентных количествах (соответственно стехиометрическим коэффициентам), поэтому при определении скорости реакции нет необходимости следить за изменением концентрации всех взаимодействующих веществ.

Скорость реакции  $w$  зависит:

- от природы реагирующих веществ и от их концентрации;
- от присутствия посторонних веществ (например, катализаторов) и их концентрации;
- от среды, в которой протекает реакция,
- от условий протекания реакции: температуры, давления (особенно для реакций с участием газов), облучения (фотохимические реакции) и т. п.

Однако константа скорости является величиной постоянной для данной реакции при данной температуре.

Если химическая реакция является сложной, то есть протекает через две или более стадии, то уравнение (14.2) примет вид:

$$w = k \cdot c_A^{n_1} \cdot c_B^{n_2} \quad (14.5)$$

где  $n_1$  и  $n_2$  - порядки реакции по компонентам А и В соответственно.

*Порядок реакции* равен сумме показателей степеней (сумме порядков реакции по компонентам) в уравнении скорости химической реакции:

$$n = n_1 + n_2$$

Порядок реакции является эмпирической величиной. Только для элементарной реакции, протекающей в один этап, он равен её молекулярности:

$$n_1 = a \qquad n_2 = b$$

так как стехиометрическое уравнение правильно отражает истинный механизм такой реакции.

Кроме того, в формально простых реакциях (это такие сложные реакции, которые можно рассматривать как простые реакции, то есть протекающие в одну стадию) порядок и молекулярность равны.

В таблице 14.1 обобщены сведения по уравнениям для расчета констант скорости и времени полупревращения для реакций различных порядков.

Таблица 14.1

*Закономерности формально простых реакций*

Порядок реакции	Уравнение реакции	Уравнение скорости реакции	Константа скорости	Время полупревращения
$n=0$	$vA \rightarrow \text{продукты}$	$w = k$	$k = \frac{c_{A0} - c_A}{t}$	$t_{1/2} = \frac{c_{A0}}{2k}$
$n=1$	$A \rightarrow \text{продукты}$	$w = k \cdot c_A$	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{A0}}{c_A}$	$t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$
$n=2$	$A+A \rightarrow \text{продукты}$ $A+B \rightarrow \text{продукты}$ ( $c_{A0} = c_{B0}$ )	$w = k \cdot c_A^2$	$k = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}} \right)$	$t_{1/2} = \frac{1}{kc_{A0}}$
$n=2$	$A+B \rightarrow \text{продукты}$ ( $c_{A0} \neq c_{B0}$ )	$w = k \cdot c_A \cdot c_B$	$k = \frac{1}{t(c_{B0} - c_{A0})} \ln \frac{c_{A0}(c_{B0} - x)}{c_{B0}(c_{A0} - x)}$	
$n=3$	$A+A+A \rightarrow \text{продукты}$ $A+B+C \rightarrow \text{продукты}$ ( $c_{A0} = c_{B0} = c_{C0}$ )	$w = k \cdot c_A^3$	$k = \frac{1}{2t} \left( \frac{1}{c_A^2} - \frac{1}{c_{A0}^2} \right)$	$t_{1/2} = \frac{3}{2kc_{A0}^2}$

Протекание реакции сложным путем, в несколько стадий, является одной из причин расхождения между порядком химической реакции и её молекулярностью:  $n_1 \neq a$ ,  $n_2 \neq b$ .

Другой причиной расхождения может быть значительный избыток одного из реагентов в реакционной смеси. Тогда концентрация этого реагента остается практически постоянной в ходе реакции, а порядок реакции будет меньше, чем определяемый по стехиометрическому уравнению.

Например, бимолекулярная реакция гидролиза сложного эфира кинетически оказывается реакцией первого порядка, так как концентрацию воды, взятой в большом избытке, здесь можно считать неизменной. Подобного рода реакции иногда называют *псевдомолекулярными*. Порядок реакции зависит от условий её протекания. Его можно изменить, например, варьированием концентрации или давления реагирующих веществ.

## Методы измерения скорости реакции

Измерение скорости реакции основано на определении концентрации одного из реагирующих веществ через различные промежутки времени с момента начала реакции. Выбор вещества, концентрация которого контролируется в ходе реакции, диктуется соображениями удобства, быстрого и точного его количественного определения.

Определение концентрации вещества в реакционной смеси выполняют с помощью либо *химического анализа*, либо методами *физико-химического анализа*, основанными на изменении какого-нибудь свойства реакционной смеси от её состава в процессе реакции. Такими свойствами являются: плотность, объем, вязкость, *электрическая проводимость*, изменение температуры замерзания и кипения, интенсивность окраски, тепловой эффект реакции, спектры, показатель преломления, диэлектрическая постоянная, угол вращения плоскости поляризации.

В случае применения *химических методов* при изучении скорости процесса обычно отбираются пробы из реакционной смеси. Затем реакция в пробе резко замедляется путём или охлаждения, или добавления инертного растворителя, устранением катализатора или совместным действием всех указанных факторов. Часто для остановки реакции в пробе добавляют вещество, которое быстро взаимодействует с одним из реагентов. Анализ выполняют объемным (реже весовым) методом.

*Основными недостатками химических методов* измерения скорости являются:

- 1) трудоемкость, связанная с химическим анализом большого количества проб реагирующей системы;
- 2) отбор пробы из реагирующей системы не желателен, так как он является по существу вмешательством экспериментатора в наблюдаемый процесс и может привести к его искажению;
- 3) с помощью химического метода невозможно изучать кинетику быстрых реакций, так как смешение реагентов, отбор проб и остановка реакции требуют некоторого времени (несколько секунд).

*В физико-химических методах изучения скорости реакций производится непрерывное измерение* какого-либо свойства реагирующей системы с помощью современных приборов. Величина этого свойства часто автоматически записывается на диаграмме. Некоторые физико-химические методы (метод остановленной струи, метод температурного скачка и др.) позволяют изучать скорость химических реакций со временем полупревращения милли- и микросекунды.

К сравнительно медленным реакциям со временем полупревращения порядка получаса и более можно применить спектроскопию, масс-

спектрометрию и хроматографию. Для исследования скоростей очень быстрых реакций (с периодом полупревращения до  $10^{-7}$  и даже  $10^{-9}$  с) используются специально разработанные методы и особая аппаратура.

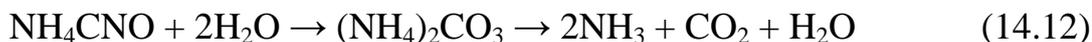
Экспериментальное изучение электрической проводимости растворов (*кондуктометрия*) является одним из важных направлений физико-химического анализа и позволяет получать информацию о различных свойствах растворов.

### Кинетика реакции разложения мочевины

Карбамид (мочевина) в водных растворах при  $50^{\circ}\text{C}$  и выше изомеризуется, то есть превращается в цианат аммония по реакции:



с последующим переходом из цианата аммония в карбонат аммония:



Реакция превращения цианата аммония в карбонат аммония (14.12) протекает практически необратимо. В разбавленных водных растворах эта реакция протекает по первому порядку и практически до конца. Молярная концентрация воды здесь значительно больше молярной концентрации цианата аммония, поэтому убыль воды за счет реакции мала, и содержание её в растворе можно считать постоянным, а *скорость реакции - пропорциональной только концентрации цианата аммония*. При таких условиях эту реакцию можно отнести к классу псевдомолекулярных. В этом случае расчет константы скорости реакции проводится по уравнению:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_0 - x} \quad (14.13)$$

где  $c_0$  - начальная концентрация мочевины, моль/л;  $x$  - количество мочевины, прореагировавшее к данному моменту времени, моль/л;  $t$  - время протекания реакции, мин.

Кинетику этой реакции можно изучать методами *физико-химического анализа*, причем наиболее удобным является измерение *электрической проводимости*, не требующее отбора проб для анализа.

*Электрическая проводимость раствора со временем значительно возрастает вследствие образования карбоната аммония*. Это позволяет измерять скорость реакции, поскольку увеличение электрической проводимости можно считать пропорциональным концентрации конечного продукта.

Если обозначить электрическую проводимость раствора в момент начала реакции  $\kappa_0$ , в данный момент времени  $\kappa_t$  и соответствующую последнему измерению  $\kappa_\infty$  (когда она уже не изменяется), тогда концентрация мочевины в начальный момент времени равна:

$$c_0 = \text{const}(\kappa_\infty - \kappa_0) \quad (14.14)$$

Количество мочевины, прореагировавшей к данному моменту времени:

$$x = \text{const}(\kappa_t - \kappa_0)$$

а концентрация мочевины в текущий момент времени:

$$\begin{aligned} c_0 - x &= \text{const}(\kappa_\infty - \kappa_0) - \text{const}(\kappa_t - \kappa_0) \\ c_0 - x &= \text{const}(\kappa_\infty - \kappa_t) \end{aligned} \quad (14.15)$$

Заменив в уравнении (14.13) концентрации на разность электрических проводимостей из выражений (14.14) и (14.15), получим:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\kappa_\infty - \kappa_0}{\kappa_\infty - \kappa_t} \quad (14.16)$$

Учитывая, что  $\kappa = \frac{1}{R}$ , получим в конечном виде:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\frac{1}{R_\infty} - \frac{1}{R_0}}{\frac{1}{R_\infty} - \frac{1}{R_t}} \quad (14.17)$$

Электрическая проводимость и сопротивление раствора в момент начала реакции экспериментально не определяются, так как от начала реакции до первого измерения проходит некоторое время. Поэтому  $\kappa_0$  или  $R_0$  определяют экстраполяцией. Для этого по экспериментальным данным нужно построить один из графиков, изображенных на рисунках 14.1, 14.2, 14.3. Выбор графика зависит от способа получения экспериментальных данных. Если наблюдения за скоростью реакции проводятся в течение длительного времени (2-3 часа), то строятся графики 14.1 или 14.2.

Если измерения проводятся в течение достаточно короткого времени (менее 1 часа), то нужно построить график  $\ln(\kappa_\infty - \kappa_t) = f(t)$ , откладывая время в минутах по оси абсцисс. Поскольку исследуемая реакция является реакцией первого порядка, экспериментальные данные в этих координатах должны укладываться на прямую линию.

Экстраполируя полученную прямую линию до  $t = 0$ , находят величину  $\ln(\kappa_\infty - \kappa_0)$ , а затем вычисляют  $\kappa_0$  (рис. 14.3).

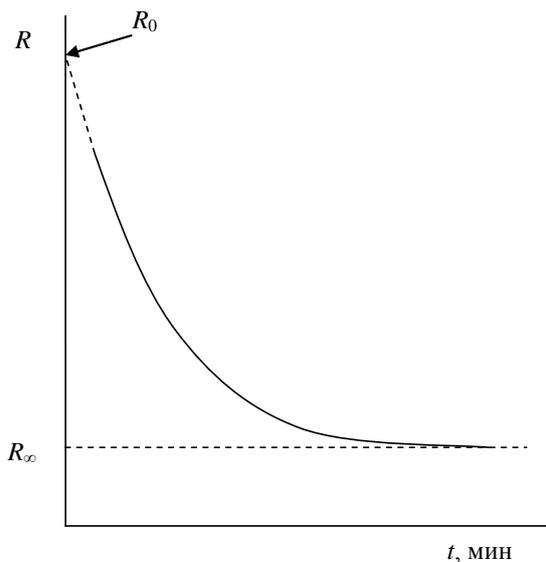


Рис. 14.1. Определение  $R_0$  путем экстраполяции кривой к  $t \rightarrow 0$

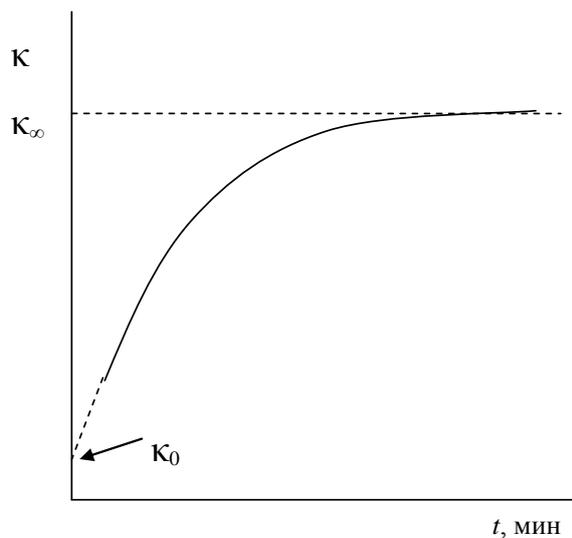


Рис. 14.2. Определение  $\kappa_0$  путем экстраполяции кривой к  $t \rightarrow 0$

Вычислив константу скорости реакции для каждого момента времени, определяют среднее её значение  $k_{\text{ср}}$  и сравнивают с константой, полученной графическим способом (тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс), используя данные рис. 14.3.

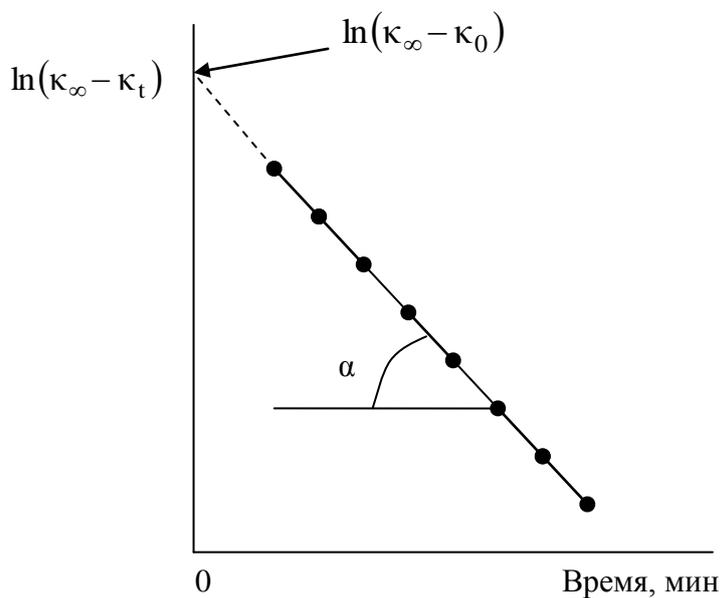


Рис. 14.3. Определение  $\kappa_0$  и  $k$  графическим способом.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Оборудование и реактивы

Для выполнения работы требуется следующее оборудование и реактивы:

1. Учебно-лабораторный комплекс «Химия» в следующей комплектации:
  - центральный контроллер;
  - модуль «Электрохимия» в комплекте с электродами для измерения электропроводности;
  - модуль «Термостат» в комплекте со стаканчиком, мешалкой и датчиком температуры.
2. Навеска мочевины - 1г.
3. Мерный цилиндр на 100 мл.
4. Дистиллированная вода.

### Методика выполнения работы

Термостат предварительно заполняют дистиллированной водой (~100 мл) и устанавливают в него стаканчик, в который наливают 100 мл дистиллированной воды. Уровень воды в термостате должен быть выше уровня рабочего раствора в стаканчике.



Рис. 14.4. Термостат

Термостат закрывают крышкой и устанавливают электроды для измерения электропроводности и термодатчик. Электроды должны быть погружены в раствор на 0,5-1 см ниже его уровня и не должны касаться стенок сосуда.

В отверстие крышки вставить специальную пробирку, в которую предварительно насыпано 1 г измельченной мочевины.

Подключение электродов и термодатчика производят согласно приложению 5.

Устанавливают термостат на поддержание требуемой температуры (50, 60 или 70°C). Обеспечивают перемешивание воды в стаканчике и, когда температура в нем установится на требуемом уровне, переходят к выполнению следующего этапа работы.

Растворить навеску мочевины. Затем через 1 минуту после начала растворения мочевины выключить перемешивание и начать измерения электропроводности (этот момент берется за момент начала реакции).

Измерение электропроводности раствора проводят в течение 30 минут с интервалом в три минуты.

Чтобы довести реакцию практически до конца и определить значение  $\kappa_{\infty}$ , температуру в термостате необходимо поднять до  $95^{\circ}\text{C}$  и выдержать раствор в течение 1 часа. Затем охладить раствор до первоначальной температуры и определить его электропроводность  $\kappa_{\infty}$ .

Максимальное значение электрической проводимости  $\kappa_{\infty}$  соответствует электрической проводимости раствора в момент окончания реакции ( $t_{\infty}$ ).

При математической обработке результатов измерений следует учитывать, что исследуемая реакция является реакцией первого порядка, поэтому расчеты следует вести по уравнению (14.16).

Результаты измерений свести в табл. 14.2 и обработать.

Таблица 14.2

*Экспериментальные данные и результаты их обработки*

Время от начала реакции, мин	$\kappa = \frac{1}{R}$ , См	$\kappa_{\infty} - \kappa_t$	$\ln(\kappa_{\infty} - \kappa_t)$	$\ln \frac{\kappa_{\infty} - \kappa_0}{\kappa_{\infty} - \kappa_t}$	$k$ , мин <sup>-1</sup>
...					
$\infty$					

На основании полученных экспериментальных данных необходимо выполнить следующее:

1) для определения порядка реакции необходимо построить график в координатах  $\ln(\kappa_{\infty} - \kappa_t) = f(t)$ . Если исследуемая реакция является реакцией первого порядка, то экспериментальные данные в этих координатах должны укладываться на прямую линию (рис. 14.3);

2) определить из графика  $\kappa_0$  (рис. 14.2) или  $\ln(\kappa_{\infty} - \kappa_0)$  (рис. 14.3);

3) рассчитать значение константы скорости реакции для каждого текущего момента времени по уравнению (14.16) и найти её среднее значение;

4) определить константу скорости реакции разложения мочевины графическим путем (рис. 14.3) по углу наклона прямой согласно уравнению:

$$k = tg\alpha$$

5) по константам скорости при двух температурах (воспользовавшись значениями константы скорости, полученной второй парой студентов при другой температуре) рассчитать энергию активации данной реакции по уравнению Аррениуса:

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

и значение предэкспоненциального множителя уравнения Аррениуса:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

б) сделать выводы о порядке реакции разложения мочевины и о совпадении значений константы скорости, найденных аналитическим и графическим путем.

### Вопросы для контроля и самоконтроля

1. Что называется механизмом химической реакции?
2. Что такое скорость реакции и скорость реакции по компоненту? Как они связаны между собой?
3. Какие факторы оказывают влияние на скорость химической реакции?
4. Сформулируйте основной закон химической кинетики.
5. Дайте определение понятий: порядок химической реакции и молекулярность. Какие значения они могут принимать? В каких реакциях порядок реакции и молекулярность равны?
6. Какие методы используются для измерения скорости химической реакции?
7. Почему реакция гидролиза мочевины является реакцией I порядка? В чём причина отклонения порядка реакции от молекулярности в данном случае?
8. Каким образом по экспериментальным данным можно установить, что реакция разложения мочевины является реакцией I порядка?
9. Для чего рекомендуется нагревать раствор мочевины при высокой температуре в течение часа?
10. Какое оборудование необходимо для проведения данной лабораторной работы?

## Лабораторная работа №14

### ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Катализ является основным средством осуществления химических превращений в природе и в практической деятельности человека.

Современные процессы производства аммиака, азотной кислоты и азотных удобрений основываются на использовании каталитических реакций.

На применении катализаторов основаны все основные процессы нефтепереработки (крекинг, гидроочистка, риформинг, гидрокрекинг, изомеризация) и нефтехимии, в том числе получение всех мономеров для производства синтетического каучука, синтетических волокон и многих других полимерных материалов.

Каталитическое действие является основой жизнедеятельности в природе. Все химические превращения в организмах инициируются особыми катализаторами - ферментами.

#### Цели работы

1. Измерить скорость разложения пероксида водорода под действием катализатора.
2. Определить константу скорости реакции при различных концентрациях катализатора.
3. Рассчитать каталитический коэффициент и построить график зависимости константы скорости реакции от концентрации катализатора.
4. Сделать выводы о влиянии концентрации катализатора (иона  $\Gamma$ ) на скорость реакции разложения пероксида водорода.

#### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

##### Катализ. Основные понятия

*Катализатором* называют вещество, которое изменяет скорость химической реакции путем участия в образовании активированного комплекса одной или нескольких стадий химического превращения и не входящее в состав конечных продуктов.

Катализатор принимает участие в протекании самого химического процесса. Он участвует в промежуточных стадиях реакции, выделяясь к концу реакции вновь в химически неизменном виде, если нет побочных реакций.

Различают катализ *положительный* (при котором скорость химической реакции увеличивается) и *отрицательный* (при котором скорость реакции уменьшается). Чаще всего рассматривают положительный катализ.

Количество катализатора, необходимое для изменения скорости реакции, всегда очень невелико. В первом приближении скорость химической реакции изменяется прямо пропорционально концентрации катализатора.

Действие каждого катализатора специфично: он изменяет скорость только одной реакции или группы определенных реакций.

Катализатор в случае обратимой реакции не смещает положения равновесия: константа скорости прямой и обратной реакций в присутствии катализатора изменяется в одинаковое число раз.

Каталитические реакции по фазовому составу участников процесса и катализатора можно разделить на *гомогенные* и *гетерогенные*.

Если все участники (исходные и конечные продукты) и сам катализатор находятся в одной фазе, такие реакции называются *гомогенными*; если же участники реакции и катализатор находятся в разных фазах, реакции называются *гетерогенными*.

### Гомогенный катализ

Гомогенный катализ имеет наибольшее распространение среди реакций в жидкой фазе. Гомогенный катализ имеет хорошую селективность, высокую общую активность. Однако применение гомогенного катализа требует введения в технологический процесс стадии разделения продуктов и катализатора, что увеличивает трудоемкость, металлоемкость и не позволяет проводить процесс непрерывно.

Известно, что все химические каталитические процессы идут через активное промежуточное состояние. В случае гомогенных каталитических реакций, таким переходным состоянием является образование промежуточного соединения, чаще всего соединения одного из исходных веществ с катализатором. Экспериментальное обнаружение промежуточных веществ является очень трудной задачей, однако в некоторых случаях их образование все же удается установить. Основные положения гомогенного катализа были сформулированы в теории промежуточных соединений.

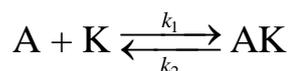
Ускорение процесса при участии катализатора в большинстве случаев происходит за счет того, что энергия активации образования активированного комплекса с катализатором меньше энергии активации образования активированного комплекса без катализатора.

На рис. 13.1. показано сравнение энергии активации гомогенного каталитического и некаталитического процессов.

Кривая 1 соответствует изменению потенциальной энергии в ходе бимолекулярной реакции, которая протекает в отсутствие катализатора по следующей схеме:



В каталитическом процессе (кривая 2) вначале происходит образование промежуточного вещества АК в результате обратимого взаимодействия между катализатором К и одним из исходных веществ А:



В результате этой реакции потенциальная энергия системы будет отличаться от исходного состояния на теплоту образования вещества АК.

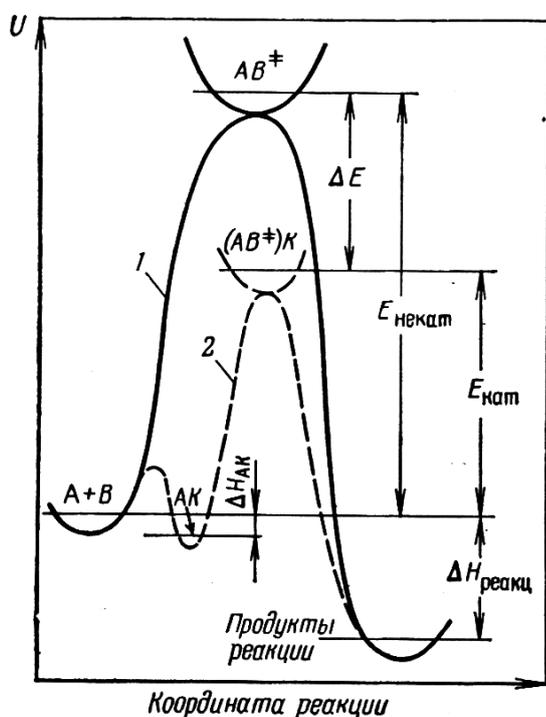
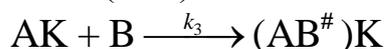


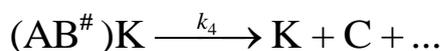
Рис. 13.1. Потенциальные кривые для некаталитического (1) и гомогенного каталитического (2) процесса ( $U$  — потенциальная энергия)

В дальнейшем происходит взаимодействие образовавшегося промежуточного продукта АК со вторым компонентом реакции и образование активированного комплекса  $(AB^{\#})K$ :



Энергия активированного комплекса  $(AB^\#)K$  соответствует высоте потенциального барьера.

На последней стадии происходит распад активированного комплекса  $(AB^\#)K$  с образованием конечных продуктов и регенерация катализатора:



В результате этой стадии система приходит к конечному состоянию, обладающему такой же энергией, как и конечное состояние для некаталитического процесса.

Обязательным для положительного каталитического процесса является снижение потенциальной энергии активированного комплекса. Если переход от активированного комплекса в отсутствие катализатора к активированному комплексу, возникающему в ходе каталитического процесса, является экзотермическим, то есть:



(где  $\Delta H < 0$ ), то энергия активации каталитического процесса будет на величину  $\Delta E$  меньше энергии активации процесса, протекающего в отсутствие катализатора, то есть  $\Delta H = \Delta E$ . Энергия активации при использовании активных катализаторов снижается по сравнению с энергией активации процесса, протекающего в отсутствие катализатора, примерно на 40 кДж/моль и больше.

Наиболее часто встречающиеся виды гомогенного катализа.

1. *Окислительно-восстановительный катализ.* Здесь катализаторами являются ионы, способные к различной степени окисления и восстановления.

2. *Катализ термического разложения.* Этот процесс часто называют «каталазным», так как он является модельным для определения активности некоторых ферментов, в частности каталазы.

3. *Катализ комплексами переходных металлов.*

4. *Кислотно-основной катализ.* Кислотно-основной катализ сводится к передаче протона или от молекулы катализатора (кислоты) к реагенту (субстрату), или от молекулы субстрата к молекуле катализатора (основанию). В первом случае промежуточным продуктом является протонизированный субстрат, а во втором — анион субстрата. Затем промежуточное соединение претерпевает внутримолекулярное превращение с изменением характера и расположения связей. И, наконец, протон отщепляется от молекулы и присоединяется или к молекуле растворителя, или к сопряженному основанию, то есть катализатор регенерируется.

## Кинетика реакции разложения пероксида водорода

Примером гомогенных каталитических реакции является разложение пероксида водорода под действием ионов в растворе.

Распад пероксида водорода в водном растворе ускоряется многими ионами, например  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\Gamma$  и другими.

На примере этой реакции Е. Н. Шпитальским в 1926 г. были сформулированы основные положения теории промежуточных соединений в гомогенном катализе.

1. Катализатор образует с реагирующим веществом реакционно-способное неустойчивое промежуточное соединение.

2. Образование промежуточного соединения является относительно быстро протекающим обратимым процессом.

3. Неустойчивое промежуточное соединение относительно медленно распадается на продукты реакции и молекулу катализатора.

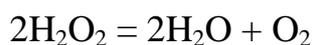
4. Общая скорость процесса определяется скоростью распада промежуточного соединения и прямо пропорциональна концентрации катализатора. Порядок реакции может получиться дробным (между нулевым и  $n$ -ным), в зависимости от катализатора и температурного режима процесса.

Разложение пероксида водорода в водном растворе в присутствии галогенидов идет по схеме «компенсирующих» реакций:

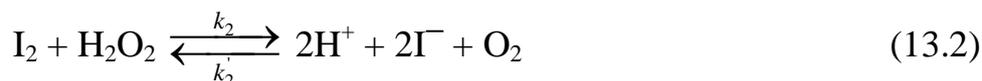
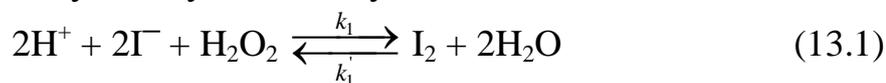
Восстановленный катализатор +  $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$  Окисленный катализатор

Окисленный катализатор +  $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$  Восстановленный катализатор +  $\text{O}_2$

Суммарная реакция записывается следующим образом:



Например, разложение пероксида водорода в водных растворах в присутствии йодистого водорода в результате компенсирующих реакций протекает по следующему механизму:



Скорость образования йода по реакции (13.1) хорошо описывается уравнением:

$$\frac{dc_{\text{I}_2}}{dt} = k_1 \cdot c_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot c_{\Gamma^-} \cdot c_{\text{H}^+} + k_1' \cdot c_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot c_{\Gamma^-} \quad (13.3)$$

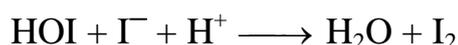
При концентрации кислоты больше 0,01 моль/дм<sup>3</sup> второе слагаемое в уравнении (13.3) становится больше первого, поэтому первым слагаемым можно пренебречь.

Скорость реакции (13.2) хорошо описывается уравнением:

$$-\frac{dc_{I_2}}{dt} = \frac{c_{H_2O_2} \cdot c_{I_2}}{c_{I^-} \cdot c_{H^+}} \left( k_2 - \frac{k_2'}{c_{H^+}} \right) \quad (13.4)$$

Полученные на основании опытных данных кинетические уравнения показывают, что механизм разложения пероксида водорода сложнее, чем это отражено в уравнениях реакций (13.1) и (13.2), хотя наличие этих реакций не вызывает никакого сомнения.

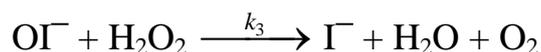
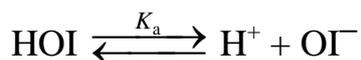
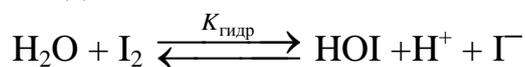
Наблюдающаяся кинетика реакции (13.1) может быть объяснена последовательностью стадий:



Первые две реакции в сумме дают реакцию третьего порядка:



Реакция (13.2), в которой участвует галоген, также протекает через ряд промежуточных стадий:



Последняя реакция является наиболее медленной, поэтому скорость реагирования йода определяется скоростью этой реакции, то есть:

$$-\frac{dc_{I_2}}{dt} = k_3 \cdot c_{OI^-} \cdot c_{H_2O_2} \quad (13.5)$$

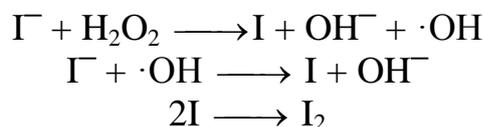
Пользуясь константами равновесия  $K_a$  и  $K_{\text{гидр}}$ , можно найти концентрацию иона  $OI^-$  и йодноватистой кислоты  $HOI$ . Подставляя найденную таким образом концентрацию  $OI^-$  в выражение (13.5), получим уравнение (13.4), в котором  $k_2' = k_3 \cdot K_a \cdot K_{\text{гидр}}$ .

Поскольку прямых данных, устанавливающих природу промежуточных частиц и скорость их образования и исчезновения, нет, предлагаемые механизмы являются гипотетическими. В их пользу говорит хорошее согласие получаемых уравнений кинетики с экспериментом. Од-

нако не исключено, что к уравнениям такого же типа можно прийти, рассматривая иные механизмы протекания процесса.

Возможно, например, образование в ходе реакции окисления за счет электронных переходов свободных радикалов  $\cdot\text{OH}$  и  $\text{HO}_2\cdot$ .

Так, окисление йодида может протекать по реакциям:



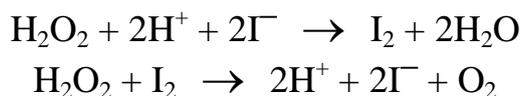
Этот механизм реакции окисления йодида пероксидом водорода согласуется с опытными данными, если принять, что определяющей скоростью реакции стадией является первая.

Таким образом, число возможных элементарных реакций, из которых складывается реакция разложения пероксида водорода, очень велико: отсутствие же надежных экспериментальных методов обнаружения активных промежуточных частиц приводит к тому, что механизмы реакции являются гипотетическими.

### Кинетика реакции разложения перекиси водорода в присутствии катализатора KI

В настоящей лабораторной работе проводится изучение кинетики гомогенной каталитической реакции разложения пероксида водорода с использованием в качестве катализатора раствора KI.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод о том, что в присутствии катализатора, содержащего ионы  $\Gamma$ , реакцию разложения пероксида водорода можно представить в виде совокупности следующих стадий:



Данная реакция является реакцией первого порядка. Скорость реакции можно определить по уравнению:

$$-\frac{dc_{\text{H}_2\text{O}_2}}{dt} = k \cdot c_{\text{H}_2\text{O}_2} = k \cdot (c_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 - c_x) \quad (13.6)$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{\text{H}_2\text{O}_2}^0}{c_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 - c_x} \quad (13.7)$$

где  $c_{\text{H}_2\text{O}_2}^0$  - начальная концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;

$c_x$  - концентрация прореагировавшего  $\text{H}_2\text{O}_2$  за истекший промежуток времени, определяется по количеству (объему) выделившегося кислорода в данный момент времени;

( $c_{\text{H}_2\text{O}_2} = c_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 - c_x$ ) - концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$  в данный момент времени;

$k$  - константа скорости реакции, зависящая от свойств катализатора.

Йодид-ион является катализатором для этой реакции. Константа скорости реакции  $k$  приблизительно пропорциональна концентрации йодистого калия в растворе (см. рис. 13.2) и выражается уравнением:

$$k = k_{\text{кат}} \cdot c_{\text{KI}} \quad (13.8)$$

где  $k_{\text{кат}}$  - коэффициент пропорциональности, не зависящий от концентрации KI.

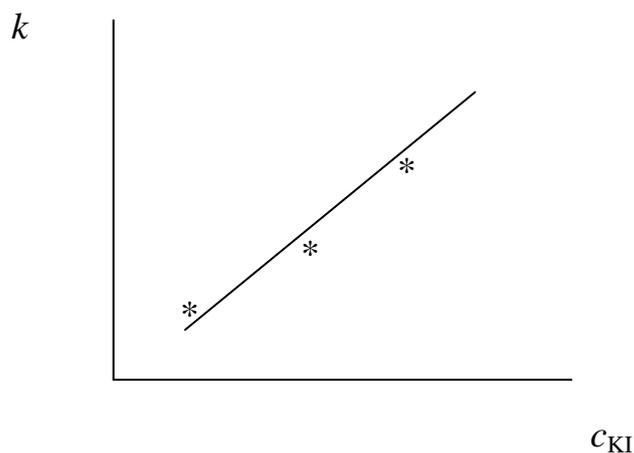


Рис. 13.2. Зависимость константы скорости реакции от концентрации катализатора

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Схема лабораторной установки

Колбочку 1 с отводной трубкой помещают в термостат (сосуд или водяную баню) 3 и при помощи резиновой или силиконовой трубки 2 соединяют с бюреткой 4, как показано на рис. 13.3.

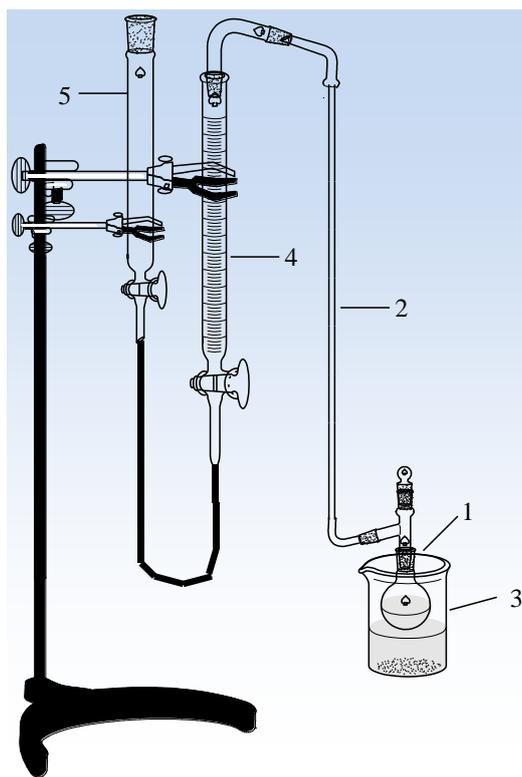


Рис. 13.3. Схема лабораторной установки

Реакцию разложения пероксида водорода можно проводить при комнатной температуре без использования термостата. Условия проведения опыта указываются преподавателем.

Уравнительный сосуд 5 и бюретку 4 закрепляют на штативе и наполняют подкрашенной водой. В бюретке нужно установить уровень жидкости в начале измерительной шкалы, имеющейся на бюретке, поднимая или опуская уравнительный сосуд на штативе. В это время колбочка 1 должна быть открыта.

Затем следует проверить установку на герметичность. Для этого нужно закрыть колбочку пробкой и опустить уравнительный сосуд ниже уровня воды в бюретке. Если уровень воды в бюретке не изменится в течение 3 минут, то считают, что герметичность системы обеспечена.

### Методика выполнения работы

В колбочку наливают сначала раствор катализатора KI определенной концентрации, а затем исследуемый раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Колбочку плотно закрывают пробкой и помещают в водяную баню. Выделяющийся при реакции кислород будет вытеснять воду из бюретки со скоростью, зависящей от концентрации раствора катализатора.

Проводят 3 опыта при постоянной температуре:

1) для первого опыта в качестве катализатора берут 3 мл 0,1н KI. К нему добавляют 5 мл исследуемого раствора  $H_2O_2$  с концентрацией примерно 3%;

2) для второго опыта готовят 3 мл разбавленного в 2 раза раствора KI, то есть с концентрацией 0,05н, для этого берут 1,5 мл 0,1н KI и 1,5 мл  $H_2O$ . К приготовленному раствору катализатора добавляют 5 мл исследуемого раствора  $H_2O_2$ ;

3) для третьего опыта готовят 3 мл раствора KI разбавленного в 3 раза, то есть с концентрацией 0,033н, приготовленного путем смешения 1,0 мл 0,1н раствора KI и 2,0 мл  $H_2O$ . К приготовленному раствору катализатора добавляют 5 мл исследуемого раствора  $H_2O_2$ .

Все три опыта можно проводить одновременно на трех установках. Сразу же после приготовления реакционной смеси колбочки тщательно закрыть пробками, установить одинаковые уровни в бюретке и уравнительном сосуде и произвести первое измерение. Записать время начала реакции ( $t=0$ ) и показание уровня жидкости по бюретке.

Каждое следующее измерение проводят через 5, 10, 15, 20, 25 минут после начала опыта. При каждом измерении внимательно следят за тем, чтобы уровни жидкости в бюретке и уравнительном сосуде в момент измерения были одинаковы. В ходе проведения опыта колбочки с реакционной смесью следует аккуратно встряхивать, для того, чтобы образующийся в ходе реакции кислород не скапливался на стенках колбочки, а равномерно выделялся из раствора и вытеснял жидкость из бюретки.

После проведения измерения при  $t=25$  минут колбочку с реакционной смесью помещают в сосуд с водой или водяную баню при температуре около  $60^\circ C$  и выдерживают её при этих условиях до полного разложения пероксида водорода. Реакция считается законченной, если уровень газа в бюретке не изменяется и в колбочках не видно пузырьков кислорода, образующегося в ходе реакции.

После полного разложения пероксида водорода колбочки охладить и поместить в термостат, который должен иметь первоначальную температуру опыта. Установившийся после охлаждения уровень жидкости в бюретке выравнивают с уровнем жидкости в уравнительном сосуде и проводят последнее измерение при  $t = \infty$ , то есть когда реакция прошла до конца, и весь пероксид водорода разложился.

Все результаты измерений ( $t, V$ ) и их обработка вносятся в табл. 13.2.

Таблица 13.2

Экспериментальные данные и результаты их обработки

Температура опыта _____ °С									
Количество раствора пероксида водорода _____ мл									
Время, мин	$C_{KI}=0,1$ н			$C_{KI}=0,05$ н			$C_{KI}=0,033$ н		
	$V, \text{ мл}$	$V-V_0$	$k$	$V, \text{ мл}$	$V-V_0$	$k$	$V, \text{ мл}$	$V-V_0$	$k$
0									
5									
10									
15									
20									
25									
$\infty$									

В таблице 13.2 введены следующие обозначения:

$V_0$  - объем по бюретке при  $t=0$ , мл;

$V$  - объем по бюретке в различные моменты времени  $t$ , мл;

$(V-V_0)$  - объем, соответствующий объему выделившегося кислорода в различные моменты времени  $t$ , мл;

$V_\infty$  - объем по бюретке после полного разложения пероксида водорода при  $t=\infty$ , мл;

$(V_\infty-V_0)$  - объем кислорода, выделившегося после полного разложения пероксида водорода, мл;

$k$  - константа скорости реакции разложения пероксида водорода при данной температуре,  $\text{мин}^{-1}$ .

Расчет константы скорости реакции  $k$  проводят по формуле (13.7), в которую вместо концентраций подставляют полученные в эксперименте объемы выделившегося кислорода, так как количество выделившегося кислорода пропорционально количеству прореагировавшего пероксида водорода. Поэтому, начальная концентрация пероксида водорода  $C_{H_2O_2}^0$  пропорциональна величине  $(V_\infty-V_0)$ , а количество прореагировавшего пероксида водорода  $C_X$  в различные моменты времени пропорционально значению  $(V-V_0)$ .

По данным, полученным в табл. 13.2 рассчитывают среднее значение константы скорости реакции для каждой серии опытов, то есть при разной концентрации катализатора, и вносят результаты расчета в табл. 13.3. Рассчитывают коэффициент пропорциональности  $k_{\text{кат}}$  по формуле (13.8) и строят график зависимости константы скорости реакции  $k$  от концентрации катализатора  $C_{KI}$  (см. рис. 13.2).

В конце работы следует проанализировать полученные результаты и сделать выводы по работе.

Таблица 13.3

*Влияние катализатора на константу скорости реакции*

Концентрация раствора катализатора KI, н	Среднее значение константы скорости реакции $k$ , мин <sup>-1</sup>	Коэффициент пропорциональности $k_{\text{КАТ}}$ , л/(моль·мин)
0,1		
0,05		
0,033		

### Вопросы для контроля и самоконтроля

1. Что такое катализатор?
2. Как влияет катализатор на скорость химической реакции и на константу химического равновесия?
3. Дайте классификацию гомогенных каталитических реакций. Приведите примеры.
4. Из каких стадий состоит гомогенная каталитическая реакция?
5. Каковы особенности кислотно-основного катализа?
6. Как называется реагент в кислотно-основном катализе?
7. По какому механизму протекает реакция разложения пероксида водорода? От чего это зависит?
8. Какой порядок имеет реакция каталитического разложения пероксида водорода?
9. Приведите уравнение для расчета константы скорости разложения пероксида водорода? Объясните, какие величины входят в данное уравнение и как они определяются в ходе эксперимента?
10. Какой вид имеет зависимость константы скорости гомогенной каталитической реакции от концентрации катализатора?
11. Опишите лабораторную установку для процесса каталитического разложения пероксида водорода. Из каких элементов она состоит? В чем состоит подготовка установки к работе?
12. В какой последовательности готовится реакционная смесь в каталитических процессах?
13. Почему необходимо поддерживать равенство уровней жидкости в бюретке и уравнительном сосуде?
14. Отразится ли на константе скорости замена одного катализатора другим?

## Лабораторная работа №15

### ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРОЛИЗА СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

Большое число химических реакций являются каталитическими, то есть протекают в присутствии катализатора.

В зависимости от агрегатного состояния веществ, участвующих в реакции, катализ делят на гомогенный и гетерогенный. Если все взаимодействующие вещества и катализатор находятся в одной фазе, то катализ называется гомогенный. Наибольшее распространение он имеет среди реакций в жидкой фазе (растворе).

Одним из видов гомогенного катализа является кислотно-основной катализ. К кислотно-основным каталитическим реакциям относятся: гидролиз сложных эфиров, инверсия сахаров, этерификация кислот и спиртов.

#### Цели работы

1. Экспериментально получить кинетические закономерности гидролиза уксусноэтилового эфира в присутствии ионов водорода, являющихся катализатором данного процесса.
2. Определить среднее значение константы скорости гидролиза при различных температурах.
3. Рассчитать энергию активации процесса гидролиза.

#### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ Кислотно-основной катализ

Особенности каталитических реакций:

- 1) количество катализатора остается неизменным (при отсутствии побочных реакций с его участием);
- 2) в ходе реакции не изменяются химические свойства катализатора;
- 3) ускорение реакции примерно пропорционально концентрации катализатора. Для многих реакций  $k = k_0 + ac$ , где  $k$  - константа скорости реакции в присутствии катализатора;  $k_0$  - эффективная константа скорости реакции при отсутствии катализатора;  $a$  - каталитический коэффициент (константа скорости катализируемой реакции);  $c$  - концентрация катализатора. Очень часто  $k_0 \ll ac$ , тогда  $k = ac$ ;
- 4) действие катализатора специфично;

5) катализатор в обратимой реакции не смещает равновесия, а в одинаковой мере ускоряет и прямую и обратную реакции;

б) катализаторы чувствительны к присутствию некоторых посторонних веществ, которые могут или увеличивать каталитическую активность катализатора, или уменьшать или совсем прекращать его действие.

В присутствии катализатора снижается энергия активации – механизм реакции изменяется, и она протекает по другому пути, энергетически более выгодному. Этим и объясняется увеличение скорости реакции под влиянием катализатора.

Если реакция ускоряется под действием ионов водорода или гидроксила, то различают кислотный и основной катализ.

*Кисотно-основной* катализ делят на «специфический», «общий» и «электрофильно-нуклеофильный» (см. табл. 15.1). Специфический кислотно-основной катализ осуществляется ионами водорода и гидроксила. Он широко распространен в органической химии. Известно, что в зависимости от используемого фермента, механизм ферментативного катализа сводится в процессам нуклеофильного и электрофильного или общего кислотно-основного катализа.

Таблица 15.1

*Классификация реакций кислотно-основного катализа*

	Кислотно-основной катализ					
	Специфический		Общий		Электрофильно-нуклеофильный	
	Кислотный	Основной	Кислотный	Основной	Электрофильный	Нуклеофильный
Катализатор	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{OH}^-$	Кислоты Бренстеда: $\text{HCl}$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{CH}_3\text{COOH}$ , $\text{ROH}$ и др.	Основания Бренстеда: $\text{NH}_3$ , $\text{RO}^-$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$ и др.	Кислоты Льюиса: $\text{AlCl}_3$ , $\text{SO}_3$ и др.	Основания Льюиса: имидазол и др.
*По Бренстеду, <i>кислота</i> - это вещество, являющееся донором протона, а <i>основание</i> — вещество, являющееся акцептором протонов.						
**По Льюису, <i>кислота</i> - вещество, способное использовать свободную пару электронов другой молекулы для образования устойчивой электронной оболочки, а <i>основание</i> — вещество, обладающее свободной парой электронов, которая может быть использована для образования устойчивой электронной конфигурации другого атома.						

В сильнокислых растворах реакции кислотно-основного катализа катализируются только ионами  $\text{H}_3\text{O}^+$ , и скорость реакции может быть рассчитана по уравнению:

$$w = k_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{S}} \quad (15.1)$$

где  $k_{\text{H}^+}$  - константа скорости каталитической реакции; S - субстрат (реагирующее вещество).

В щелочной среде скорость реакции пропорциональна концентрации ионов гидроксила:

$$w = k_{\text{OH}^-} \cdot c_{\text{OH}^-} \cdot c_{\text{S}} \quad (15.2)$$

В средах, близких к нейтральным, когда катализ осуществляется одновременно ионами  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$ , скорость реакции выражается уравнением:

$$w = k_0 \cdot c_{\text{S}} + k_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{S}} + k_{\text{OH}^-} \cdot c_{\text{OH}^-} \cdot c_{\text{S}}$$

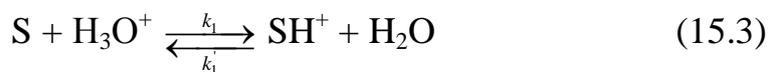
где  $k_0$  - константа скорости реакции при отсутствии катализатора.

Зависимость константы скорости от pH раствора может быть довольно сложной, но в простейших случаях справедливы уравнения (15.1) и (15.2).

### Кинетика специфического кислотного катализа

Если катализатором-кислотой является только ион гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ , а катализатором-основанием - только ион гидроксила  $\text{OH}^-$ , катализ называют специфическим кислотно-основным. Он имеет место, когда в лимитирующей стадии реакции не принимают участие другие формы катализатора, кроме  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$ .

*Специфический кислотный катализ* можно представить в виде стадий:



где S - субстрат (реагент в гомогенном катализе),  $\text{SH}^+$  - протонизированный субстрат, P - продукт реакции.

Рассмотрим специфический кислотный катализ в *разбавленном растворе*. Поскольку вторая стадия протекает медленно и является лимитирующей, то скорость всего процесса определяется скоростью этой стадии:

$$w = w_2 = k_2 c_{\text{SH}^+} \quad (15.5)$$

Если равновесие в первой стадии устанавливается быстро, то соотношение активностей практически не отличается от равновесного соотношения и определяется константой основности:

$$K = \frac{a_{\text{SH}^+} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{S}} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}} \quad (15.6)$$

Если раствор разбавленный, то активности  $a_{\text{SH}^+}$  и  $a_{\text{S}}$  можно заменить концентрациями  $c_{\text{SH}^+}$  и  $c_{\text{S}}$  соответственно, а активность воды принять равной единице  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ . Кроме того, если концентрация исходного вещества значительно больше концентрации катализатора, то равновесную концентрацию исходного вещества можно считать практически равной его общей концентрации:  $c_{\text{S}} = c_{\text{S}} - c_{\text{SH}^+} \approx c_{\text{S}}$

С учетом этих упрощений выражение (15.6) принимает следующий вид:

$$K = \frac{c_{\text{SH}^+}}{c_{\text{S}} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}} \quad (15.7)$$

Из уравнения (15.7) получаем, что:  $c_{\text{SH}^+} = K c_{\text{S}} a_{\text{H}_3\text{O}^+}$  (15.8)

Подставляем (15.8) в (15.5) и получаем:  $w = k_2 K c_{\text{S}} a_{\text{H}_3\text{O}^+}$  (15.9)

В уравнении (15.9) величины  $k_2$ ,  $K$ ,  $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$  являются постоянными, поэтому их можно объединить в  $k_{\text{эфф}}$  - эффективную константу специфического кислотного катализа:

$$k_{\text{эфф}} = k_2 K a_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad (15.10)$$

В результате получаем следующее кинетическое уравнение специфического кислотного катализа:

$$w = k_{\text{эфф}} c_{\text{S}} \quad (15.11)$$

Прологарифмируем уравнение (15.10) и получим зависимость эффективной константы скорости реакции от pH раствора:

$$\lg k = \lg(k_2 K a_{\text{H}_3\text{O}^+}) = \lg(k_2 K) + \lg a_{\text{H}_3\text{O}^+} = \lg(k_2 K) - \text{pH} \quad (15.12)$$

Из уравнения (15.12) видно, что скорость реакции возрастает с уменьшением pH раствора кислоты.

Если специфический кислотный катализ происходит в *концентрированной кислоте*, то ряд упрощений, которые упоминались ранее, делать нельзя и расчеты усложняются.

В этом случае, константу основности можно представить в виде уравнения:

$$K = \frac{a_{\text{SH}^+} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{S}} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}} = \frac{\gamma_{\text{SH}^+} \cdot c_{\text{SH}^+} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_{\text{S}} \cdot c_{\text{S}} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}$$

$$h_0 = \frac{\gamma_{\text{S}^+} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\gamma_{\text{SH}^+} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

где  $c_{\text{S}}$  - концентрация непротонированной (неактивной) формы исходного вещества в равновесной стадии;  $\gamma_{\text{S}}, \gamma_{\text{SH}^+}$  - коэффициенты активности;  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  - активность воды (растворителя), которая в концентрированном растворе отличается от единицы;  $h_0$  - кислотность среды.

Величину  $H_0 = -\lg h_0$  называют функцией кислотности; в концентрированном растворе она заменяет рН раствора.

Таким образом, константа основности равна: 
$$K = \frac{c_{\text{SH}^+}}{c_{\text{S}} \cdot h_0} \quad (15.13)$$

Найдем из уравнения (15.13) концентрацию протонированного субстрата  $c_{\text{SH}^+}$  учитывая, что  $c_{\text{S}} = c_{\text{S}} - c_{\text{SH}^+}$ :

$$Kh_0 = \frac{c_{\text{SH}^+}}{c_{\text{S}}} = \frac{c_{\text{SH}^+}}{c_{\text{S}} - c_{\text{SH}^+}}$$

$$Kh_0(c_{\text{S}} - c_{\text{SH}^+}) = c_{\text{SH}^+}$$

$$Kh_0 c_{\text{S}} = c_{\text{SH}^+} + Kh_0 c_{\text{SH}^+}$$

$$c_{\text{SH}^+} = \frac{Kh_0}{1 + Kh_0} c_{\text{S}} \quad (15.14)$$

Полученное выражение (15.14) подставим в уравнение скорости процесса (15.11):

$$w = k_2 c_{\text{SH}^+} = k_2 \frac{Kh_0}{1 + Kh_0} c_{\text{S}} = k_{\text{эфф}} c_{\text{S}} \quad (15.15)$$

Таким образом, скорость реакции специфического кислотного катализа имеет первый порядок по субстрату. Эффективная константа скорости реакции в уравнении скорости равна:

$$k_{\text{эфф}} = k_2 \frac{Kh_0}{1 + Kh_0} \quad (15.16)$$

Для того, чтобы определить  $k_2$  и  $K$ , преобразуем уравнение (15.16) к линейному виду:

$$\frac{1}{k_{\text{эфф}}} = \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_2 K} \cdot \frac{1}{h_0} \quad (15.17)$$

Построим график в координатах  $\frac{1}{k_{\text{эфф}}} - \frac{1}{h_0}$  (рис. 15.1), определим угол наклона этой прямой и, выполнив экстраполяцию прямой до оси ординат, вычислим значения  $\frac{1}{k_2}$  и  $\text{tg}\alpha$ .

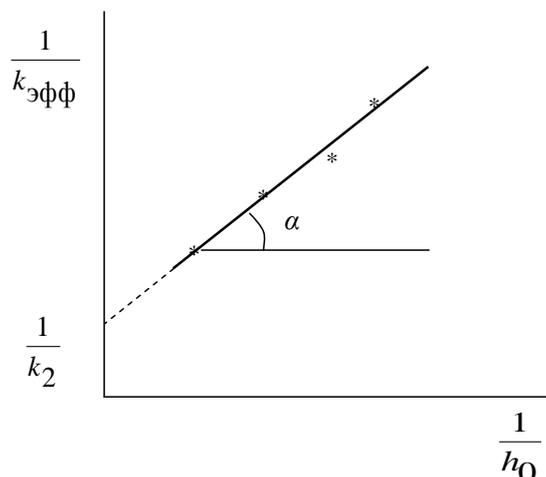


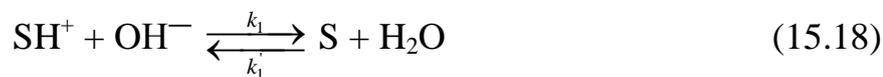
Рис. 15.1. Зависимость эффективной константы скорости специфического кислотного катализа от кислотности среды

Из уравнения прямой линии (15.17) находим, что  $\text{tg}\alpha = \frac{1}{k_2 K}$ . Из этого соотношения определяем константу основности:  $K = \frac{1}{k_2 \text{tg}\alpha}$ .

### Кинетика специфического основного катализа

Аналогичные преобразования выполним для *специфического основного катализа*, протекающего в разбавленном растворе.

Механизм специфического основного катализа состоит из следующих стадий:



Вторая стадия является лимитирующей, и её скорость определяет скорость всего процесса:

$$w = w_2 = k_2 c_S \quad (15.20)$$

Если равновесие в первой стадии устанавливается быстро, то соотношение активностей практически не отличается от равновесного соотношения и определяется константой ионизации:

$$K_{\text{И}} = \frac{a_{\text{S}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{SH}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}} \quad (15.21)$$

Если раствор *разбавленный*, то активности  $a_{\text{SH}^+}$  и  $a_{\text{S}}$  можно заменить концентрациями  $c_{\text{SH}^+}$  и  $c_{\text{S}}$  соответственно, а активность воды принять равной единице  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ . Кроме того, если концентрация исходного вещества значительно больше концентрации катализатора, то равновесную концентрацию исходного вещества можно считать практически равной его общей концентрации:  $c_{\text{S}} = c_{\text{S}} - c_{\text{SH}^+} \approx c_{\text{S}}$ .

С учетом этих упрощений выражение (15.21) примет следующий вид:

$$K_{\text{И}} = \frac{c_{\text{S}}}{c_{\text{SH}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}} \quad (15.22)$$

Из уравнения (15.22) получаем, что:  $c_{\text{S}} = K_{\text{И}} c_{\text{SH}^+} a_{\text{OH}^-}$  (15.23)

Подставляем (15.23) в (15.20):  $w = k_2 K_{\text{И}} c_{\text{SH}^+} a_{\text{OH}^-}$  (15.24)

В уравнении (15.24) величины  $k_2$ ,  $K_{\text{И}}$ ,  $a_{\text{OH}^-}$  являются постоянными, поэтому их можно объединить в эффективную константу специфического основного катализа:

$$k_{\text{эфф}} = k_2 K_{\text{И}} a_{\text{OH}^-} = k_2 K_{\text{И}} \frac{K_{\text{W}}}{a_{\text{H}^+}} \quad (15.25)$$

где  $K_{\text{W}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}$  - ионное произведение воды, при  $T=298\text{K}$   $K_{\text{W}} = 1,008 \cdot 10^{-14}$ .

В результате получаем следующее кинетическое уравнение специфического основного катализа:

$$w = k_{\text{эфф}} c_{\text{SH}^+} \quad (15.26)$$

которое показывает, что скорость реакции специфического основного катализа имеет первый порядок по протонизированному субстрату.

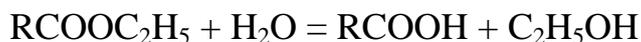
Прологарифмируем уравнение (15.25) для эффективной константы скорости:

$$\lg k_{\text{эфф}} = \lg(k_2 K_{\text{И}} \frac{K_{\text{W}}}{a_{\text{H}^+}}) = \lg(k_2 K_{\text{И}} K_{\text{W}}) - \lg a_{\text{H}^+} = \lg(k_2 K_{\text{И}} K_{\text{W}}) + \text{pH} \quad (15.27)$$

Полученная линейная зависимость показывает, что эффективная константа скорости основного катализа возрастает при увеличении pH раствора щелочи.

## Кинетика гидролиза сложных эфиров

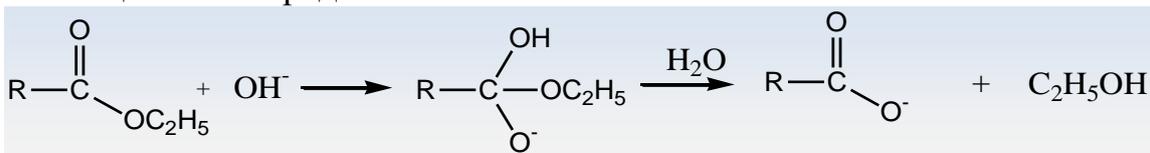
Примером гомогенно-каталитической реакции является гидролиз сложных эфиров:



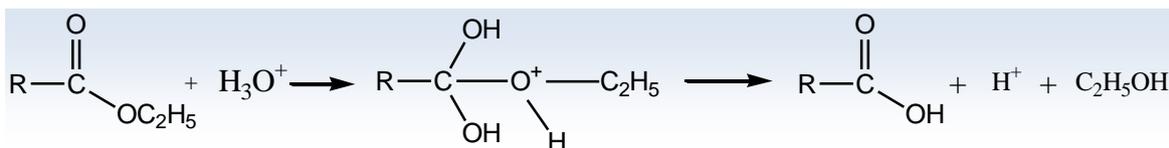
Гидролиз уксусноэтилового эфира подчиняется закономерностям специфического как кислотного, так и основного катализа.

Реакция гидролиза эфиров карбоновых кислот протекает по уравнениям:

в щелочной среде



в кислой среде



Как видно, активированные комплексы в обоих случаях очень близки по строению. Однако скорость реакции при щелочном гидролизе очень чувствительна к характеру заместителя, в то время как при кислотном гидролизе характер заместителя мало влияет на скорость реакции. Большое значение при кислотном гидролизе имеют стерические (пространственные) затруднения.

Отличие основного катализа от кислотного состоит в том, что активный промежуточный продукт образуется не при внедрении, а при отрыве протона от субстрата. Иногда он возникает при внедрении гидроксила в реагирующую группу субстрата.

Отнесение реакций к специфическому кислотному или щелочному катализу делается только на основании вида кинетического уравнения, а не на основании детального механизма процесса.

Поэтому для процесса гидролиза сложных эфиров график в координатах  $\ln k_{\text{эфф}} - \text{pH}$  согласно уравнениям (15.12) и (15.27) будет иметь вид двух прямых линий с угловыми коэффициентами -1 и +1.

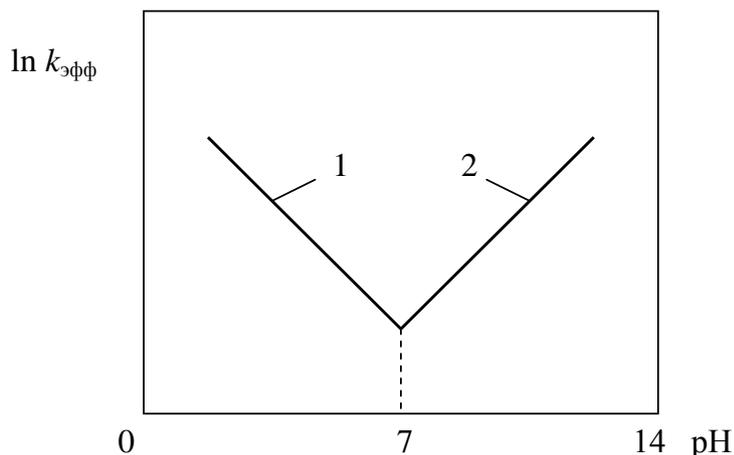


Рис. 15.2. Влияние рН водного раствора на эффективную константу скорости специфического кислотно-основного катализа гидролиза уксусноэтилового эфира:  
1 — кислотный катализ; 2 — основной катализ

В разбавленных эфирных растворах вследствие большого избытка воды реакция протекает практически полностью, но крайне медленно. Поскольку ионы  $H^+$  катализируют процесс, для проведения реакции в приемлемом для работы промежутке времени её проводят в кислой среде. Так как в результате самой реакции образуется кислота, то гидролиз является автокаталитическим процессом, что усложняет течение реакции. Однако, если начальная концентрация ионов  $H^+$  велика, то увеличение концентрации кислоты будет относительно небольшим. Поэтому реакцию проводят в присутствии значительного количества сильной кислоты (например,  $HCl$ ).

При большом избытке воды скорость гидролиза будет зависеть только от концентрации эфира, то есть реакция будет первого порядка. Поэтому скорость её определяется по уравнению:

$$-\frac{dc}{dt} = k(c_{эф}^0 - x)$$

а константа скорости реакции:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{эф}^0}{(c_{эф}^0 - x)} \quad (15.28)$$

где  $c_{эф}^0$  - начальная концентрация эфира;  $x$  - количество прореагировавшего эфира, равное концентрации образовавшейся кислоты;  $(c_{эф}^0 - x)$  - концентрация эфира в данный момент времени.

Для описания кинетики данного процесса можно использовать два вида кинетических кривых (рис. 15.3, 15.4).

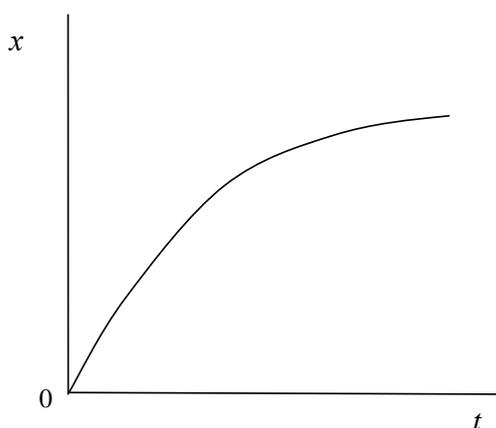


Рис. 15.3. Зависимость количества прореагировавшего эфира от времени

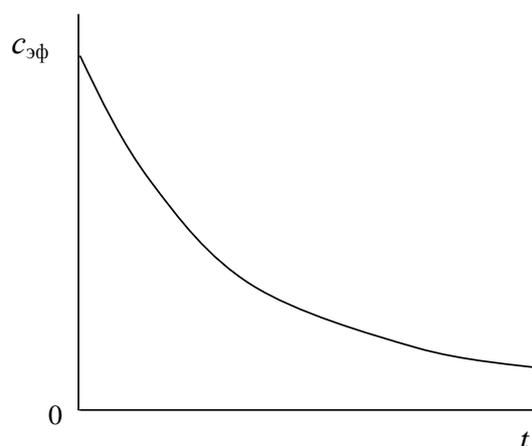


Рис. 15.4. Изменение концентрации эфира от времени реакции

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Описание лабораторной установки

Для выполнения работы требуется следующее оборудование и реактивы:

1. Термостат или водяная баня, в которой поддерживается температура по указанию преподавателя.
2. Круглая колба с притертой пробкой на 250 мл.
3. Две конические эrlenмейеровские колбы для титрования.
4. Бюретка для титрования.
5. Мерный цилиндр на 50 или 100 мл.
6. Пипетка на 10,0 мл для отбора пробы.
7. Сухая пипетка на 5 мл для отбора эфира.
8. Обратный холодильник.
9. Концентрированный раствор уксусноэтилового эфира.
10. Раствор щелочи NaOH с концентрацией 0,1 моль/л.
11. Раствор соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л.
12. Раствор фенолфталеина – индикатор.
13. Дистиллированная вода.

### Методика выполнения работы

В сухую колбу вместимостью 250 мл налить 120 мл 0,1 моль/л раствора HCl. Колбу плотно закрыть пробкой и поставить на 20-25 минут в термостат. Температуру в термостате, при которой протекает реакция, указывает преподаватель.

Пока колба термостатируется, следует определить начальную концентрацию раствора соляной кислоты. Для этого заполняют бюретку 0,1 моль/л раствором NaOH, берут с помощью пипетки дополнительно 2 пробы по 10,0 мл той же кислоты и титруют 0,1 моль/л раствором щелочи с фенолфталеином в качестве индикатора. Концентрацию кислоты определяют по среднему значению  $V_0$ .

После того, как колба с 0,1 моль/л раствором HCl прогрелась в термостате, быстро вынимают колбу с раствором кислоты из термостата, с помощью сухой пипетки или микробюретки приливают 2-5 мл концентрированного эфира (указывается преподавателем). Колбу закрывают пробкой, раствор тщательно перемешивают путем встряхивания колбы и помещают колбу в термостат. В момент начала перемешивания фиксируют время – начало реакции.

Так как по мере протекания реакции количество кислоты непрерывно увеличивается, то о скорости процесса судят по увеличению количества раствора щелочи, идущего на титрование проб реагирующей смеси.

За скоростью реакции следят путем отбора проб по 10,0 мл смеси в определенные моменты времени и титрованием проб 0,1 моль/л раствором NaOH.

Для этого, предварительно, в коническую колбу для титрования наливают 20 мл холодной дистиллированной воды для торможения реакции и добавляют 1-2 капли фенолфталеина. Пробу 10,0 мл выливают в колбу и титруют щелочью до появления слабой розовой окраски. Титрование считается законченным, если розовая окраска держится в течение нескольких секунд.

Рекомендуется отбирать пробы в следующие моменты времени: 6, 13, 25, 45, 75, 120 минут от начала реакции. За момент взятия пробы принимают момент вливания смеси в холодную воду. С течением времени скорость реакции уменьшается, поэтому интервалы времени увеличиваются.

Для полного завершения реакции колбу с оставшимся раствором закрывают пробкой с обратным холодильником и помещают смесь на 1 час в термостат или водяную баню с температурой  $\sim 90^\circ\text{C}$ . После этого колбу с обратным холодильником и находящуюся в ней смесь охлаждают под струей проточной воды до температуры опыта. Отбирают и титруют последнюю пробу, определяя объем щелочи  $V_\infty$  для последнего титрования.

Все результаты измерений сводят в таблицу 15.2.

Таблица 15.2

## Экспериментальные данные и результаты их обработки

Время, мин	Опыт 1 $T_1 =$			Опыт 2 $T_2 =$		
	$V, \text{мл}$	$V_\infty - V_t$	$k, \text{мин}^{-1}$	$V, \text{мл}$	$V_\infty - V_t$	$k, \text{мин}^{-1}$
0						
5						
15						
25						
45						
75						
110						
$\infty$						
расчет	$k_1 =$			$k_2 =$		
график	$k_1 =$			$k_2 =$		

На основании полученных экспериментальных данных необходимо сделать следующее:

1) построить кинетическую кривую в координатах  $(V_\infty - V_t) - t$ ;

2) рассчитать при температуре опыта константу скорости реакции по уравнению;

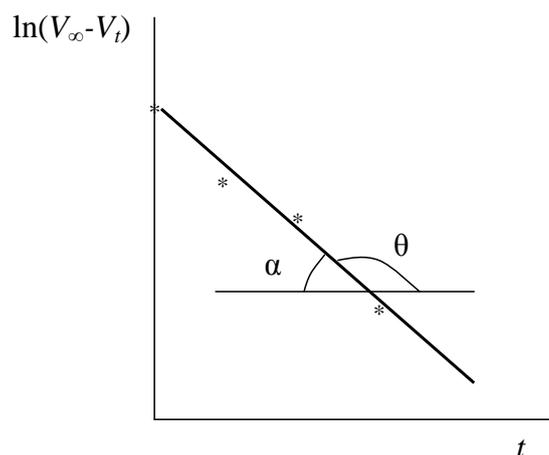
$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{V_\infty - V_0}{(V_\infty - V_0) - (V_t - V_0)}$$

или 
$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t} \quad (15.29)$$

где  $V_0$  - количество раствора щелочи, идущее на начальное титрование;  $V_\infty$  - количество раствора щелочи, идущее на конечное титрование;  $V_t$  - количество раствора щелочи, идущее на титрование в данный момент времени; разность  $(V_\infty - V_0)$  пропорциональна концентрации кислоты, образовавшейся за всё время реакции или количеству взятого для реакции эфира  $c_{\text{эф}}^0$ ; разность  $(V_t - V_0)$  пропорциональна концентрации кислоты, образовавшейся за время от начала реакции, или количеству прореагировавшего за это же время эфира  $x$ ;

3) рассчитать среднее значение константы скорости реакции при каждой различной температуре опыта;

4) построить график в координатах  $\ln(V_\infty - V_t) - t$ ;



и по углу наклона прямой определить константу скорости реакции при данной температуре согласно уравнению прямой линии:

$$\ln(V_{\infty} - V_t) = \ln(V_{\infty} - V_0) - kt$$

где  $\operatorname{tg} \theta = -k$ ;  $\operatorname{tg} \theta = -\operatorname{tg} \alpha$ ;  $k = \operatorname{tg} \alpha$ ;

5) сравнить величины констант скорости реакции гидролиза, полученные расчетным и графическим методами;

6) используя средние значения констант скорости при различных температурах вычислить энергию активации по уравнению Аррениуса:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \text{ или } \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}$$

7) используя значение константы скорости реакции при любой температуре и полученное значение энергии активации, рассчитать предэкспоненциальный множитель реакции гидролиза из уравнения:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

8) проанализировать полученные значения кинетических параметров гидролиза сложных эфиров и сделать выводы о влиянии катализатора на скорость данной реакции.

### Вопросы для контроля и самоконтроля

1. Назовите особенности протекания каталитических реакций.
2. В чем состоит различие между гомогенными и гетерогенными каталитическими реакциями?
3. Какие реакции протекают по механизму кислотно-основного катализа?

4. Какой порядок имеют реакции кислотно-основного катализа?
5. Опишите механизм кислотного гидролиза сложных эфиров. Какая стадия этого процесса является лимитирующей?
6. Как температура влияет на скорость каталитической реакции?
7. Какой порядок имеет реакция гидролиза сложных эфиров?
8. Как рН раствора влияет на скорость реакции гидролиза?
9. В каких единицах измеряется константа скорости гидролиза?
10. Какое оборудование необходимо для проведения данной лабораторной работы?

### **ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА**

Отчет по лабораторной работе должен включать в себя:

- 1) титульный лист;
- 2) цели работы;
- 3) теоретическая часть (краткая характеристика объекта исследований, основные положения, закономерности, уравнения, которые используются в данной лабораторной работе);
- 4) экспериментальная часть (методика проведения лабораторной работы; схема лабораторной установки; результаты измерений, наблюдений и расчетов, представленные в форме таблиц, графиков, диаграмм и т.д.);
- 5) обсуждение результатов выполнения лабораторной работы в виде кратких, но принципиально необходимых доказательств, обоснований, разъяснений, анализов, оценок, обобщений и выводов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. – М.: Мир, 1978. – 645 с.
2. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. – М.: Высшая школа, 1976. – 375 с.
3. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. - М.: Высшая школа, 2006. – 527 с.
4. Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В. Основы физической химии. Теория и задачи. - М.: Экзамен, 2005. – 480 с.
5. Краснов К.С., Воробьев Н.К., Годнев И.Н. Физическая химия. Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика. - М.: Высшая школа, 2001. – 512 с.
6. Краснов К.С., Воробьев Н.К., Годнев И.Н. Физическая химия. Кн. 2: Электрохимия. Химическая кинетика и катализ. - М.: Высшая школа, 2001. – 319 с.
7. Киреев В.А. Курс физической химии. - М.: Химия, 1975. - 775 с.
8. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 407 с.
9. Эткинс П., Дж. де Палуа. Физическая химия. Ч. 1: Равновесная термодинамика. - М.: Мир, 2007. - 494 с.
10. Ярославцев А.Б. Основы физической химии. – М.: Научный мир, 2000. – 232 с.
11. Зимон А.Д. Физическая химия. - М.: Агар, 2006. – 320 с.
12. Бажин Н.М., Иванченко В.А., Пармон В.Н. Термодинамика для химиков. - М.: Химия, 2001. - 408 с.
13. Фролов Ю.Г., Белик В.В. Физическая химия. - М.: Химия, 1993. - 464 с.
14. Голиков Г.А. Руководство по физической химии. - М.: Мир, 2003. – 683 с.
15. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство / под ред. Б.П. Никольского. - Л.: Химия, 1987. - 879 с.
16. Панченков Г.М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. — М.: Химия, 1985. - 590 с.
17. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. - М.: Высшая школа, 1988. – 390 с.
18. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика. - М.: Химия, 2000. – 568 с.
19. Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И. Кинетика химических реакций. - М.: МГУ, 1995. – 351 с.

20. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа / под ред. В.В. Лунина. - М.: Академия, 2003. - 256 с.
21. Романовский Б.В. Основы химической кинетики. - М.: Экзамен, 2006. - 415 с.
22. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. - М.: Мир, БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 533 с.
23. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. - М.: Химия, КолосС, 2006. - 672 с.
24. Байрамов В.М. Основы электрохимии. - М.: Академия, 2005. - 240 с.
25. Кудряшов И.В., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии. - М.: Альянс, 2008. – 527 с.
26. Стромберг А.Г., Лельчук Х.А., Картушинская А.И. Сборник задач по химической термодинамике. – М.: Альянс, 2009. – 192 с.
27. Практикум по физической химии / под ред. Н.К. ва. - М.: Химия, 1975. – 368 с.
28. Практикум по физической химии. Термодинамика / под ред. Е.П. Агеева, В.В. Лунина. - М.: Академия, 2010. – 221 с.
29. Акулова Ю.П., Афанасьев Б.Н., Барон Н.М. Практические работы по физической химии / под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. - СПб.: Профессия, 2002. - 384 с.
30. Практикум по физической химии / под ред. В.В. Буданова, Н.К. Воробьева. - М.: Химия, 1986. - 350 с.
31. Практикум по физической химии / под ред. М.И. на. - СПб.: Лань, 2004. - 254 с.
32. Практикум по физической химии / под ред. С.В. Горбачева. – М.: Высшая школа, 1974. – 496 с.
33. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. -- М.: ООО ТИД «Аз-book», 2009. – 240 с.
34. Stephen Berry, R. Physical Chemistry. - New York: Oxford University Press, 2000. - 1064 p.
35. Woodbury G. Physical chemistry. - USA: Brooks/Cole Publishing Company, 1996. - 940 p.
36. Matthews P. Advanced chemistry. - New York: Cambridge University Press, 1996. - 976 p.
37. Пат. 29780 Россия. МКИ G01N 25/00, 27/00. Многофункциональный измерительный комплекс / А.А. Бакибаев, И.Л. Власкин, И.Ю. Иванов, В.А. Колпаков, Д.М. Медведев, А.Н. Мержа, С.В. Романенко, В.И. Чернов. Заявлено 22.11.2002. Оpubл. 27.05.2003. Бюл. №15. - 2 с.: ил.

## ПОРЯДОК ПОДГОТОВКИ УСТАНОВКИ К ВЫПОЛНЕНИЮ РАБОТЫ «ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ НЕИЗВЕСТНОЙ СОЛИ»

Выполнение работы осуществляется с использованием модуля УЛК «Термостат». Штекер модуля подключаются к контроллеру к соответствующему разъему. Термостат используется в пассивном режиме как калориметр. В ходе выполнения работы также необходимо использовать магнитную мешалку.

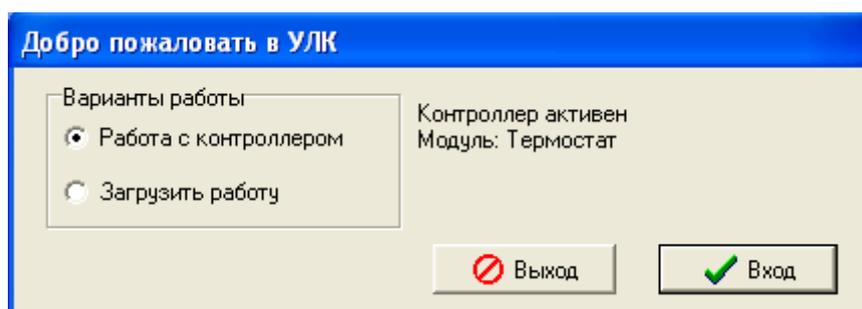
Измерение температуры раствора можно контролировать подключением датчика температуры к любому свободному измерительному каналу на термостате (1, 2 или 3).

### Управление УЛК с помощью компьютера

1. Универсальный контроллер подключается к персональному компьютеру через СОМ-порт с помощью специального соединительного шнура.

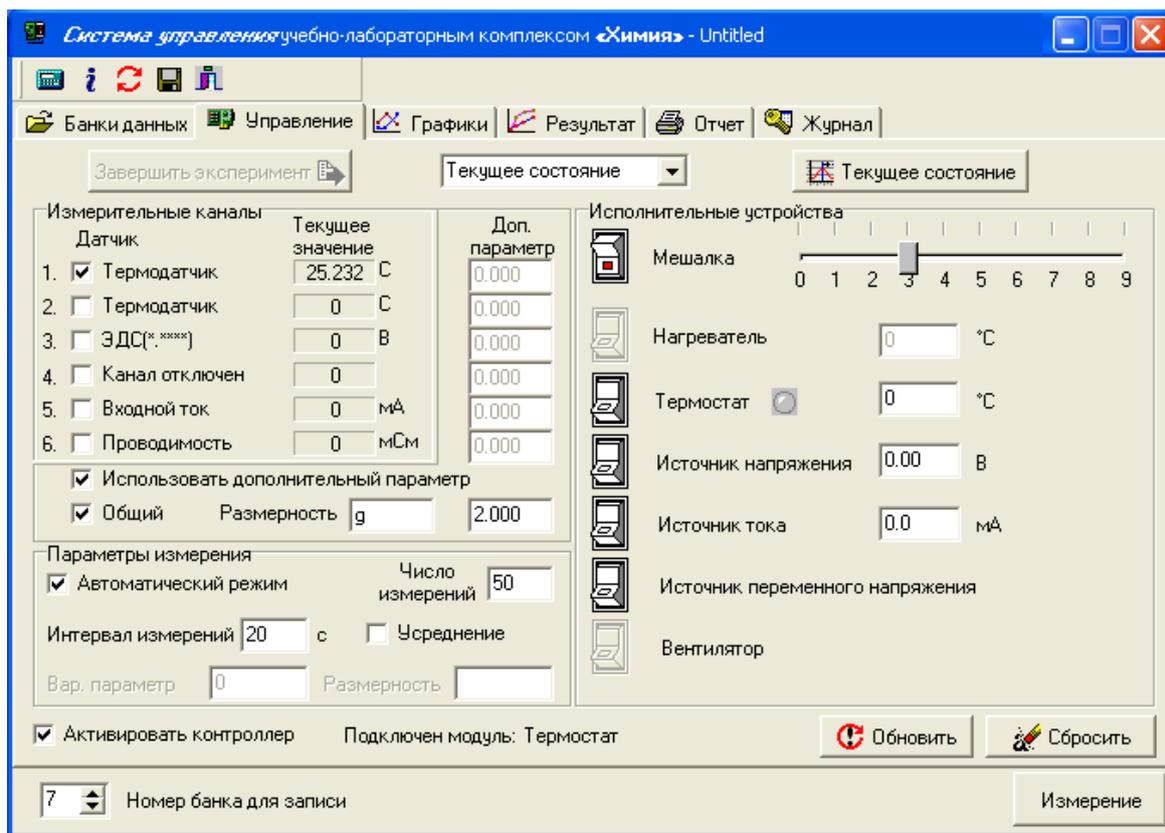
2. При включенном контроллере необходимо запустить программу управления УЛК «Химия» - elsms2.exe.

3. В появившемся окне инициализации («Добро пожаловать в УЛК») необходимо выбрать вариант работы с УЛК - «Работа с контроллером» или «Загрузить работу» и войти в программу управления УЛК путем нажатия кнопки «Вход». При выборе «Загрузить работу» - можно загрузить сохраненную ранее работу.



4. Далее мы попадаем в окно управления программой. Включаем термодатчик (канал 1) и активируем контроллер.

5. При проведении эксперимента через определенные промежутки времени измеряется температура, поэтому нужно установить в соответствующем окне интервал измерений и число измерений.

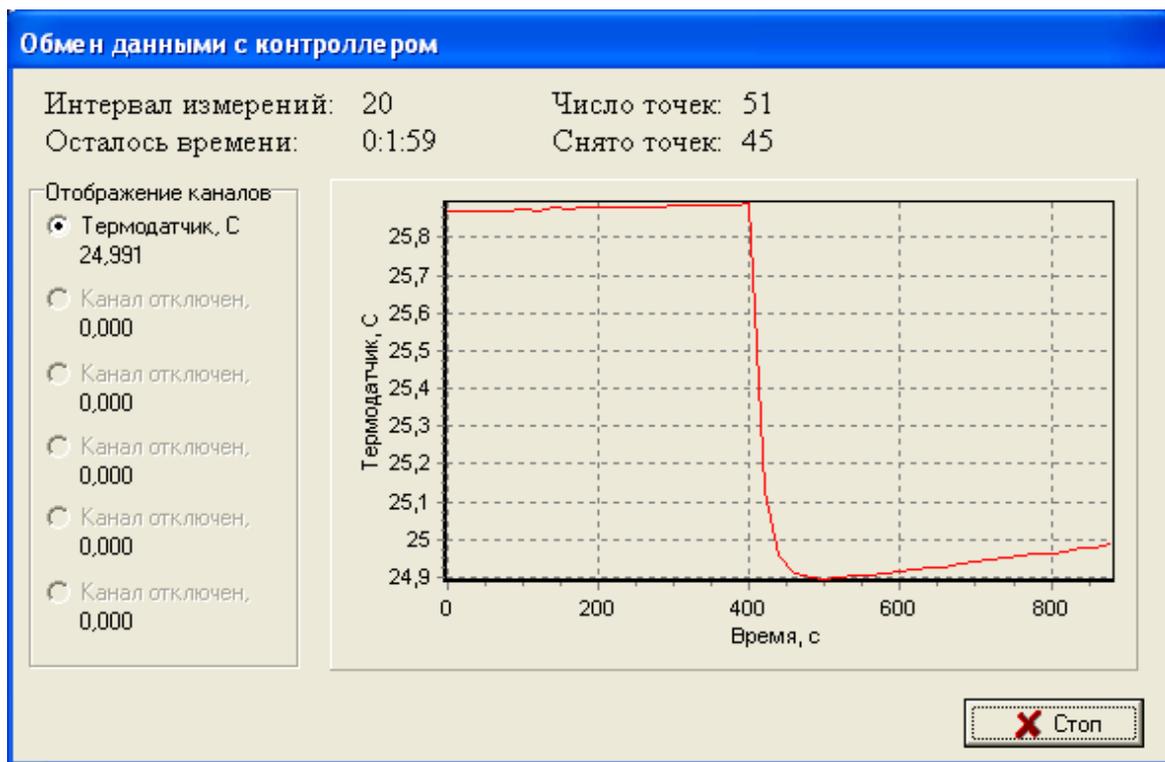


6. Так как измерение производится при перемешивании, необходимо установить интенсивность перемешивания (например - 3) и включить мешалку кнопкой «Мешалка».

7. В ходе проведения работы может проводиться несколько опытов, поэтому для каждого эксперимента необходимо указать, например, массу навески. Тогда в правом верхнем углу графика будет указана масса навески. Для этого в группе элементов «Дополнительный параметр» необходимо выбрать пункт «Общий» и в поле «Значение» указать массу навески. Размерность указывается в поле «Размерность».

8. Измерение начинают включением кнопки «Измерение». При этом появится окно состояния измерения — «Обмен данными с контроллером».

9. Измерение следует заканчивать после растворения соли тогда, когда изменение температуры будет незначительным и равномерным. Измерение заканчивается по истечении заданного времени проведения опыта или путем нажатия кнопки «Стоп». Для проведения следующих измерений необходимо вернуться в окно управления и выполнять работу согласно пунктам 5–8.



### Обработка результатов

1. После проведения всех экспериментов будут получены первичные данные о зависимости температуры от времени, хранящиеся в памяти. Для построения экспериментальных графиков необходимо перейти на экран «Графики». Построение графиков осуществляется после нажатия кнопки «добавить график»  в специальном окне, в котором определяется соответствие между координатами графика и данными, полученными на измерительных каналах. Необходимо выбрать для оси абсцисс (x) «Время», а для оси ординат (y) – требуемый канал «1. Термодатчик».

**Выберите каналы**

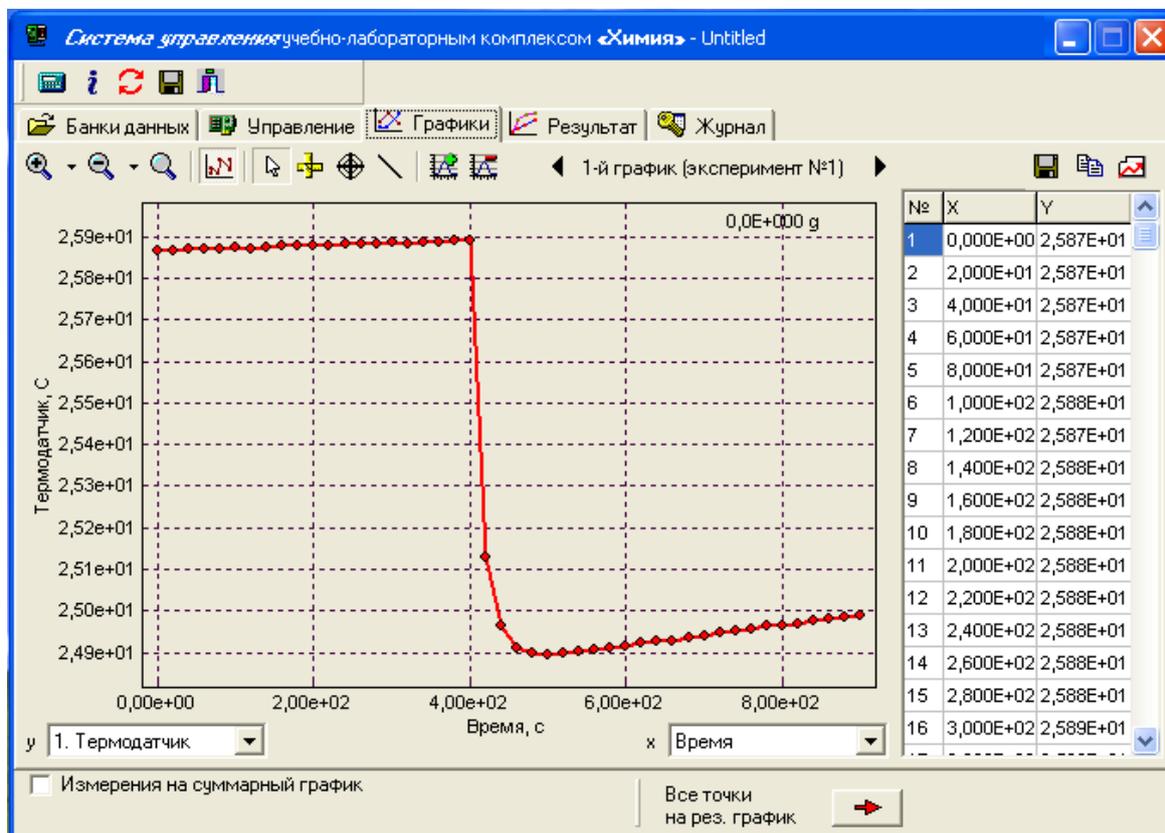
На X:

На Y:

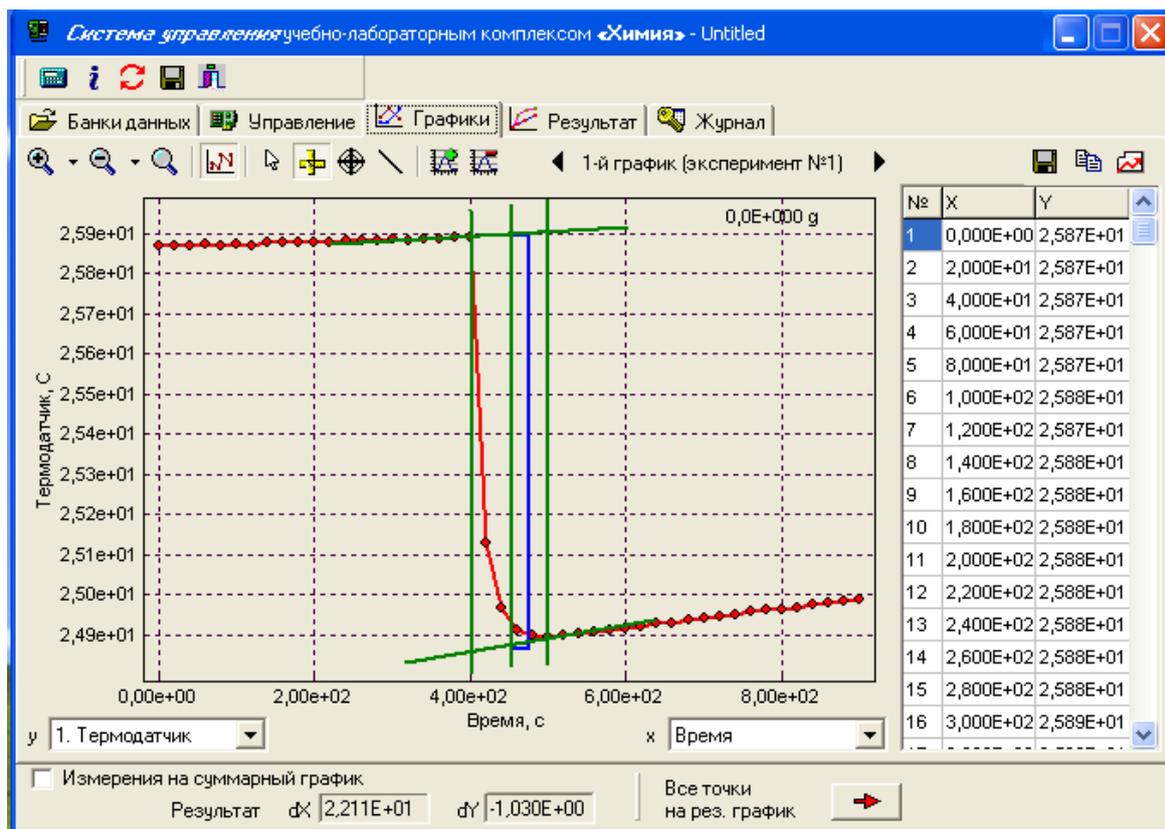
Номер эксперимента

**X Отмена**      **✓ Принять**

Остальные графики строятся аналогичным образом. В дальнейшем переключение между графиками осуществляется кнопками «◀» и «▶» в правой части управляющей палитры. Там же отображается номер эксперимента. Значение дополнительного параметра отображается в правом верхнем углу графика.



2. Необходимые для определения изменения температуры  $\Delta T$  линии проводятся следующим образом. Нажимаем кнопку «прямая линия» , подводим курсор к соответствующей точке графика и, нажав левую клавишу «мышки», устанавливаем начальную точку линии. Зафиксировать линию нужно повторным нажатием кнопки (отменить – правой кнопкой «мышки»). Для измерения  $\Delta T$ , вначале убираем «галочку» в поле «измерения на суммарный график», а затем проводим вертикальные линии до пересечения с полученными линиями. Для этого нажимаем кнопку «линейка» , устанавливаем курсор на одной из линий и проводим вертикальную линию. В секторе «Результат» «dY» появится значение  $\Delta T$ .

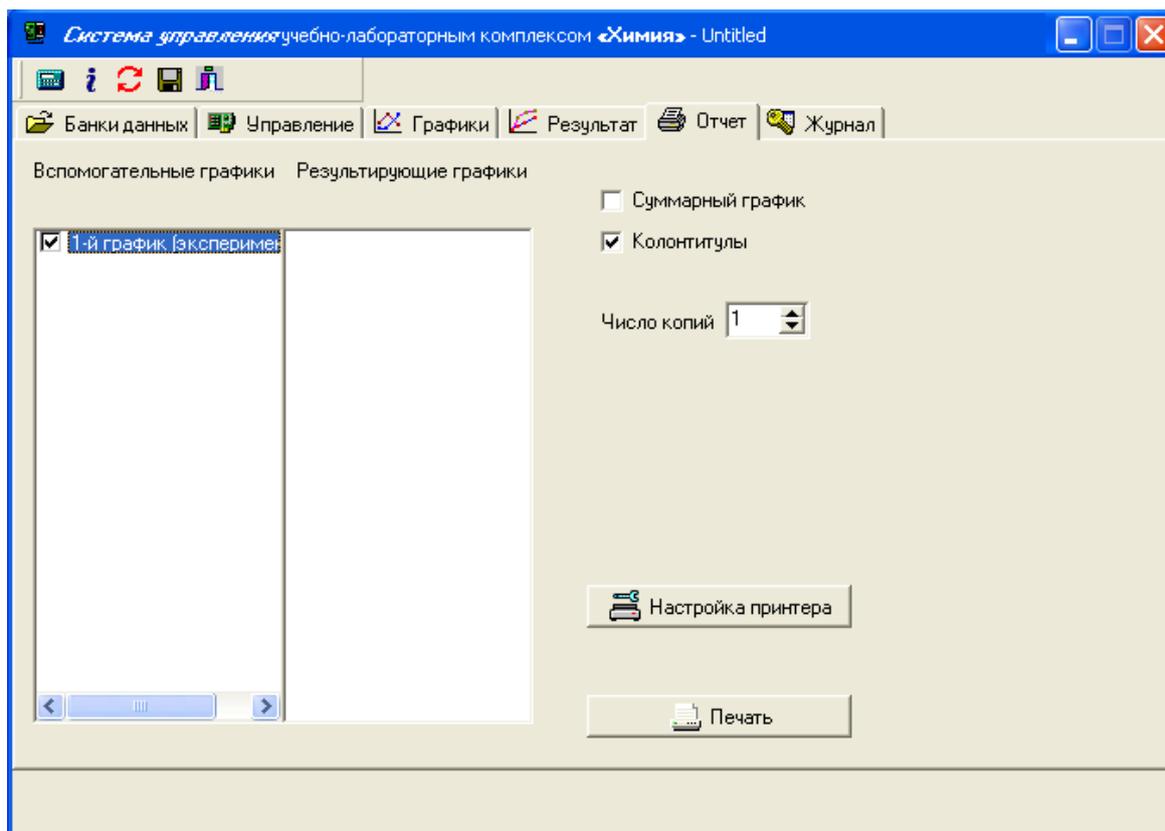


3. Изменить масштаб графика можно с помощью кнопок, расположенных в левом верхнем углу. Проведенные линии можно убрать, используя соответствующие режимы. В режиме «прямая линия» подвести курсор к линии и нажать правую кнопку «мыши».

### Подготовка отчета

1. Таблица с полученными данными и графики могут быть сохранены на рабочем столе с помощью кнопок , расположенных на панели инструментов справа.

2. Полученные графики могут быть распечатаны на принтере с сохранением выбранного масштаба и элементов оформления. Для этого необходимо перейти в окно «Отчет» и выбрать требуемые для печати графики.



## Приложение 2

### ПОРЯДОК ПОДГОТОВКИ УСТАНОВКИ К ВЫПОЛНЕНИЮ РАБОТЫ «ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ»

Выполнение работ по кондуктометрии с помощью учебно-лабораторного комплекса (УЛК) «Химия» связано с использованием модуля «Электрохимия». Подготовка модуля к работе производится путем его подключения к центральному контроллеру с помощью соединительного кабеля. Далее необходимо подключить центральный контроллер к сети переменного тока (напряжение 220 В, частота 50 Гц). Для проведения кондуктометрических измерений используется высокочастотный генератор переменного тока.

Для определения электрической проводимости электроды подключаются к разъемам  $I_{ВХ}$  и  $I_{ВЫХ}$  модуля «Электрохимия» без учета полярности.

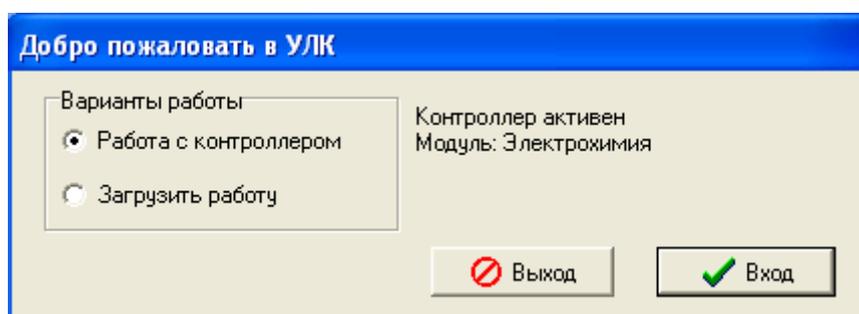
Измерение температуры раствора можно производить подключением датчика температуры к любому свободному каналу (1–3). В данной работе штекер термодатчика подключается к разъему №1 модуля.

## Управление УЛК с помощью компьютера

1. Универсальный контроллер подключается к персональному компьютеру через СОМ-порт с помощью специального соединительного шнура.

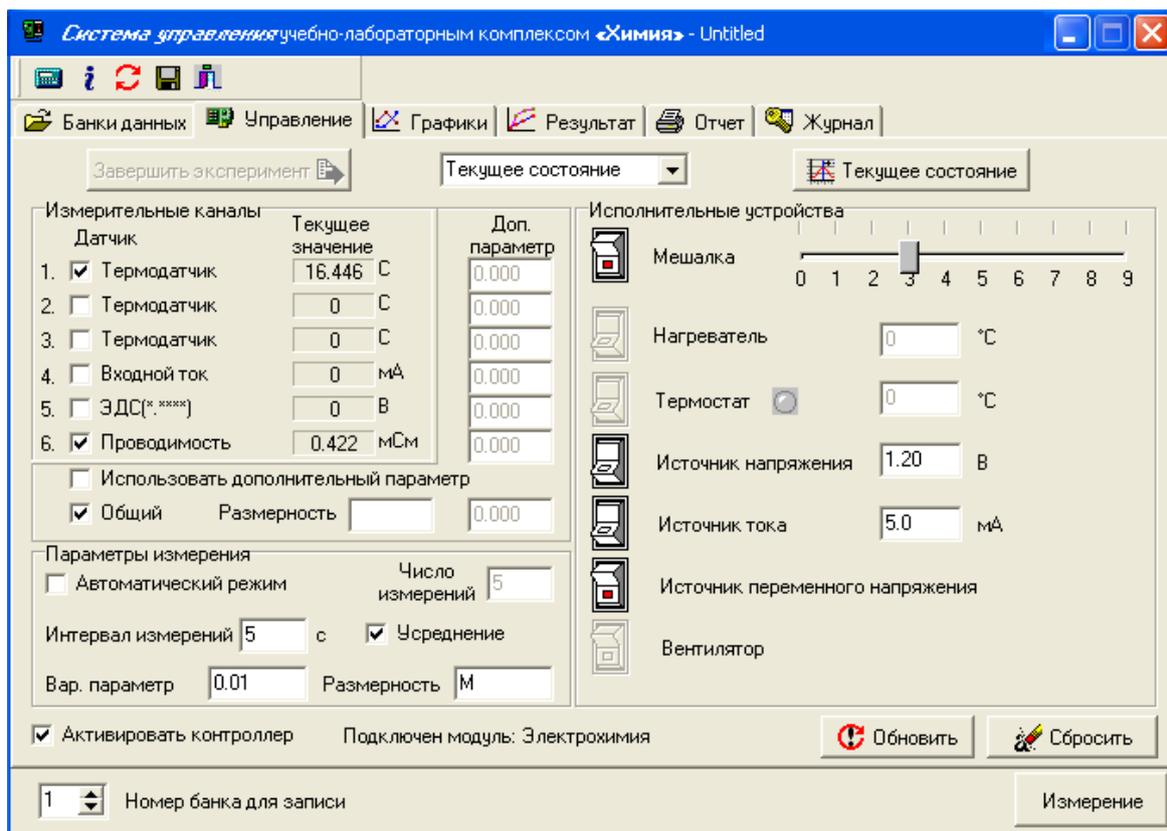
2. При включенном контроллере необходимо запустить программу управления УЛК «Химия» — `elsms2.exe`.

3. В появившемся окне инициализации («Добро пожаловать в УЛК») необходимо выбрать вариант работы с УЛК — «Работа с контроллером». При правильно подсоединенном модуле и контроллере справа должны быть надписи: «Контроллер активен» и ниже «Модуль: Электрохимия». Затем необходимо войти в программу управления УЛК путем нажатия кнопки «Вход».



4. Далее попадаем в окно управления программой. Соответствие между измерительными каналами и датчиками устанавливается автоматически, необходимо лишь включить используемые в работе датчики. Для этого нужно установить галочки напротив датчиков 1 и 6 (при этом в столбце «Текущие значения» появятся текущие значения температуры и проводимости).

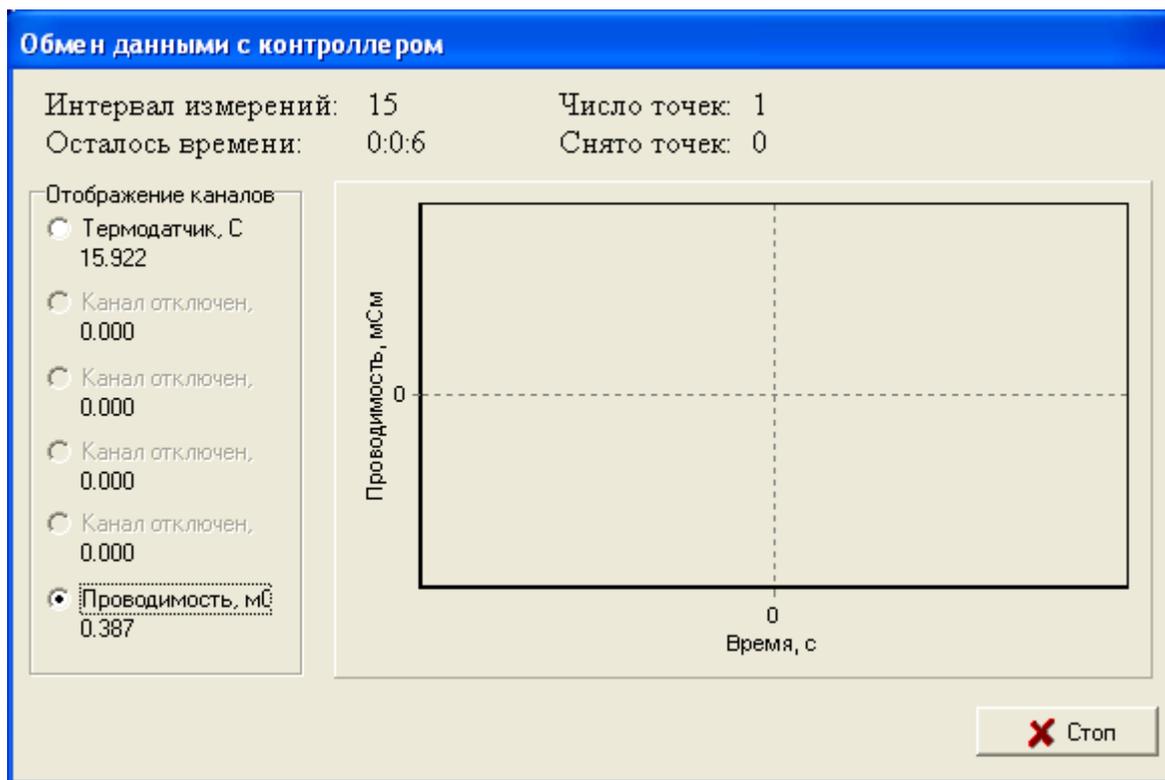
5. В ходе проведения работы будет изменяться концентрация или состав раствора, поэтому устанавливается режим измерения по варьируемому параметру. Для этого в группе элементов «Параметры измерения» необходимо отключить пункт «Автоматический режим» (снять галочку). После этого необходимо настроить параметры одиночного измерения: рекомендуется проводить измерения через 5с при включенном пункте «Усреднение». Для этого в поле «Интервал измерений» выставляется значение «5» и ставится галочка у пункта «Усреднение».



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

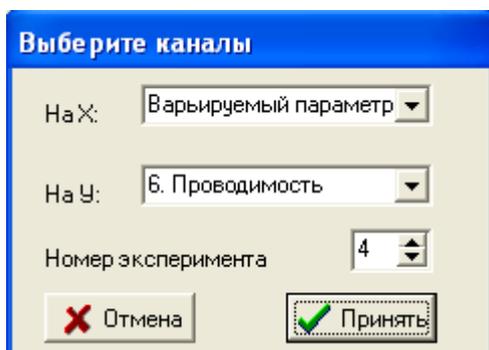
7. Появится окно состояния измерения — «Обмен данными с контроллером».

После проведения измерения текущий эксперимент будет дополнен результатом измерения.



8. Для продолжения проведения работы необходимо поменять концентрацию исследуемого раствора (провести разбавление) или сам исследуемый раствор, вернуться в окно управления, выбрать в поле выбора экспериментов соответствующий эксперимент (*прим.* он может быть уже выбран) и продолжить выполнение работы согласно пунктам 6-7.

9. После проведения всех измерений необходимо передать на график и в таблицу полученные значения электрической проводимости исследуемого раствора. Для этого надо перейти в окно «Графики» и построить график. Добавление графика осуществляется после нажатия кнопки  (на панели инструментов). Далее, в специальном окне определяется соответствие между координатами графика и данными, полученными на измерительных каналах.

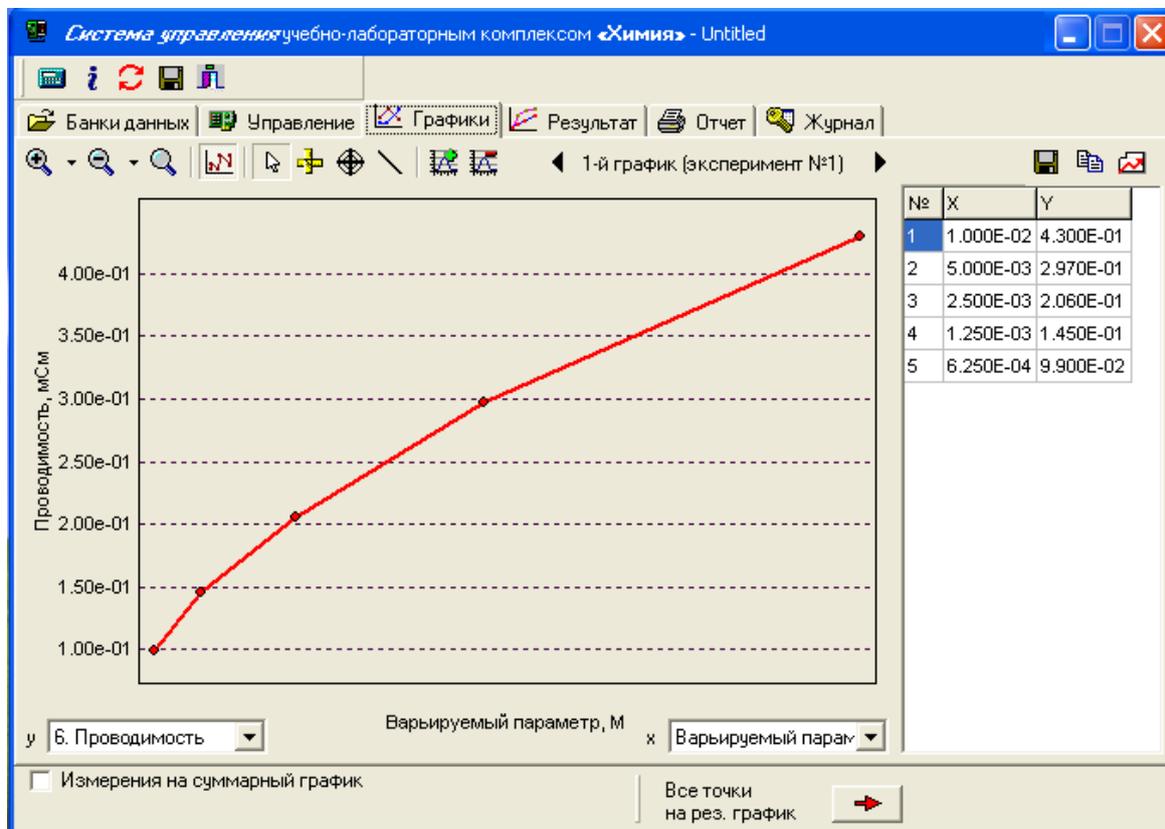


Далее, в специальном окне определяется соответствие между координатами графика и данными, полученными на измерительных каналах.

Необходимо выбрать для оси абсцисс (x) «Варьируемый параметр», а для оси ординат (y) - требуемый канал «6. Проводимость».

## Обработка результатов

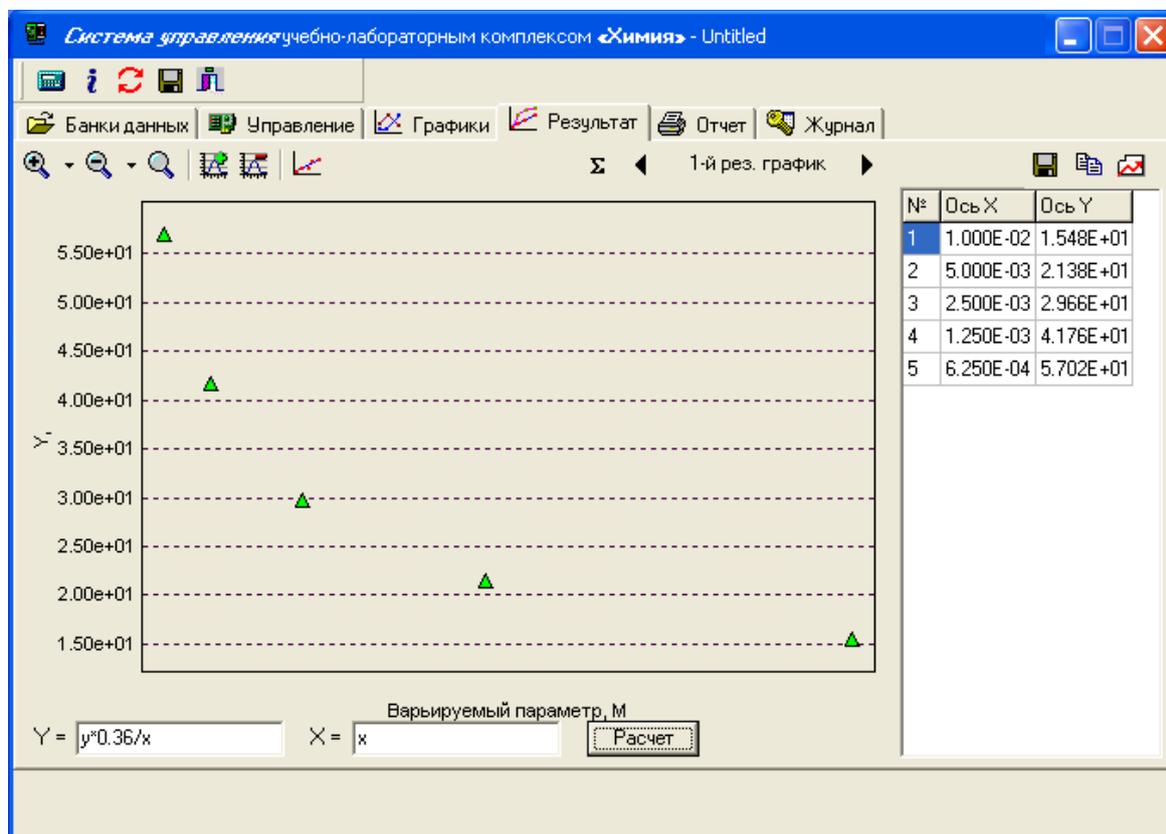
1. После проведения всех измерений получим первичный график зависимости проводимости от концентрации вещества в растворе.



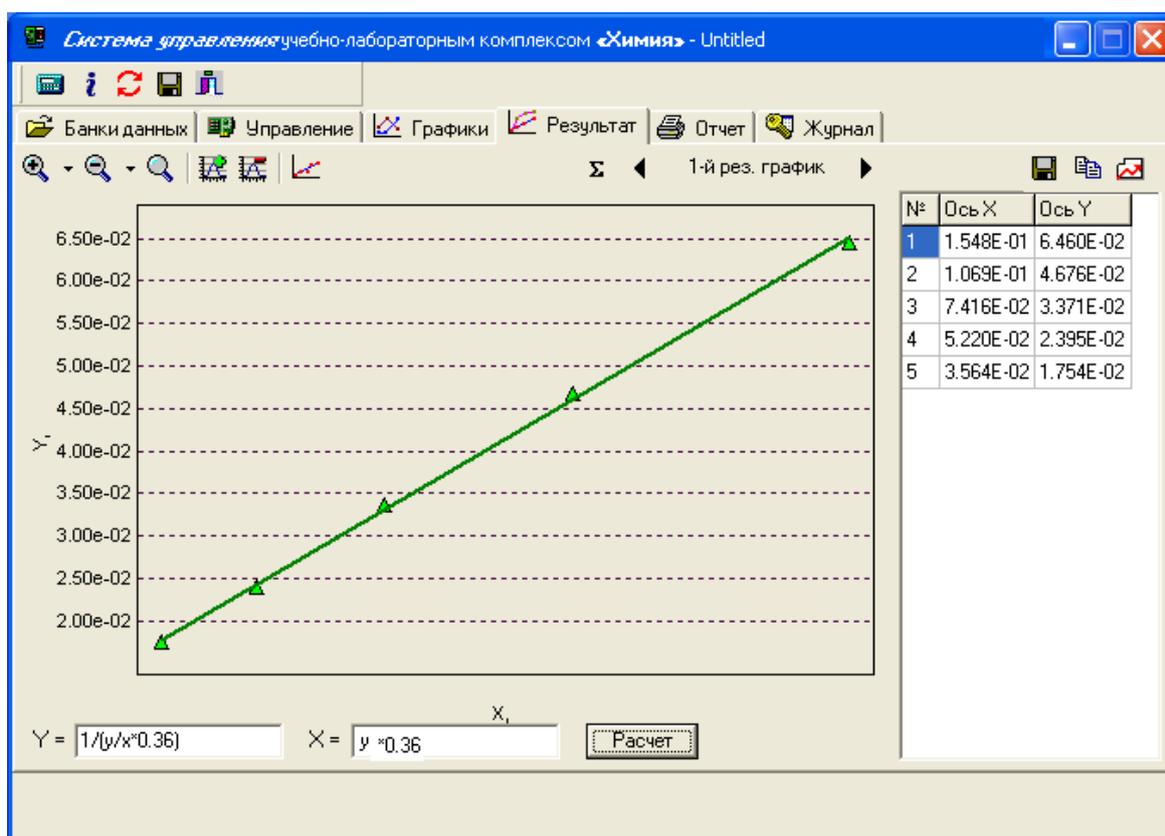
2. В ходе выполнения работы необходимо построить графики других зависимостей. Для этого сначала все точки первичного графика передаются на результирующий график путем нажатия кнопки  в нижней части окна «Графики». При этом все точки передаются на результирующий график, и происходит автоматическое переключение программы на соответствующее окно «Результат». В этом окне можно получить графики других зависимостей, необходимых в работе, а также произвести их линеаризацию. Получение новых графиков производится выражением исследуемых параметров раствора (степени диссоциации, молярной и удельной электрических проводимостей) через значения проводимости и концентрации раствора. Для этого производится замена функции  $Y$  на соответствующую сложную функцию от исходной функции  $y$ . Например, если постоянная сосуда  $\varphi$  принимает значение  $0.36 \text{ см}^{-1}$  ( $\alpha = 0.36 \cdot K$ ), то для того, чтобы построить график в координатах  $\alpha - c$  (удельная электрическая проводимость – концентрация),

нужно в поле, соответствующем функции  $Y$  (в окне «Графики», слева, внизу), ввести «0.36\*y».

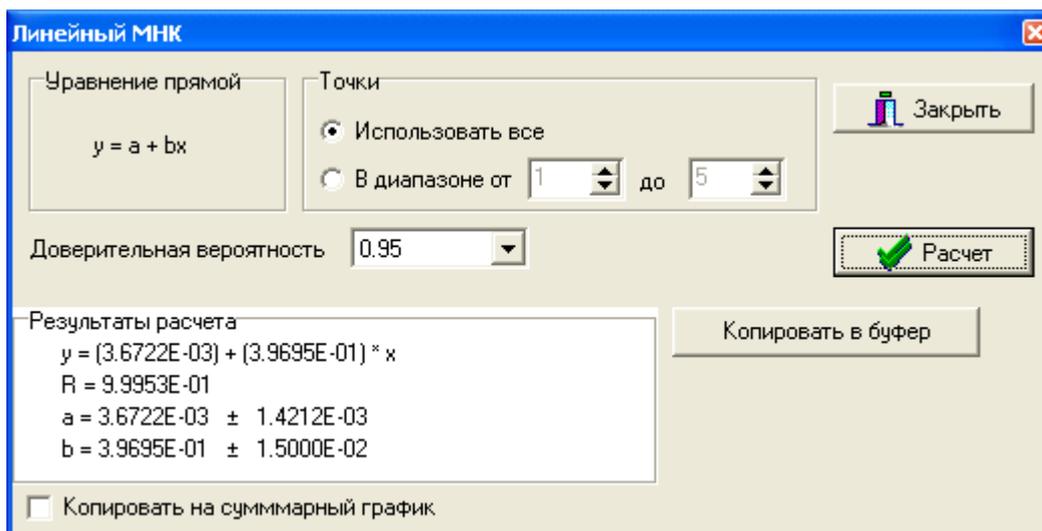
Для того чтобы построить график зависимости  $\lambda - c$  (молярная электрическая проводимость - концентрация), нужно в поле функции  $Y$  ввести «y\*0.36/x».

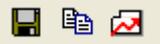


3. Согласно заданию лабораторной работы необходимо получить график в координатах  $\frac{1}{\lambda} - \lambda \cdot c$ . Это подразумевает линейризацию полученной зависимости путем замены переменной  $X$  (абсцисса преобразованной зависимости) на соответствующую функцию от исходной переменной  $x$  (абсцисса исходной зависимости). То есть, в случае, если концентрация  $c$  измеряется в моль/л, а значение постоянной сосуда  $\varphi$  в  $\text{см}^{-1}$ , поле «Y =>» заполняется как «1/(y/x\*численное значение  $\varphi$ )», а поле «X =>» - как «y\*численное значение  $\varphi$ ». Например, пусть в ходе работы было установлено, что постоянная сосуда равна  $0.36 \text{ см}^{-1}$ , тогда для линейризации полученной зависимости и установления искомого свойства раствора следует в окне «Графики» поле «Y =>» заполнить как «1/(y/x\*0.36)», а поле «X =>» - как «y\*0.36». Затем следует исследовать полученный график.

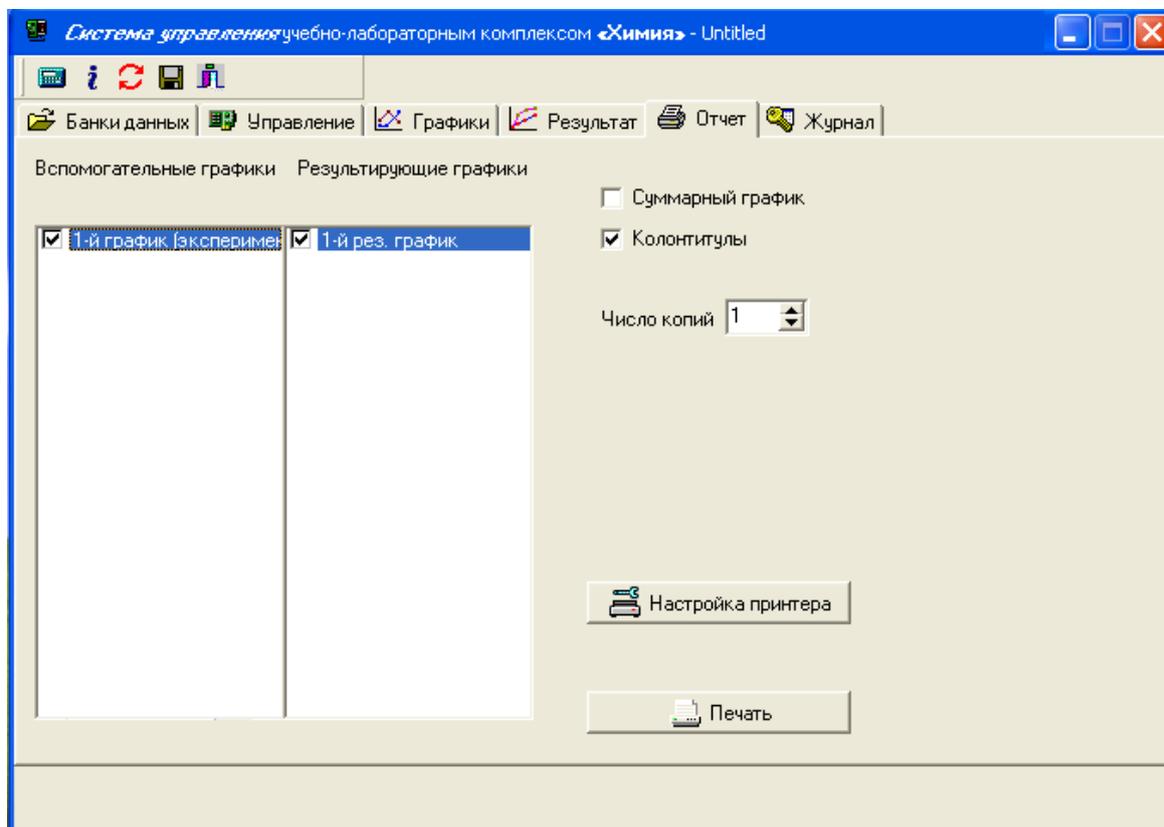


4. Расчет параметров линейной регрессии производится по методу наименьших квадратов (МНК). Для этого на управляющей палитре в верхней части окна нажимается кнопка с пиктограммой линейного графика  (с подсказкой «Прямая линия по МНК»). Появляется окно «Линейный МНК», в котором устанавливается диапазон точек для расчета прямой, в случае, когда линейность наблюдается только в ограниченном диапазоне графика и необходимо проведение расчетов только в линейном диапазоне. Выпадающие точки могут быть исключены из расчета в таблице значений результирующего графика простым кликом «мышки».



5. Таблица с полученными данными и графики могут быть сохранены на рабочем столе с помощью кнопок , расположенных на панели инструментов справа.

6. Полученные графики могут быть распечатаны на принтере с сохранением выбранного масштаба и элементов оформления. Для этого необходимо перейти в окно «Отчет» и выбрать требуемые для печати графики.



## ПОРЯДОК ПОДГОТОВКИ УСТАНОВКИ К ВЫПОЛНЕНИЮ РАБОТ ПО ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

Выполнение работ по потенциометрии осуществляется с использованием модуля УЛК «Электрохимия». Модуль подключается к контроллеру разъемом и позволяет измерять температуру и ЭДС. В ходе выполнения работ можно использовать мешалку.

Измерение разности потенциалов (ЭДС гальванических элементов) можно производить на 4 и 5 измерительных каналах в диапазоне от -5 до +5 В с разрешением 100 мкВ и с разрешением 10 мкВ.

Положительный электрод (электрод, потенциал которого входит в уравнение для расчета ЭДС элемента со знаком плюс), подключается к соответствующему каналу (разъём 4 или 5). Другой электрод подключается к разъёму с маркировкой . Если полярность электродов изменилась в результате эксперимента, то в результате измерения будет фиксироваться разность потенциалов (ЭДС) с отрицательным значением.

Температуру раствора можно контролировать подключением датчика температуры к любому свободному каналу (1, 2 или 3).

### Подключение электродов в работе «Определение водородного показателя (рН) водных растворов»

Стеклянный или хингидронный электроды подключают к разъёму 5, хлоридсеребряный электрод — к разъёму . Термодатчик подключается к первому каналу (разъём 1).

### Подключение электродов в работе «Определение произведения растворимости малорастворимой соли»

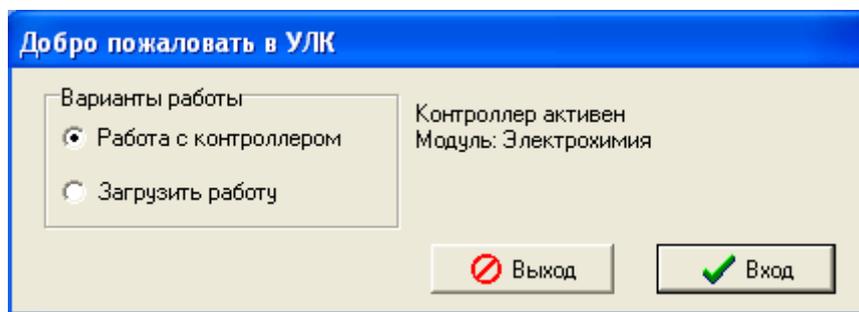
Серебряный электрод, в котором концентрация раствора не будет меняться в ходе эксперимента, подключается к разъёму 5, а второй электрод (электрод второго рода), в котором будет происходить разбавление раствора, подключается к разъёму . Термодатчик подключается к первому каналу (разъём 1).

## Управление УЛК с помощью компьютера

1. Универсальный контроллер подключается к персональному компьютеру через СОМ-порт с помощью специального соединительного шнура.

2. При включенном контроллере необходимо запустить программу управления УЛК «Химия» — `elsms2.exe`.

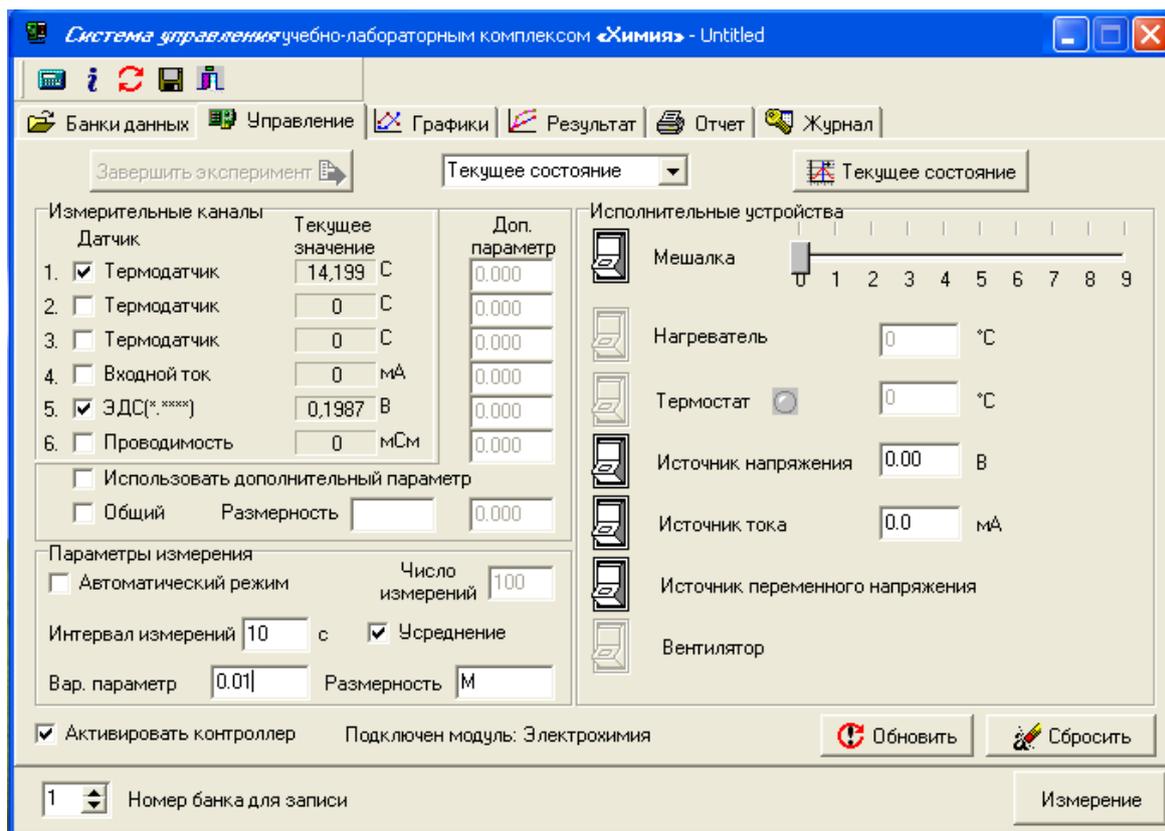
3. В появившемся окне инициализации («Добро пожаловать в УЛК») необходимо выбрать вариант работы с УЛК — «Работа с контроллером». При правильно подсоединенном модуле и контроллере справа должны быть надписи: «Контроллер активен» и ниже «Модуль: Электрохимия». Затем необходимо войти в программу управления УЛК путем нажатия кнопки «Вход».



4. Далее попадаем в окно управления программой. Соответствие между измерительными каналами и датчиками происходит автоматически, необходимо лишь включить используемые в работе датчики. Например: включить «Термодатчик» на первом канале и «ЭДС (\*.\*\*\*\*)» на пятом канале. Для этого нужно курсором поставить «галочку» в поле первого и пятого каналов.

5. В ходе проведения работы будет изменяться концентрация или состав раствора, поэтому устанавливается режим измерения по варьируемому параметру. Для этого в группе элементов «параметры измерения» необходимо выключить «Автоматический режим» (убрать галочку). После этого необходимо настроить параметры одиночного измерения: для определения произведения растворимости рекомендуется проводить измерения через 10 секунд при включенном «Усреднении»; для определения водородного показателя (рН растворов) рекомендуется проводить измерения через 180 секунд при включенном «Усреднении».

6. Далее в соответствующих полях вводится значение варьируемого параметра (концентрация и его размерность (М) или номер исследуемого раствора).



7. После этого необходимо произвести измерение ЭДС исследуемого гальванического элемента путем нажатия кнопки «Измерение» (прим. если будет введено значение концентрации повторно, то появится окно с предупреждением, с помощью которого можно либо заменить соответствующую точку, либо ввести другое значение концентрации).



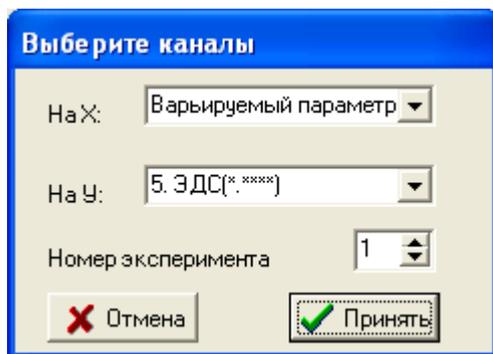
Появится окно состояния измерения - «Обмен данными с контроллером».

ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ РАБОТ ПО ПОТЕНЦИОМЕТРИИ НЕ ДОПУСКАЕТСЯ ПРИНУДИТЕЛЬНОЕ ПРЕКРАЩЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ (С ПОМОЩЬЮ КНОПКИ «СТОП»).

После проведения измерения текущий эксперимент будет дополнен результатом измерения.

8. Для продолжения проведения работы необходимо подготовить исследуемую ячейку (сменить раствор или провести разбавление), и вернуться в окно управления, выбрать в поле экспериментов соответствующий эксперимент (*прим.* он может быть уже выбран), продолжить выполнение работы согласно пунктам 6-7.

9. После проведения всех измерений необходимо передать на график и в таблицу полученные значения ЭДС исследуемого гальванического элемента. Для этого надо перейти в окно «Графики»  и построить график. Добавление графика осуществляется после нажатия кнопки  в специальном окне, в котором определяется соответствие между координатами графика и данными, полученными на измерительных каналах. Необходимо выбрать для оси абсцисс (x) «Варьируемый параметр», а для оси ординат (y) – канал «5. ЭДС (\*.\*\*\*\*)».



## Обработка результатов

После проведения измерений все результаты передаются на график (окно «Графики») и могут быть представлены в виде гистограммы (значение потенциала от номера раствора) и таблицы. Полученные данные не требуют дополнительной обработки и используются для проведения непосредственных расчетов значений согласно описанию работы.

Полученные данные и графики (гистограммы) могут быть сохранены или распечатаны на принтере с сохранением выбранного масштаба и элементов оформления. Для этого необходимо перейти в окно «Отчет» и выбрать требуемые для печати графики (см. приложения 1 и 2).

## ПОРЯДОК ПОДГОТОВКИ УСТАНОВКИ К ВЫПОЛНЕНИЮ РАБОТЫ «ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕГО КОЭФФИЦИЕНТА АКТИВНОСТИ»

Выполнение работы осуществляется с использованием модуля УЛК «Электрохимия». Модуль подключается к контроллеру разъемом и позволяет измерять температуру и ЭДС.

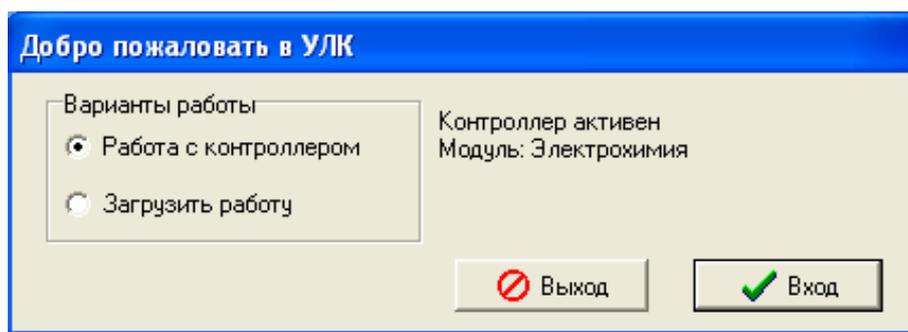
Хлоридсеребряный электрод подключается к разъему 5, а кадмиевый электрод подключается к разъёму . Термодатчик подключается к первому каналу (разъём 1).

### Управление УЛК с помощью компьютера

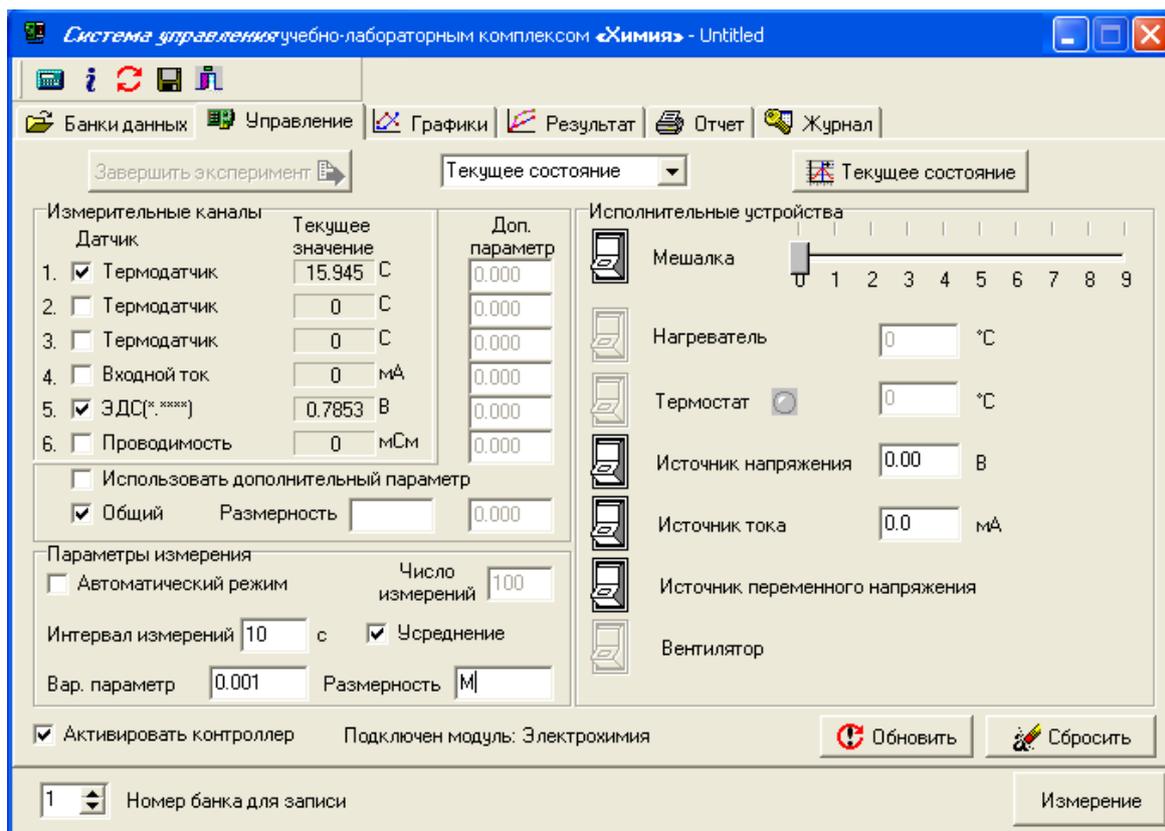
1. Универсальный контроллер подключается к персональному компьютеру через СОМ-порт с помощью специального соединительного шнура.

2. При включенном контроллере необходимо запустить программу управления УЛК «Химия» — elsms2.exe.

3. В появившемся окне инициализации («Добро пожаловать в УЛК») необходимо выбрать вариант работы с УЛК — «Работа с контроллером». При правильно подсоединенном модуле и контроллере справа должны быть надписи: «Контроллер активен» и ниже «Модуль: Электрохимия». Затем необходимо войти в программу управления УЛК путем нажатия кнопки «Вход».



4. Далее попадаем в окно управления программой. Соответствие между измерительными каналами и датчиками происходит автоматически, необходимо лишь включить используемые в работе датчики. Чтобы включить «Термодатчик» на 1-ом канале и «ЭДС (\*.\*\*\*\*)» на 5-ом канале, нужно курсором поставить «галочку» в поле 1-го и 5-го каналов.



5. В ходе проведения работы будет изменяться концентрация раствора, поэтому устанавливается режим измерения по варьируемому параметру. Для этого в группе элементов «параметры измерения» необходимо выключить «Автоматический режим» (убрать галочку). После этого необходимо настроить параметры одиночного измерения: для определения среднего коэффициента активности и рекомендуется проводить измерения через 10 секунд при включенном «Усреднении».

6. Далее в соответствующих полях вводится значение варьируемого параметра (концентрация и его размерность (М)). После этого необходимо произвести измерение значения ЭДС исследуемого гальванического элемента путем нажатия кнопки «Измерение» (*прим.* если будет введено значение концентрации повторно, то появится окно с предупреждением, с помощью которого можно либо заменить соответствующую точку, либо ввести другое значение концентрации).

7. Появится окно состояния измерения — «Обмен данными с контроллером».



После проведения измерения текущий эксперимент будет дополнен результатом измерения.

8. Для продолжения проведения работы необходимо подготовить исследуемую ячейку (сменить раствор), вернуться в окно «Управление», изменить в поле «Варьируемый параметр» величину концентрации раствора и продолжить выполнение работы согласно пунктам 6-7.

9. После проведения всех измерений необходимо передать на график и в таблицу полученные значения ЭДС исследуемого гальванического элемента. Для этого надо перейти в окно «Графики»  и построить график. Добавление графика осуществляется после нажатия кнопки  в специальном окне, в котором определяется соответствие между координатами графика и данными, полученными на измерительных каналах или временем (значение варьируемого параметра). Необходимо выбрать для оси абсцисс (x) «Варьируемый параметр», а для оси ординат (y) – требуемый канал «5. ЭДС (\*.\*\*\*\*)».

**Выберите каналы**

На X: Варьируемый параметр

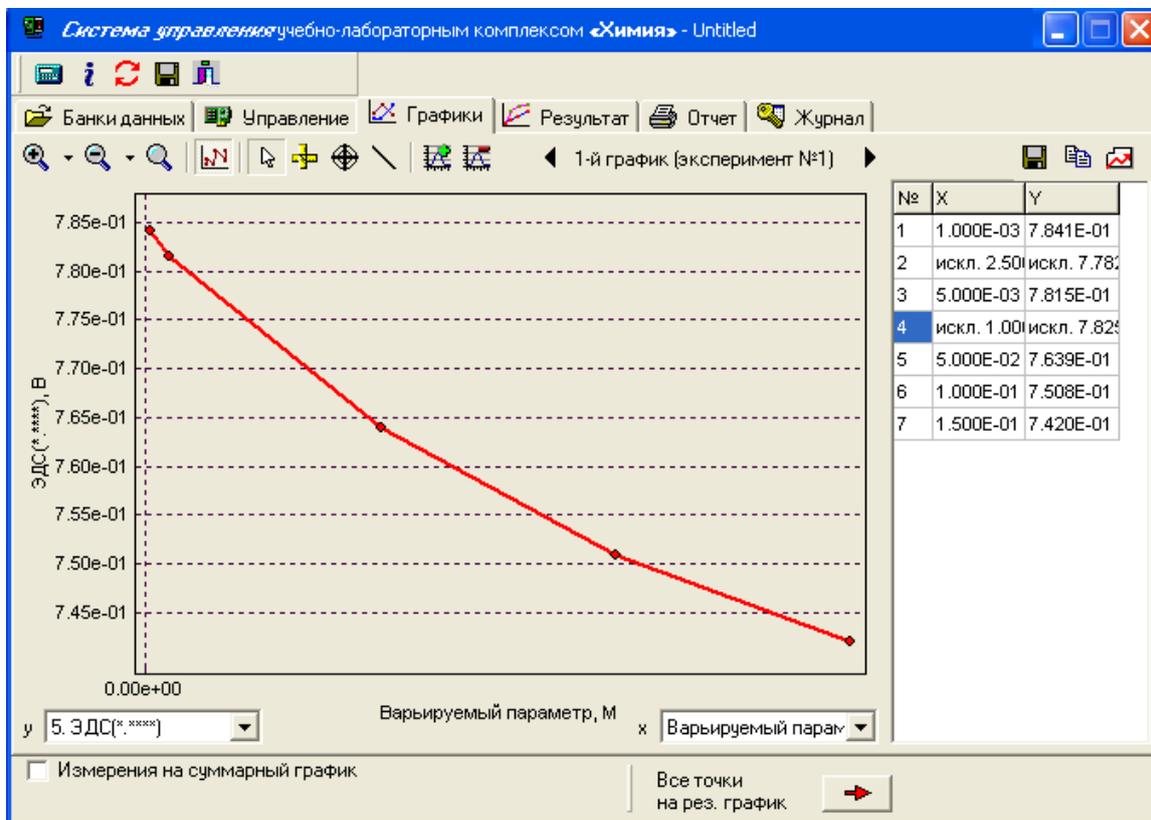
На Y: 5. ЭДС(\*.\*\*\*\*)

Номер эксперимента: 1

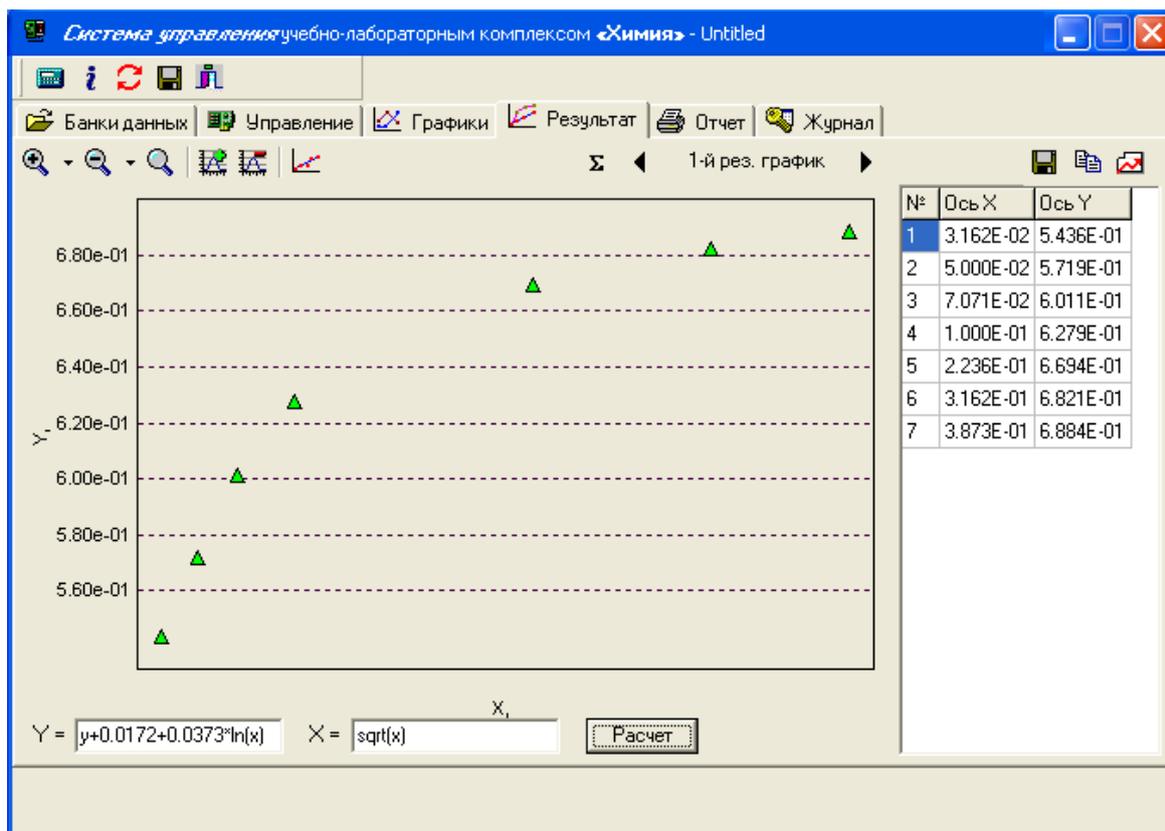
**Отмена**      **Принять**

## Обработка результатов

1. После проведения всех измерений получим первичный график зависимости ЭДС от концентрации раствора.



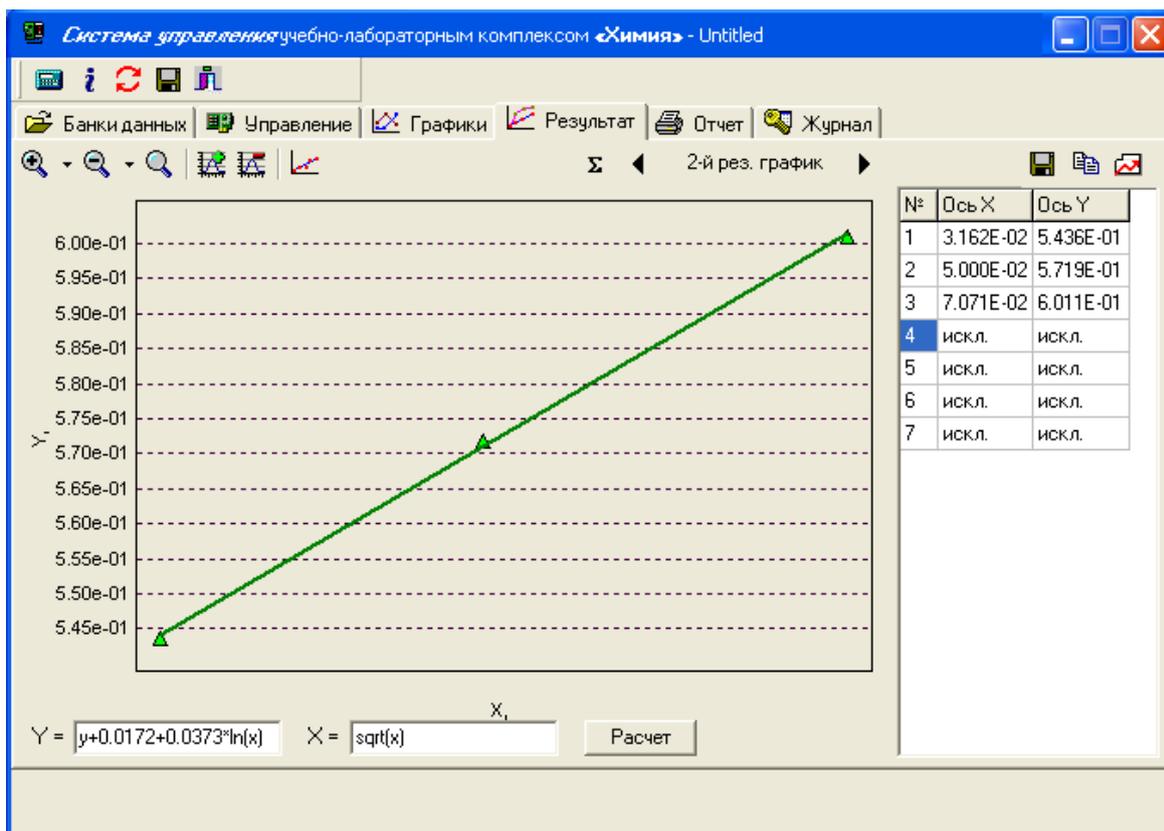
2. Чтобы определить стандартную ЭДС исследуемого гальванического элемента, нужно построить график в координатах  $y - \sqrt{c}$  и линеаризовать полученную зависимость. Для этого все точки первичного графика передаются на результирующий график путем нажатия кнопки  в нужной части окна первичных графиков. При этом происходит автоматическое переключение программы на соответствующее окно. В этом окне поле «Y =>» заполняется в зависимости от того, какой электролит исследуется. Уравнение для расчета y нужно взять из методических указаний к данной лабораторной работе. Например, если изучается раствор  $\text{CdCl}_2$ , то в поле «Y =>» подставляем «y+»  $\frac{3RT}{2F} \ln v_{\pm}$  +»  $\frac{3RT}{2F}$  \*ln(x)», а в поле «X =>» - «sqrt(x)» и нажимаем на кнопку «Расчет».



3. Линеаризацию полученной зависимости можно провести только в области низких концентраций раствора электролита. Выпадающие точки могут быть исключены из расчета в таблице значений результирующего графика простым кликом «мышки».

Расчет параметров линейной регрессии производится по методу наименьших квадратов (МНК). Для этого на управляющей палитре в верхней части окна нажимается кнопка с пиктограммой линейного графика  (с подсказкой «Прямая линия по МНК»). Появляется окно «Линейный МНК», в котором устанавливается диапазон точек для расчета прямой, в случае, когда линейность наблюдается только в ограниченном диапазоне графика и необходимо проведение расчета только в линейном диапазоне.

Полученные данные используются для проведения расчетов значений среднего коэффициента активности согласно описанию работы.



**Линейный МНК**

Уравнение прямой:  $y = a + bx$

Точки:

- Использовать все
- В диапазоне от 1 до 7

Доверительная вероятность: 0.95

Результаты расчета:

$y = (4.9767E-01) + (1.4680E+00) * x$   
 $R = 9.9967E-01$   
 $a = 4.9767E-01 \pm 5.8514E-03$   
 $b = 1.4680E+00 \pm 1.0993E-01$

Копировать на суммарный график

Кнопки: Закреть, Расчет, Копировать в буфер

### Подготовка отчета

Полученные графики могут быть распечатаны на принтере с сохранением выбранного масштаба и элементов оформления. Для этого необходимо перейти в окно «Отчет» и выбрать требуемые для печати графики (см. приложения 1 и 2).

**ПОРЯДОК ПОДГОТОВКИ УСТАНОВКИ  
К ВЫПОЛНЕНИЮ РАБОТЫ  
«ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РАЗЛОЖЕНИЯ МОЧЕВИНЫ»**

Выполнение работы по кинетике осуществляется с использованием модуля УЛК «Термостат». Модуль подключается к контроллеру разъемом. Модуль позволяет поддерживать требуемую температуру и измерять проводимость раствора. В ходе выполнения работы также необходимо использование исполнительных устройств (мешалки, источника переменного напряжения, термостата).

Измерение температуры раствора можно контролировать подключением датчика температуры к соответствующим каналам. На термостате выведены разъемы 1-го и 2-го каналов.

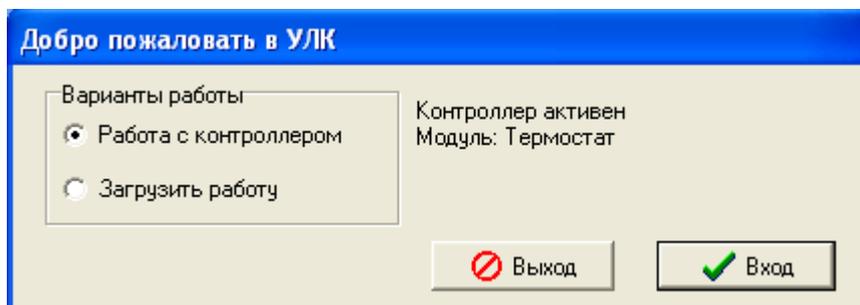
Электроды для измерения электрической проводимости подключаются к разъемам модуля, обозначенными как «I» и «R».

**Управление УЛК с помощью компьютера**

1. Универсальный контроллер подключается к персональному компьютеру через СОМ-порт с помощью специального соединительного кабеля.

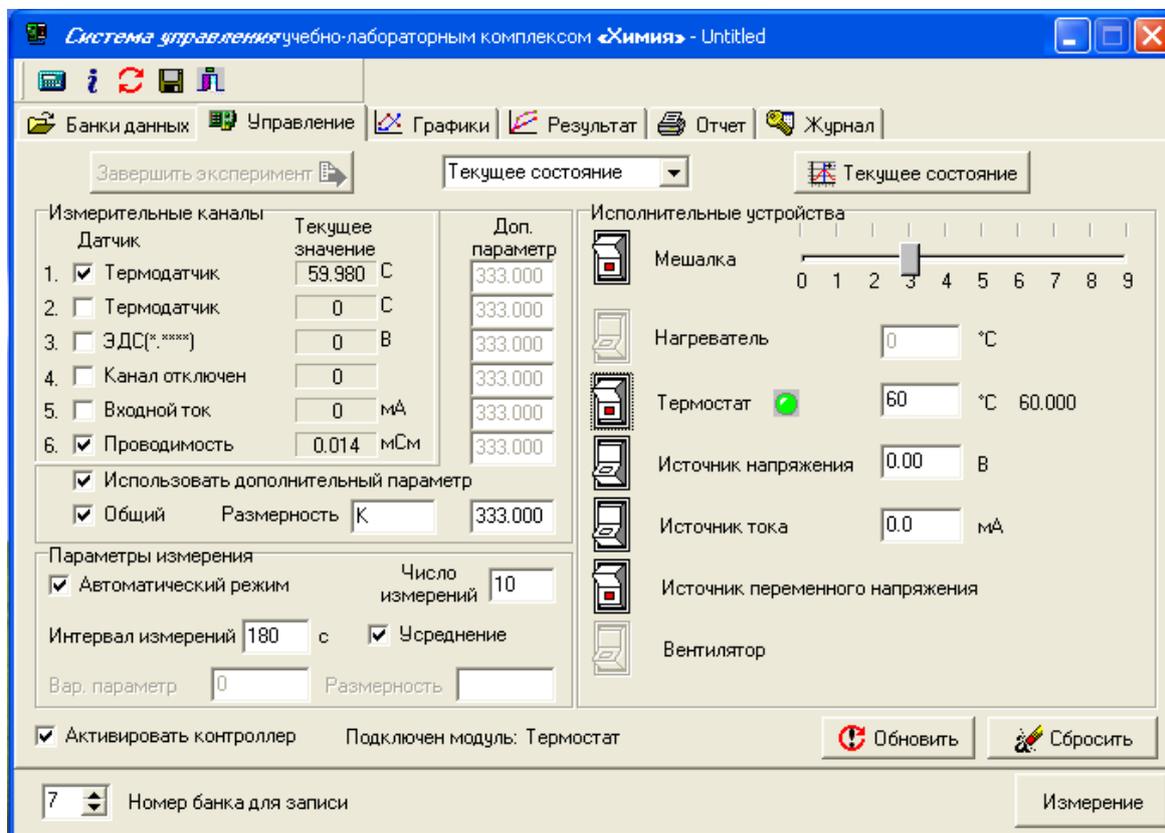
2. При включенном контроллере необходимо запустить программу управления УЛК «Химия» - elsms.exe.

3. В появившемся окне инициализации («Добро пожаловать в УЛК») необходимо выбрать вариант работы с УЛК - «Работа с контроллером». При правильно подсоединенном модуле и контроллере справа должны быть надписи: «Контроллер активен» и ниже «Модуль: Термостат». Затем необходимо войти в программу управления УЛК путем нажатия кнопки «Вход».



4. Далее попадаем в окно управления программой. Соответствие между измерительными каналами и датчиками происходит автоматиче-

ски, необходимо лишь включить используемые в работе датчики. Необходимо включить «Термодатчик» на первом канале. Чтобы включить измерение проводимости, необходимо курсором поставить «галочку» в поле шестого канала.



5. При проведении эксперимента измеряется электрическая проводимость раствора, поэтому нужно установить в соответствующем окне интервал между измерениями и число измерений. Включить поле «Усреднение».

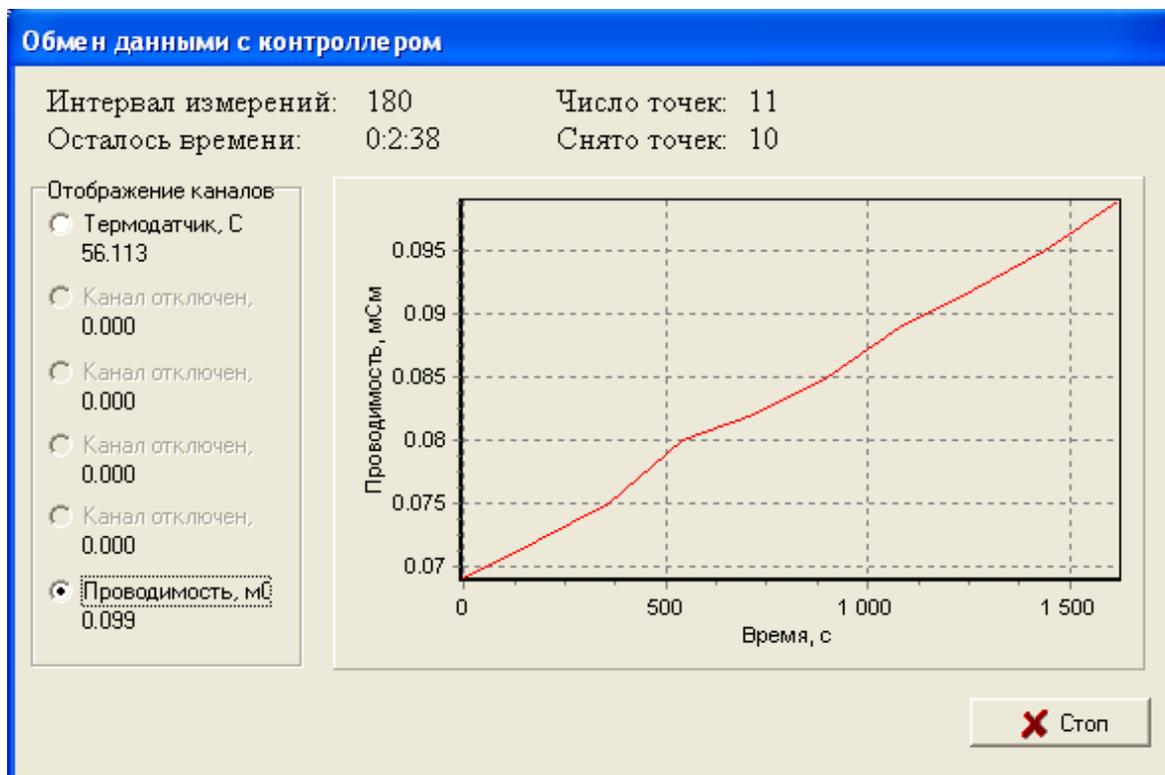
Также нужно ввести температуру проведения эксперимента в качестве дополнительного параметра. Для этого в группе элементов «Дополнительный параметр» необходимо включить поле «Использовать дополнительный параметр», включить поле «Общий» и в поле «Значение» указать эту температуру (по шкале Кельвина.). Размерность указывается в поле «Размерность».

Перед началом опыта включить мешалку и источник переменного напряжения.

6. Когда температура в реакционном пространстве приблизится к требуемому значению, можно начинать проведение эксперимента. Навеску мочевины выгружают с помощью предварительно установленного устройства выгрузки соли. Через одну минуту (после полного рас-

творения мочевины), мешалку выключают, и производится запуск измерений путем нажатия кнопки «Измерение».

7. Появится окно состояния измерения – «Обмен данными с контроллером».



В ходе проведения измерений в окне «Графики» будет отображаться кривая изменения измеряемого параметра – электрической проводимости во времени. Для выбора нужной зависимости необходимо выбрать соответствующий канал.

Выберите каналы

На X:

На Y:

Номер эксперимента:

8. После окончания цикла измерений необходимо снова перейти в окно управления, установить температуру термостата на 97°C и про-

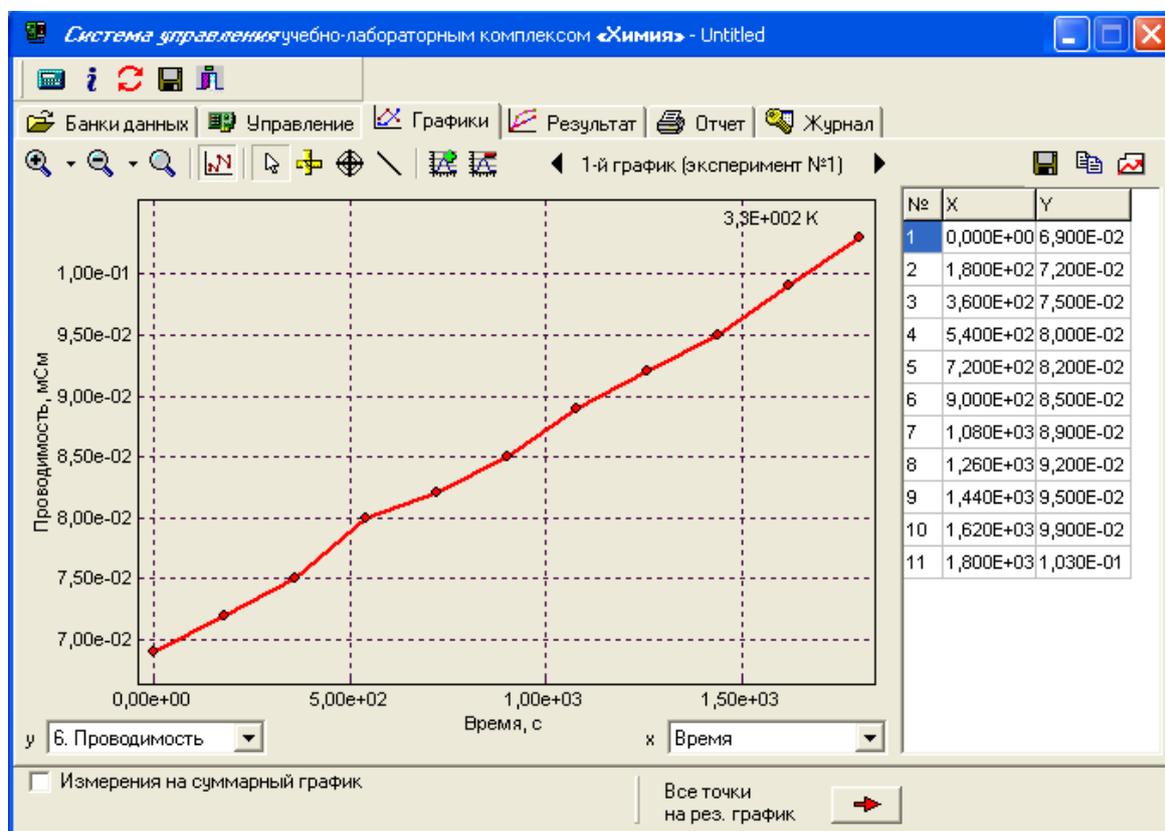
должить проведение опыта при повышенной температуре в течение 1 часа. Затем охладить раствор до первоначальной температуры и определить его электрическую проводимость  $K_{\infty}$ .

9. Измерение заканчивается путем нажатия кнопки «Стоп». После этого экспериментальные данные передаются в программу.

10. Для проведения опытов при других температурах необходимо перейти в окно «Управление» и нажать кнопку «Текущее состояние». Далее можно продолжить выполнение работы, начиная с пункта 5.

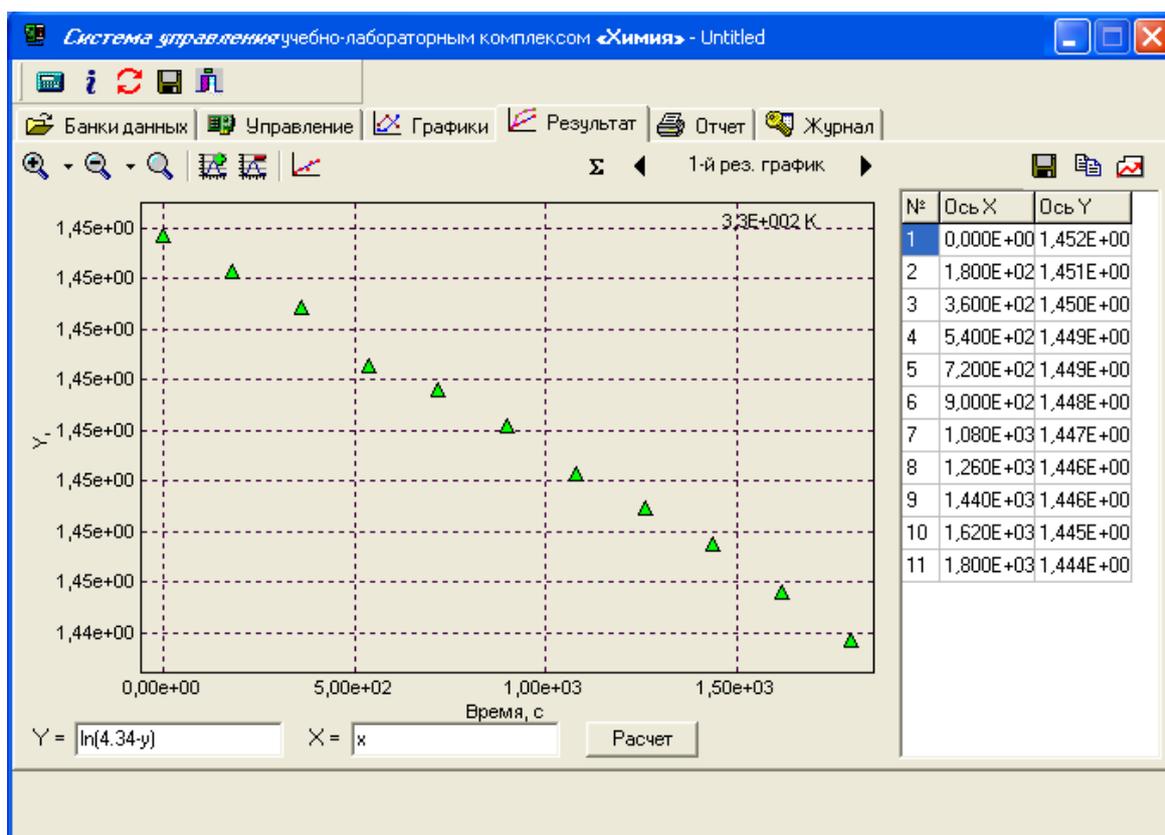
## Обработка результатов

1. После проведения всех измерений получим первичный график зависимости электропроводности от времени.

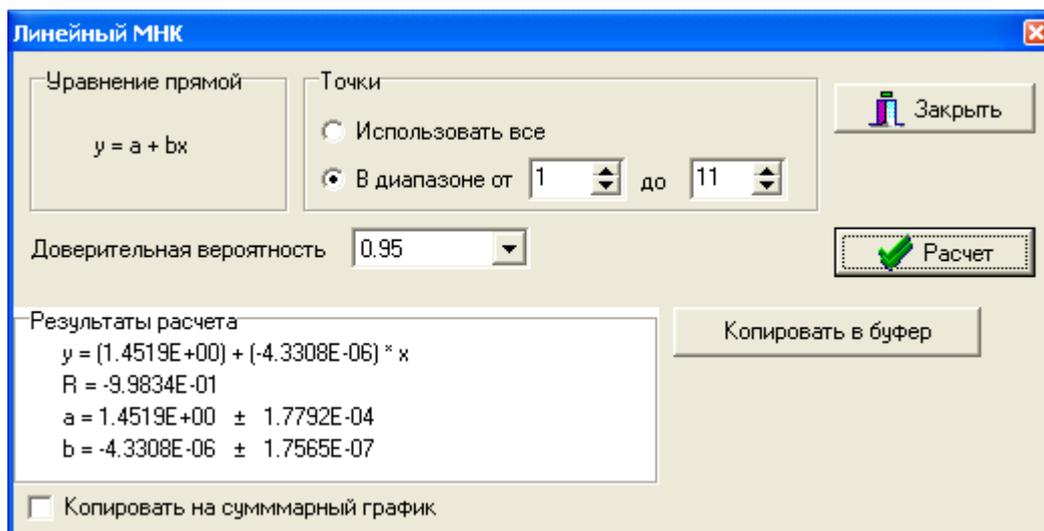


2. Далее необходимо линеаризовать полученную зависимость. Для этого все точки первичного графика передаются на результирующий график путем нажатия соответствующей кнопки  в нижней части окна первичных графиков. При этом все точки передаются на результирующий график, и происходит автоматическое переключение программы на соответствующее окно.

3. Линеаризация проводится путем замены переменной  $Y$  (ордината преобразованной зависимости) на соответствующую функцию от исходной переменной  $y$  (ордината исходной зависимости). Теоретически прямая линия должна получаться в координатах  $\ln(K_{\infty} - K_t)$  от  $t$ , поэтому в соответствующем поле преобразования ординаты вводится значение:  $\ln(\langle \text{значение } K_{\infty} \rangle - y)$ .



4. Расчет параметров линейной регрессии производится по методу наименьших квадратов (МНК). Для этого на управляющей палитре в верхней части окна нажимается кнопка с пиктограммой линейного графика (с подсказкой «Прямая линия по МНК»). Появляется окно «Линейный МНК», в котором устанавливается диапазон точек для расчета прямой. Выбирать точки необходимо потому, что линейность наблюдается только в ограниченном диапазоне графика и необходимо проведение расчета только в линейном диапазоне. Выпадающие точки могут быть исключены из расчета в таблице значений результирующего графика простым кликом «мышки».



5. При проведении нескольких экспериментов при разных температурах программа позволяет рассчитать значение энергии активации графическим способом после передачи соответствующих данных на суммарный результирующий график. Для этого необходимо поставить «галочку» в поле «Копировать на суммарный график». В этом случае при переходе на суммарный результирующий график параметры регрессии будут сохранены в соответствующих переменных –  $a$  и  $b$ . Значение дополнительного параметра хранится в переменной  $d$ .

6. После соответствующей обработки всех экспериментов, на суммарном результирующем графике необходимо провести пересчет полученных наклонов результирующих графиков (параметр  $b$ ) в константы скорости реакции и линеаризацию зависимости. Линеаризация проводится аналогично п.3 путем замены переменной  $Y$  на соответствующую функцию от исходной переменной  $y$ . Теоретически прямая линия должна получаться в координатах  $\ln k$  от  $1/T$ , поэтому в соответствующем поле преобразования ординаты вводится:  $\ln(-1/b)$ , а в поле преобразования абсциссы вводится:  $1/d$ .

7. Расчет по МНК производится аналогично пункту 4.

### Подготовка отчета

Полученные графики могут быть распечатаны на принтере с сохранением выбранного масштаба и элементов оформления. Для этого необходимо перейти в окно «Отчет» и выбрать требуемые для печати графики (см. приложения 1 и 2).

Приложение 6

Предельная молярная электрическая проводимость  
ионов в воде в интервале 0-25°C

$$\lambda_{0,t} = \lambda_{0,25} \cdot [1 + \alpha(t - 25)]$$

Ион	$\lambda_0 \cdot 10^4$ , (См · м <sup>2</sup> )/моль, при температуре, °С					$\alpha$
	0	18	25	55	100	
Ag <sup>+</sup>	33,1	53,5	61,9	-	175	0,0194
1/3 Al <sup>3+</sup>	29	-	63	-	-	0,021
1/2 Ba <sup>2+</sup>	34,0	54,6	63,6	-	195	0,020
1/2 Be <sup>2+</sup>	-	-	45	-	-	0,02
1/2 Ca <sup>2+</sup>	31,2	50,7	59,5	-	180	0,021
1/2 Cd <sup>2+</sup>	28	45,1	54	-	-	0,020
1/3 Ce <sup>3+</sup>	-	-	69,6	-	-	0,02
1/2 Co <sup>2+</sup>	28	45	54	-	-	0,02
CNS <sup>-</sup>	41,7	56,6	66,5	-	-	0,02
1/3 Cr <sup>3+</sup>	-	-	67	-	-	0,02
Cs <sup>+</sup>	44	67	77,2	123,6	200	0,019
1/2 Cu <sup>2+</sup>	28	45,3	56,6	-	-	0,024
1/3 Eu <sup>3+</sup>	-	-	67,8	-	-	0,02
1/2 Fe <sup>2+</sup>	28	44,5	53,5	-	-	0,024
1/3 Fe <sup>3+</sup>	-	-	68,0	-	-	0,02
H <sup>+</sup>	225	315	349,8	483,1	630	0,0142
1/2 Hg <sup>2+</sup>	-	-	63,6	-	-	0,02
1/2 Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	-	-	68,6	-	-	0,02
K <sup>+</sup>	40,7	63,9	73,5	119,2	195	0,0187
1/3 La <sup>3+</sup>	35	59,2	69,6	-	220	0,015
Li <sup>+</sup>	19,4	32,8	38,6	68,7	115	0,0214
1/2 Mg <sup>2+</sup>	28,9	44,9	53,0	-	170	0,0218
1/2 Mn <sup>2+</sup>	27	44,5	53,5	-	-	0,025
Na <sup>+</sup>	26,5	42,8	50,1	86,8	145	0,0208
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	40,2	63,9	73,5	-	180	0,0187

Ион	$\lambda_0 \cdot 10^4, (\text{См} \cdot \text{м}^2)/\text{моль}, \text{ при температуре, } ^\circ\text{C}$					$\alpha$
	0	18	25	55	100	
$\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$	24,1	40,0	44,9	-	-	0,0156
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$	16,4	28,2	32,6	-	-	0,0193
$\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$	11,5	20,9	23,4	-	-	0,0152
$\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$	9,6	-	19,4	-	-	0,02
$\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4^+$	8,8	-	17,4	-	-	0,02
$\frac{1}{3}\text{Nd}^{3+}$	-	-	64,3	-	-	0,02
$\frac{1}{2}\text{Ni}^{2+}$	28	45	54	-	-	0,02
$\frac{1}{2}\text{Pb}^{2+}$	37,5	60,5	70	-	-	0,0178
$\frac{1}{3}\text{Pr}^{3+}$	-	-	69,8	-	-	0,02
$\frac{1}{2}\text{Ra}^{2+}$	33	56,6	66,8	-	-	0,0188
$\text{Rb}^+$	43,9	66,5	77,8	124,2	-	0,0207
$\frac{1}{3}\text{Sc}^{3+}$	-	-	64,7	-	-	0,02
$\frac{1}{3}\text{Sm}^{3+}$	-	-	65,8	-	-	0,02
$\frac{1}{2}\text{Sr}^{2+}$	31	50,6	59,4	-	-	0,0212
$\text{Tl}^+$	43,3	66,0	74,7	-	-	0,0176
$\text{UO}_2^+$	-	-	32	-	-	0,02
$\frac{1}{2}\text{Zn}^{2+}$	28	45	54	-	-	0,0185
$\text{Br}^-$	42,6	68,0	78,1	127,8	-	0,0185
$\text{BrO}_3^-$	43,1	49,0	55,8	-	155	0,02
$\text{Cl}^-$	41,0	66,0	76,35	126,4	212	0,0194
$\text{ClO}_2^-$	-	-	52	-	-	0,02
$\text{ClO}_3^-$	36	55	64,6	-	172	0,0212
$\text{ClO}_4^-$	36,9	58,8	67,3	-	179	0,020
$\text{CN}^-$	-	-	78	-	-	0,02
$\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-}$	36	60,5	69,3	-	-	0,0192
$\frac{1}{2}\text{CrO}_4^{2-}$	42	72	85	-	-	0,021
$\text{F}^-$	-	47,3	55,4	-	-	0,021
$\frac{1}{3}\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	-	-	99,1	-	-	0,02

Ион	$\lambda_0 \cdot 10^4, (\text{См} \cdot \text{м}^2)/\text{моль}, \text{ при температуре, } ^\circ\text{C}$					$\alpha$
	0	18	25	55	100	
$\frac{1}{4}\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	-	-	111	-	-	0,02
$\text{HCO}_3^-$	-	-	44,5	-	-	0,02
$\frac{1}{2}\text{HPO}_4^{2-}$	-	-	57	-	-	0,02
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	-	28	36	-	-	0,02
$\text{HS}^-$	40	57	65	-	-	0,02
$\text{HSO}_3^-$	27	-	50	-	-	0,02
$\text{HSO}_4^-$	-	-	52	-	-	0,02
$\text{I}^-$	41,4	66,5	76,8	125,4	-	0,0192
$\text{IO}_3^-$	21	33,9	41,0	-	127	0,024
$\text{IO}_4^-$	-	49	54,5	-	-	0,0144
$\text{MnO}_4^-$	36	53	61,3	-	-	0,0224
$\text{NO}_2^-$	44	59	72	-	-	0,0248
$\text{NO}_3^-$	40,0	62,3	71,46	-	195	0,0184
$\text{OH}^-$	105	171	198,3	-	450	0,0196
$\frac{1}{3}\text{PO}_4^{3-}$	-	-	69	-	-	0,02
$\frac{1}{2}\text{S}^{2-}$	-	53,5	-	-	-	0,02
$\frac{1}{2}\text{SO}_3^{2-}$	-	-	72	-	-	0,02
$\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$	41	68,4	80,0	-	260	0,0206
$\frac{1}{2}\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	-	-	87,4	-	-	0,02
$\frac{1}{2}\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$	34	-	66,5	-	-	0,02
$\frac{1}{2}\text{Se}_2\text{O}_4^{2-}$	-	65	75,7	-	-	0,02
$\text{HCOO}^-$	-	47	54,6	-	-	0,02
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	20,3	34	40,9	-	130	0,0206
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$	-	-	35,8	-	-	0,02
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	17	-	32,3	-	-	0,02
$\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$	-	-	39,8	-	-	0,02

Приложение 7

Константы диссоциации слабых кислот и оснований  
в водных растворах при 25°C

Звёздочкой отмечены выраженные через активности термодинамические константы диссоциации. Остальные константы выражены через концентрации.

№ п/п	Кислота	Формула	$K$
1	Акриловая	$C_3H_4O_2$	$5,56 \cdot 10^{-5} *$
2	Бензойная	$C_7H_6O_2$	$6,3 \cdot 10^{-5} *$
3	Борная	$H_3BO_3$	(I) $5,83 \cdot 10^{-10} *$ (II) $1,8 \cdot 10^{-13}$ (III) $1,6 \cdot 10^{-14}$
4	<i>m</i> -Бромбензойная	$C_7H_5O_2Br$	$1,54 \cdot 10^{-4}$
5	<i>o</i> -Бромбензойная	$C_7H_5O_2Br$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
6	<i>n</i> -Бромбензойная	$C_7H_5O_2Br$	$1,07 \cdot 10^{-4}$
7	Валериановая	$C_5H_{10}O_2$	$1,44 \cdot 10^{-5}$
8	Германиевая	$H_2GeO_3$	(I) $2,6 \cdot 10^{-9}$ (II) $1,9 \cdot 10^{-13}$
9	<i>m</i> -Гидроксibenзойная	$C_7H_6O_3$	$8,33 \cdot 10^{-5}$
10	<i>o</i> -Гидроксibenзойная	$C_7H_6O_3$	$1,06 \cdot 10^{-3}$
11	<i>n</i> -Гидроксibenзойная	$C_7H_6O_3$	$2,85 \cdot 10^{-5}$
12	Гидрохинон	$C_6H_6O_2$	(I) $4,5 \cdot 10^{-11}$
13	Гликолевая	$C_2H_4O_3$	$1,48 \cdot 10^{-4} *$
14	Глицин	$C_2H_5O_2N$	(I) $4,47 \cdot 10^{-3}$
15	Дихлоруксусная	$C_2H_2O_2Cl_2$	$3,32 \cdot 10^{-2}$
16	Изовалериановая	$C_5H_{10}O_2$	$1,73 \cdot 10^{-5}$
17	Изомасляная	$C_4H_8O_2$	$1,42 \cdot 10^{-5}$
18	Каприловая	$C_8H_{16}O_2$	$1,28 \cdot 10^{-5}$
19	<i>цис</i> -Кори́чная	$C_9H_8O_2$	$1,32 \cdot 10^{-4} *$
20	<i>транс</i> -Кори́чная	$C_9H_8O_2$	$3,65 \cdot 10^{-5}$
21	Лимонная	$C_6H_8O_7$	(I) $7,45 \cdot 10^{-4} *$

№ п/п	Кислота	Формула	<i>K</i>
			(II) $1,73 \cdot 10^{-5}$ * (III) $4,02 \cdot 10^{-6}$
22	Малеиновая	$C_4H_4O_4$	(I) $1,42 \cdot 10^{-2}$ * (II) $8,57 \cdot 10^{-7}$ *
23	Масляная	$C_4H_8O_2$	$1,51 \cdot 10^{-5}$ *
24	Миндальная	$C_8H_8O_3$	$3,88 \cdot 10^{-4}$
25	Молочная	$C_3H_6O_3$	$1,37 \cdot 10^{-4}$ *
26	Муравьиная	$CH_2O_2$	$1,772 \cdot 10^{-4}$
27	<i>m</i> -Нитробензойная	$C_7H_5O_4N$	$3,21 \cdot 10^{-4}$ *
28	<i>o</i> -Нитробензойная	$C_7H_5O_4N$	$6,71 \cdot 10^{-3}$ *
29	<i>p</i> -Нитробензойная	$C_7H_5O_4N$	$3,76 \cdot 10^{-4}$
30	Нитроуксусная	$C_2H_3O_4N$	$5,5 \cdot 10^{-3}$
31	Пропионовая	$C_3H_6O_2$	$1,34 \cdot 10^{-5}$ *
32	Сероводородная	$H_2S$	(I) $1,1 \cdot 10^{-7}$ (II) $3,63 \cdot 10^{-12}$ (20°C)
33	Трихлоруксусная	$C_2HO_2Cl_3$	0,2
34	Угольная	$H_2CO_3$	(I) $4,45 \cdot 10^{-7}$ (II) $4,69 \cdot 10^{-11}$
35	Уксусная	$C_2H_4O_2$	$1,754 \cdot 10^{-5}$ *
36	Фенилуксусная	$C_8H_8O_2$	$4,87 \cdot 10^{-5}$ *
37	Фенол	$C_6H_6O$	$1,01 \cdot 10^{-10}$ *
38	Фосфорная	$H_3PO_4$	(I) $7,11 \cdot 10^{-3}$ * (II) $6,34 \cdot 10^{-8}$ * (III) $1,26 \cdot 10^{-12}$
39	<i>o</i> -Фталевая	$C_8H_6O_4$	(I) $1,12 \cdot 10^{-3}$ * (II) $3,91 \cdot 10^{-6}$ *

№ п/п	Кислота	Формула	$K$
40	<i>m</i> -Фторбензойная	$C_7H_5O_2F$	$1,36 \cdot 10^{-4}$
41	<i>o</i> -Фторбензойная	$C_7H_5O_2F$	$5,41 \cdot 10^{-4}$
42	<i>n</i> -Фторбензойная	$C_7H_5O_2F$	$7,23 \cdot 10^{-5}$
43	Фторуксусная	$C_2H_3O_2F$	$2,61 \cdot 10^{-3}$
44	<i>m</i> -Хлорбензойная	$C_7H_5O_2Cl$	$1,50 \cdot 10^{-4} *$
45	<i>o</i> -Хлорбензойная	$C_7H_5O_2Cl$	$1,14 \cdot 10^{-3} *$
46	<i>n</i> -Хлорбензойная	$C_7H_5O_2Cl$	$1,06 \cdot 10^{-4} *$
47	Хлоруксусная	$C_2H_3O_2Cl$	$1,36 \cdot 10^{-3} *$
48	Щавелевая	$C_2H_2O_4$	(I) $6,5 \cdot 10^{-2} *$ (II) $5,18 \cdot 10^{-5} *$
49	Янтарная	$C_4H_6O_4$	(I) $6,21 \cdot 10^{-5}$ (II) $2,31 \cdot 10^{-6}$
№п/п	Основание	Формула	$K$
50	Анилин	$C_6H_7N \cdot H_2O$	$3,82 \cdot 10^{-10} *$
51	Бензиламин	$C_7H_9N \cdot H_2O$	$2,35 \cdot 10^{-5}$
52	Бутиламин	$C_4H_{11}N \cdot H_2O$	$4,57 \cdot 10^{-4} *$
53	Гидразин	$N_2H_4 \cdot H_2O$	$1,7 \cdot 10^{-6}$
54	Гидроксид аммония	$NH_4OH$	$1,77 \cdot 10^{-5} *$
55	Диметиламин	$C_2H_7N \cdot H_2O$	$6,00 \cdot 10^{-4} *$
56	Диэтиламин	$C_4H_{11}N \cdot H_2O$	$9,6 \cdot 10^{-4} *$
57	Метиламин	$CH_5N \cdot H_2O$	$4,24 \cdot 10^{-4} *$
58	Пиперидин	$C_5H_{11}N \cdot H_2O$	$1,32 \cdot 10^{-3}$
59	Пиридин	$C_5H_5N \cdot H_2O$	$1,71 \cdot 10^{-9} *$
60	Пропиламин	$C_3H_9N \cdot H_2O$	$5,62 \cdot 10^{-4} *$
61	Триметиламин	$C_3H_9N \cdot H_2O$	$6,31 \cdot 10^{-5} *$
62	Хинолин	$C_9H_7N \cdot H_2O$	$1,00 \cdot 10^{-9}$
63	Этаноламин	$C_2H_7ON \cdot H_2O$	$3,0 \cdot 10^{-5} *$
64	Этиламин	$C_2H_7N \cdot H_2O$	$3,18 \cdot 10^{-4} *$

Произведение растворимости при 25°C

$$L = \nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-} \cdot (\gamma_{\pm} \cdot c)^{\nu_+ + \nu_-}$$

где  $\nu_+$  и  $\nu_-$  - число катионов и анионов;  $\gamma_{\pm}$  - средний ионный коэффициент активности;  $c$  - концентрация насыщенного раствора, моль/л. Значения произведения растворимости вычислены по электродным потенциалам и термодинамическим функциям.

Твёрдая фаза	$L, \text{ (моль/л)}^{\nu}$	Твёрдая фаза	$L, \text{ (моль/л)}^{\nu}$
AgBr	$4,8 \cdot 10^{-13}$	CuCl	$3,2 \cdot 10^{-7}$
AgCN	$1,6 \cdot 10^{-14}$	CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$
AgCl	$1,73 \cdot 10^{-10}$	FeCO <sub>3</sub>	$3,2 \cdot 10^{-11}$
AgI	$8,1 \cdot 10^{-17}$	Fe(OH) <sub>2</sub>	$1,6 \cdot 10^{-15}$
AgBrO <sub>3</sub>	$6,1 \cdot 10^{-5}$	Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	$5,4 \cdot 10^{-23}$
AgIO <sub>3</sub>	$3,0 \cdot 10^{-8}$	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$1,2 \cdot 10^{-18}$
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$4,7 \cdot 10^{-12}$	Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	$4,4 \cdot 10^{-29}$
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$1,24 \cdot 10^{-5}$	Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$6,4 \cdot 10^{-7}$
Ag <sub>2</sub> S	$4,23 \cdot 10^{-50}$	Ni(OH) <sub>2</sub>	$1,2 \cdot 10^{-16}$
Al(OH) <sub>3</sub>	$4 \cdot 10^{-33}$	PbBr <sub>2</sub>	$4,5 \cdot 10^{-6}$
BaCO <sub>3</sub>	$5,1 \cdot 10^{-9}$	PbCl <sub>2</sub>	$1,6 \cdot 10^{-5}$
BaSO <sub>3</sub>	$9,5 \cdot 10^{-10}$	PbI <sub>2</sub>	$8,2 \cdot 10^{-9}$
BaSO <sub>4</sub>	$1,0 \cdot 10^{-10}$	Pb(OH) <sub>2</sub>	$5,1 \cdot 10^{-16}$
CaCO <sub>3</sub>	$3,7 \cdot 10^{-9}$	PbSO <sub>4</sub>	$1,3 \cdot 10^{-8}$
CaHPO <sub>4</sub>	$1,4 \cdot 10^{-6}$	PbS	$6,2 \cdot 10^{-28}$
Ca(OH) <sub>2</sub>	$6,1 \cdot 10^{-6}$	TlBr	$3,6 \cdot 10^{-6}$
CaSO <sub>4</sub>	$1,7 \cdot 10^{-5}$	TlCl	$1,8 \cdot 10^{-4}$
CdCO <sub>3</sub>	$2,5 \cdot 10^{-14}$	TlI	$8,8 \cdot 10^{-8}$
Cd(OH) <sub>2</sub>	$1,8 \cdot 10^{-14}$	Zn(OH) <sub>2</sub>	$4,9 \cdot 10^{-17}$
Co(OH) <sub>2</sub>	$4,7 \cdot 10^{-16}$	ZnS	$1,9 \cdot 10^{-22}$

Приложение 9

Стандартные электродные потенциалы в водных растворах при 25°C

№	Электрод	Реакция	$E^{\circ}$ , В
<i>Электроды, обратимые относительно катиона</i>			
1	Li <sup>+</sup> , Li	Li <sup>+</sup> + e → Li	-3,045
2	K <sup>+</sup> , K	K <sup>+</sup> + e → K	-2,925
3	Rb <sup>+</sup> , Rb	Rb <sup>+</sup> + e → Rb	-2,925
4	Cs <sup>+</sup> , Cs	Cs <sup>+</sup> + e → Cs	-2,923
5	Ra <sup>2+</sup> , Ra	Ra <sup>2+</sup> + 2e → Ra	-2,916
6	Ba <sup>2+</sup> , Ba	Ba <sup>2+</sup> + 2e → Ba	-2,906
7	Sr <sup>2+</sup> , Sr	Sr <sup>2+</sup> + 2e → Sr	-2,888
8	Ca <sup>2+</sup> , Ca	Ca <sup>2+</sup> + 2e → Ca	-2,866
9	Na <sup>+</sup> , Na	Na <sup>+</sup> + e → Na	-2,714
10	La <sup>3+</sup> , La	La <sup>3+</sup> + 3e → La	-2,522
11	Mg <sup>2+</sup> , Mg	Mg <sup>2+</sup> + 2e → Mg	-2,363
12	H <sup>+</sup> , H	H <sup>+</sup> + e → H	-2,106
13	Th <sup>4+</sup> , Th	Th <sup>4+</sup> + 4e → Th	-1,899
14	Be <sup>2+</sup> , Be	Be <sup>2+</sup> + 2e → Be	-1,847
15	U <sup>3+</sup> , U	U <sup>3+</sup> + 3e → U	-1,789
16	Al <sup>3+</sup> , Al	Al <sup>3+</sup> + 3e → Al	-1,662
17	Mn <sup>2+</sup> , Mn	Mn <sup>2+</sup> + 2e → Mn	-1,180
18	Cr <sup>2+</sup> , Cr	Cr <sup>2+</sup> + 2e → Cr	-0,913
19	Zn <sup>2+</sup> , Zn	Zn <sup>2+</sup> + 2e → Zn	-0,763
20	Cr <sup>3+</sup> , Cr	Cr <sup>3+</sup> + 3e → Cr	-0,744
21	Fe <sup>2+</sup> , Fe	Fe <sup>2+</sup> + 2e → Fe	-0,440
22	Cd <sup>2+</sup> , Cd	Cd <sup>2+</sup> + 2e → Cd	-0,403
23	In <sup>3+</sup> , In	In <sup>3+</sup> + 3e → In	-0,343
24	Tl <sup>+</sup> , Tl	Tl <sup>+</sup> + e → Tl	-0,336
25	Co <sup>2+</sup> , Co	Co <sup>2+</sup> + 2e → Co	-0,277
26	Ni <sup>2+</sup> , Ni	Ni <sup>2+</sup> + 2e → Ni	-0,250

№	Электрод	Реакция	$E^{\circ}$ , В
27	$\text{Sn}^{2+}$ , Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Sn}$	-0,136
28	$\text{Pb}^{2+}$ , Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pb}$	-0,126
29	$\text{Fe}^{3+}$ , Fe	$\text{Fe}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Fe}$	-0,036
30	$\text{Cu}^{2+}$ , Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$	+0,337
31	$\text{Cu}^{+}$ , Cu	$\text{Cu}^{+} + e \rightarrow \text{Cu}$	+0,521
32	$\text{Hg}_2^{2+}$ , Hg	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e \rightarrow \text{Hg}$	+0,798
33	$\text{Ag}^{+}$ , Ag	$\text{Ag}^{+} + e \rightarrow \text{Ag}$	+0,799
34	$\text{Hg}^{2+}$ , Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Hg}$	+0,854
35	$\text{Au}^{3+}$ , Au	$\text{Au}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Au}$	+1,498
36	$\text{Pu}^{3+}$ , Pu	$\text{Pu}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Pu}$	+2,030
<i>Электроды, обратимые относительно аниона</i>			
37	Se, $\text{Se}^{2-}$	$\text{Se} + 2e \rightarrow \text{Se}^{2-}$	-0,920
38	S, $\text{S}^{2-}$	$\text{S} + 2e \rightarrow \text{S}^{2-}$	-0,447
39	$\text{I}_2$ (кр.), $\text{I}^{-}$	$\frac{1}{2}\text{I}_2 + e \rightarrow \text{I}^{-}$	+0,536
40	$\text{Br}_2$ (ж.), $\text{Br}^{-}$	$\frac{1}{2}\text{Br}_2 + e \rightarrow \text{Br}^{-}$	+1,065
<i>Газовые электроды</i>			
41	$\text{H}_2$ , $\text{OH}^{-}$	$2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^{-}$	-0,828
42	$\text{H}^{+}$ , $\text{HCOOH}$ , $\text{CO}_2$ (Pt)	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^{+} + 2e \rightarrow \text{HCOOH}$	-0,199
43	$\text{H}^{+}$ , $\text{H}_2$	$\text{H}^{+} + e \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2$	0,000
44	$\text{O}_2$ , $\text{OH}^{-}$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow 2\text{OH}^{-}$	+0,401
45	$\text{H}^{+}$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ , $\text{O}_2$ (Pt)	$\text{O}_2 + 2\text{H}^{+} + 2e \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	+0,682
46	$\text{H}^{+}$ , $\text{NO}_3^{-}$ , NO (Pt)	$\text{NO}_3^{-} + 4\text{H}^{+} + 4e \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,960
47	$\text{H}^{+}$ , $\text{HNO}_2$ , NO (Pt)	$\text{HNO}_2 + \text{H}^{+} + e \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+1,000
48	$\text{ClO}_2$ , $\text{ClO}_2^{-}$ (Pt)	$\text{ClO}_2 + e \rightarrow \text{ClO}_2^{-}$	+1,160
49	$\text{H}^{+}$ , $\text{O}_2$ (Pt)	$\text{O}_2 + 4\text{H}^{+} + 4e \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
50	$\text{O}_3$ , $\text{O}_2$ , $\text{OH}^{-}$ (Pt)	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{OH}^{-}$	+1,240
51	$\text{H}^{+}$ , $\text{ClO}_2$ , $\text{HClO}_2$ (Pt)	$\text{ClO}_2 + \text{H}^{+} + e \rightarrow \text{HClO}_2$	+1,275
52	$\text{Cl}_2$ , $\text{Cl}^{-}$	$\frac{1}{2}\text{Cl}_2 + e \rightarrow \text{Cl}^{-}$	+1,360

№	Электрод	Реакция	$E^{\circ}$ , В
53	$H^+$ , $HClO$ , $Cl_2$ (Pt)	$HClO + H^+ + e \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + H_2O$	+1,630
54	$H^+$ , $O_3$ , $O_2$ (Pt)	$O_3 + 2H^+ + 2e \rightarrow O_2 + H_2O$	+2,070
55	$H^+$ , $O$ (Pt)	$O + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O$	+2,422
56	$F_2$ , $F^-$	$\frac{1}{2}F_2 + e \rightarrow F^-$	+2,870
<i>Электроды второго рода</i>			
57	$Ca$ , $Ca(OH)_2$ , $OH^-$	$Ca(OH)_2 + 2e \rightarrow Ca + 2OH^-$	-3,020
58	$Sr$ , $Sr(OH)_2$ , $OH^-$	$Sr(OH)_2 + 2e \rightarrow Sr + 2OH^-$	-2,880
59	$Ba$ , $Ba(OH)_2$ , $OH^-$	$Ba(OH)_2 + 2e \rightarrow Ba + 2OH^-$	-2,810
60	$Mg$ , $Mg(OH)_2$ , $OH^-$	$Mg(OH)_2 + 2e \rightarrow Mg + 2OH^-$	-2,690
61	$U$ , $UO_2$ , $OH^-$	$UO_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow U + 4OH^-$	-2,390
62	$Al$ , $Al(OH)_3$ , $OH^-$	$Al(OH)_3 + 3e \rightarrow Al + 3OH^-$	-2,300
63	$Mn$ , $Mn(OH)_2$ , $OH^-$	$Mn(OH)_2 + 2e \rightarrow Mn + 2OH^-$	-1,550
64	$Mn$ , $MnCO_3$ , $CO_3^{2-}$	$MnCO_3 + 2e \rightarrow Mn + CO_3^{2-}$	-1,500
65	$Cr$ , $Cr(OH)_3$ , $OH^-$	$Cr(OH)_3 + 3e \rightarrow Cr + 3OH^-$	-1,480
66	$Zn$ , $ZnS$ , $S^{2-}$	$ZnS + 2e \rightarrow Zn + S^{2-}$	-1,405
67	$Zn$ , $Zn(OH)_2$ , $OH^-$	$Zn(OH)_2 + 2e \rightarrow Zn + 2OH^-$	-1,245
68	$Cd$ , $CdS$ , $S^{2-}$	$CdS + 2e \rightarrow Cd + S^{2-}$	-1,175
69	$Zn$ , $ZnCO_3$ , $CO_3^{2-}$	$ZnCO_3 + 2e \rightarrow Zn + CO_3^{2-}$	-1,060
70	$Fe$ , $FeS$ , $S^{2-}$	$FeS + 2e \rightarrow Fe + S^{2-}$	-0,950
71	$Pb$ , $PbS$ , $S^{2-}$	$PbS + 2e \rightarrow Pb + S^{2-}$	-0,930
72	$Cu$ , $CuS$ , $S^{2-}$	$CuS + 2e \rightarrow Cu + S^{2-}$	-0,890
73	$Fe$ , $Fe(OH)_2$ , $OH^-$	$Fe(OH)_2 + 2e \rightarrow Fe + 2OH^-$	-0,877
74	$Si$ , $SiO_2$ , $H^+$	$SiO_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow Si + 2H_2O$	-0,857
75	$Cd$ , $Cd(OH)_2$ , $OH^-$	$Cd(OH)_2 + 2e \rightarrow Cd + 2OH^-$	-0,809
76	$Fe$ , $FeCO_3$ , $CO_3^{2-}$	$FeCO_3 + 2e \rightarrow Fe + CO_3^{2-}$	-0,756
77	$Tl$ , $TlI$ , $I^-$	$TlI + e \rightarrow Tl + I^-$	-0,753
78	$Cd$ , $CdCO_3$ , $CO_3^{2-}$	$CdCO_3 + 2e \rightarrow Cd + CO_3^{2-}$	-0,740
79	$Co$ , $Co(OH)_2$ , $OH^-$	$Co(OH)_2 + 2e \rightarrow Co + 2OH^-$	-0,730

№	Электрод	Реакция	$E^{\circ}$ , В
80	Ni, Ni(OH) <sub>2</sub> , OH <sup>-</sup>	Ni(OH) <sub>2</sub> + 2e → Ni + 2OH <sup>-</sup>	-0,720
81	Hg, HgS, S <sup>2-</sup>	HgS + 2e → Hg + S <sup>2-</sup>	-0,690
82	Ag, Ag <sub>2</sub> S(α), S <sup>2-</sup>	Ag <sub>2</sub> S(α) + 2e → 2Ag + S <sup>2-</sup>	-0,660
83	Pb, PbO, OH <sup>-</sup>	PbO + H <sub>2</sub> O + 2e → Pb + 2OH <sup>-</sup>	-0,578
84	Tl, TlCl, Cl <sup>-</sup>	TlCl + e → Tl + Cl <sup>-</sup>	-0,557
85	Pb, PbCO <sub>3</sub> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	PbCO <sub>3</sub> + 2e → Pb + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-0,506
86	Bi, Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , OH <sup>-</sup>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3H <sub>2</sub> O + 6e → 2Bi + 6OH <sup>-</sup>	-0,460
87	Pb, PbI <sub>2</sub> , I <sup>-</sup>	PbI <sub>2</sub> + 2e → Pb + 2I <sup>-</sup>	-0,365
88	Pb, PbSO <sub>4</sub> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PbSO <sub>4</sub> + 2e → Pb + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0,359
89	Cu, Cu <sub>2</sub> O, OH <sup>-</sup>	Cu <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O + 2e → 2Cu + 2OH <sup>-</sup>	-0,358
90	Tl, TlOH, OH <sup>-</sup>	TlOH + e → Tl + OH <sup>-</sup>	-0,345
91	Pb, PbBr <sub>2</sub> , Br <sup>-</sup>	PbBr <sub>2</sub> + 2e → Pb + 2Br <sup>-</sup>	-0,284
92	Pb, PbCl <sub>2</sub> , Cl <sup>-</sup>	PbCl <sub>2</sub> + 2e → Pb + 2Cl <sup>-</sup>	-0,268
93	Cu, CuI, I <sup>-</sup>	CuI + e → Cu + I <sup>-</sup>	-0,185
94	Ag, AgI, I <sup>-</sup>	AgI + e → Ag + I <sup>-</sup>	-0,152
95	Ge, GeO <sub>2</sub> , H <sup>+</sup>	GeO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e → Ge + 2H <sub>2</sub> O	-0,150
96	Hg, Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub> , I <sup>-</sup>	½Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub> + e → Hg + I <sup>-</sup>	-0,040
97	Ag, AgCN, CN <sup>-</sup>	AgCN + e → Ag + CN <sup>-</sup>	-0,017
98	Ag, AgBr, Br <sup>-</sup>	AgBr + e → Ag + Br <sup>-</sup>	+0,071
99	Hg, HgO, OH <sup>-</sup>	HgO + H <sub>2</sub> O + 2e → Hg + 2OH <sup>-</sup>	+0,098
100	Cu, CuCl, Cl <sup>-</sup>	CuCl + e → Cu + Cl <sup>-</sup>	+0,137
101	Hg, Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> , Br <sup>-</sup>	½Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> + e → Hg + Br <sup>-</sup>	+0,140
102	Sb, Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , H <sup>+</sup>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 6H <sup>+</sup> + 6e → 2Sb + 3H <sub>2</sub> O	+0,152
103	Ag, AgCl, Cl <sup>-</sup>	AgCl + e → Ag + Cl <sup>-</sup>	+0,222
104	Hg, Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , Cl <sup>-</sup>	½Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + e → Hg + Cl <sup>-</sup>	+0,268
105	Ag, Ag <sub>2</sub> O, OH <sup>-</sup>	Ag <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O + 2e → 2Ag + 2OH <sup>-</sup>	+0,345
106	Ag, AgIO <sub>3</sub> , IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	AgIO <sub>3</sub> + e → Ag + IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+0,354
107	Bi, Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , H <sup>+</sup>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 6H <sup>+</sup> + 6e → 2Bi + 3H <sub>2</sub> O	+0,371

№	Электрод	Реакция	$E^{\circ}$ , В
108	Ag, Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> , CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> + 2e → 2Ag + CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+0,464
109	Hg, Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2e → 2Hg + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+0,615
110	Ag, AgC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	AgC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + e → Ag + C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	+0,643
111	Ag, AgSO <sub>4</sub> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2e → 2Ag + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+0,654
<i>Окислительно-восстановительные электроды</i>			
112	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup> (Pt)	2SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 2H <sub>2</sub> O + 2e → S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4OH <sup>-</sup>	-1,120
113	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup> (Pt)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + H <sub>2</sub> O + 2e → SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 2OH <sup>-</sup>	-0,930
114	U <sup>4+</sup> , U <sup>3+</sup> (Pt)	U <sup>4+</sup> + e → U <sup>3+</sup>	-0,607
115	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup> (Pt)	2SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 3H <sub>2</sub> O + 4e → S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 6OH <sup>-</sup>	-0,580
116	Cr <sup>3+</sup> , Cr <sup>2+</sup> (Pt)	Cr <sup>3+</sup> + e → Cr <sup>2+</sup>	-0,408
117	H <sup>+</sup> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> (Pt)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e → H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	-0,276
118	V <sup>3+</sup> , V <sup>2+</sup> (Pt)	V <sup>3+</sup> + e → V <sup>2+</sup>	-0,255
119	H <sup>+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> (Pt)	2SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 2e → S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> + 2H <sub>2</sub> O	-0,220
120	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup> (Pt)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O + 2e → NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + 2OH <sup>-</sup>	+0,010
121	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , UO <sub>2</sub> <sup>+</sup> (Pt)	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + e → UO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	+0,050
122	H <sup>+</sup> , HCOOH, HCOH (Pt)	HCOOH + 2H <sup>+</sup> + 2e → HCOH + H <sub>2</sub> O	+0,056
123	S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (Pt)	S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> + 2e → 2S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	+0,080
124	Sn <sup>4+</sup> , Sn <sup>2+</sup> (Pt)	Sn <sup>4+</sup> + 2e → Sn <sup>2+</sup>	+0,150
125	Cu <sup>2+</sup> , Cu <sup>+</sup> (Pt)	Cu <sup>2+</sup> + e → Cu <sup>+</sup>	+0,153
126	H <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (Pt)	4H <sup>+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 2e → H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	+0,172
127	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup> (Pt)	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O + e → ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + 2OH <sup>-</sup>	+0,330
128	H <sup>+</sup> , UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , U <sup>4+</sup> (Pt)	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 4H <sup>+</sup> + 2e → U <sup>4+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	+0,330
129	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> , Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> (Pt)	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> + e → Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	+0,360
130	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup> (Pt)	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O + 2e → ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 2OH <sup>-</sup>	+0,360
131	H <sup>+</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (Pt)	2H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + 2H <sup>+</sup> + 4e → S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 3H <sub>2</sub> O	+0,400
132	H <sup>+</sup> , S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (Pt)	4H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + 4H <sup>+</sup> + 6e → S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> + 6H <sub>2</sub> O	+0,510
133	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> (Pt)	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 2e → 3I <sup>-</sup>	+0,536
134	H <sup>+</sup> , H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> , HAsO <sub>2</sub> (Pt)	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e → HAsO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O	+0,560

№	Электрод	Реакция	$E^{\circ}$ , В
135	$H^+$ , $S_2O_6^{2-}$ , $H_2SO_3$ (Pt)	$S_2O_6^{2-} + 4H^+ + 2e \rightarrow 2H_2SO_3$	+0,570
136	$MnO_4^-$ , $OH^-$ , $MnO_2$ (Pt)	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	+0,588
137	$H^+$ , $UO_2^+$ , $U^{4+}$ (Pt)	$UO_2^+ + 4H^+ + e \rightarrow U^{4+} + 2H_2O$	+0,620
138	$ClO_2^-$ , $ClO^-$ , $OH^-$ (Pt)	$ClO_2^- + H_2O + 2e \rightarrow ClO^- + 2OH^-$	+0,660
139	$PtCl_6^{2-}$ , $PtCl_4^{2-}$ , $Cl^-$ (Pt)	$PtCl_6^{2-} + 2e \rightarrow PtCl_4^{2-} + 2Cl^-$	+0,680
140	$H^+$ , $C_6H_4O_2$ , $C_6H_4(OH)_2$ (Pt)	$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow C_6H_4(OH)_2$	+0,699
141	$Fe^{3+}$ , $Fe^{2+}$ (Pt)	$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$	+0,771
142	$ClO^-$ , $Cl^-$ , $OH^-$ (Pt)	$ClO^- + H_2O + 2e \rightarrow Cl^- + 2OH^-$	+0,890
143	$H^+$ , $NO_3^-$ , $HNO_2$ (Pt)	$NO_3^- + 3H^+ + 2e \rightarrow HNO_2 + H_2O$	+0,940
144	$Pu^{4+}$ , $Pu^{3+}$ (Pt)	$Pu^{4+} + e \rightarrow Pu^{3+}$	+0,970
145	$H^+$ , $N_2O_4$ , $HNO_2$ (Pt)	$N_2O_4 + 2H^+ + 2e \rightarrow 2HNO_2$	+1,070
146	$H^+$ , $ClO_4^-$ , $ClO_3^-$ (Pt)	$ClO_4^- + 2H^+ + 2e \rightarrow ClO_3^- + H_2O$	+1,190
147	$H^+$ , $IO_3^-$ , $I_2$ (Pt)	$IO_3^- + 6H^+ + 5e \rightarrow \frac{1}{2}I_2 + 3H_2O$	+1,195
148	$H^+$ , $ClO_3^-$ , $HClO_2$ (Pt)	$ClO_3^- + 3H^+ + 2e \rightarrow HClO_2 + H_2O$	+1,210
149	$H^+$ , $Mn^{2+}$ , $MnO_2$ (Pt)	$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,230
150	$Tl^{3+}$ , $Tl^+$ (Pt)	$Tl^{3+} + 2e \rightarrow Tl^+$	+1,250
151	$H^+$ , $Cr_2O_7^{2-}$ , $Cr^{3+}$ (Pt)	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,330
152	$H^+$ , $PbO_2$ , $Pb^{2+}$ (Pt)	$PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,455
153	$H^+$ , $MnO_4^-$ , $Mn^{2+}$ (Pt)	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,510
154	$Ce^{4+}$ , $Ce^{3+}$ (Pt)	$Ce^{4+} + e \rightarrow Ce^{3+}$	+1,610
155	$H^+$ , $HClO_2$ , $HClO$ (Pt)	$HClO_2 + H^+ + 2e \rightarrow HClO + H_2O$	+1,640
156	$PbO_2$ , $H^+$ , $SO_4^{2-}$ , $PbSO_4$ (Pt)	$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e \rightarrow$ $PbSO_4 + 2H_2O$	+1,685
157	$H^+$ , $MnO_4^-$ , $MnO_2$ (Pt)	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$	+1,695
158	$H^+$ , $H_2O_2$ (Pt)	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow 2H_2O$	+1,776
159	$Co^{3+}$ , $Co^{2+}$ (Pt)	$Co^{3+} + e \rightarrow Co^{2+}$	+1,810
160	$S_2O_8^{2-}$ , $SO_4^{2-}$ (Pt)	$S_2O_8^{2-} + 2e \rightarrow 2SO_4^{2-}$	+2,010

Приложение 10

Средние ионные коэффициенты активности  $\gamma_{\pm}$  сильных электролитов в водных растворах при 25 °С

Электролит	Концентрация, моль/кг воды						
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1
AgNO <sub>3</sub>	-	-	0,925	0,897	0,860	0,793	0,734
BaCl <sub>2</sub>	0,881	0,840	0,774	0,716	0,651	0,564	0,500
Ba(OH) <sub>2</sub>	-	0,853	0,773	0,712	0,627	0,526	0,443
CaCl <sub>2</sub>	0,889	0,852	0,789	0,731	0,668	0,583	0,518
CdCl <sub>2</sub>	0,819	0,743	0,623	0,524	0,456	0,304	0,228
CuSO <sub>4</sub>	0,74	-	0,573	0,438	0,317	0,217	0,154
FeCl <sub>2</sub>	0,89	0,86	0,80	0,75	0,70	0,62	0,52
HBr	0,966	-	0,930	0,906	0,879	0,838	0,805
HCl	0,965	0,952	0,928	0,904	0,875	0,830	0,796
HClO <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	-	0,803
HF	0,544	-	0,300	0,224	-	0,106	0,077
HNO <sub>3</sub>	0,965	0,951	0,927	0,902	0,871	0,823	0,791
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,830	0,757	0,639	0,544	0,453	0,340	0,265
KBr	0,965	0,952	0,927	0,903	0,872	0,822	0,772
KCl	0,965	0,952	0,927	0,902	0,869	0,816	0,770
KClO <sub>4</sub>	0,965	0,951	0,924	0,895	0,857	-	-
KI	0,952	-	0,928	0,903	0,872	0,820	0,778
KNO <sub>3</sub>	0,965	0,951	0,926	0,898	0,862	0,799	0,739
KOH	-	-	-	-	-	0,824	0,798
MgCl <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	0,529
NH <sub>4</sub> Cl	-	-	0,924	0,896	0,862	0,808	0,770
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	-	-	0,925	0,897	0,860	0,799	0,740
NaBr	0,97	0,96	0,94	0,91	0,89	0,85	0,782
NaCl	0,965	0,952	0,928	0,903	0,872	0,822	0,778
NaNO <sub>3</sub>	0,966	0,953	0,929	0,905	0,873	0,821	0,762
NaOH	-	-	-	0,905	0,871	0,818	0,766
NiSO <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	-	0,150
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,88	0,84	0,76	0,69	0,60	0,46	0,37
SnCl <sub>2</sub>	0,809	0,716	0,624	0,512	0,398	0,283	0,233
ZnCl <sub>2</sub>	0,88	0,84	0,77	0,71	0,64	0,56	0,515
ZnSO <sub>4</sub>	0,700	0,608	0,477	0,387	0,298	0,202	0,150

Учебное издание

СМЕТАНИНА Евгения Ильинична  
КОЛПАКОВ Валерий Александрович

## ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебное пособие

**Издано в авторской редакции**

Научный редактор *доктор химических наук,  
профессор А.А. Бакибаев*

*Дизайн обложки А.И. Сидоренко*

**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии  
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати 25.12.2012. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».

Печать XEROX. Усл. печ. л. 13,61. Уч.-изд. л. 12,31.

Заказ 1522-12. Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
Система менеджмента качества  
Издательства Томского политехнического университета сертифицировано  
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30  
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, [www.tpu.ru](http://www.tpu.ru)