

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

ПРАКТИКУМ ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

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

Издательство
Томского политехнического университета
2024

УДК 54(076)+546(076)

ББК 24.1я73

П69

Авторы

П.В. Абрамова, Е.А. Вайтулевич, Е.Б. Голушкова, Е.М. Князева,
К.И. Мачехина, Ю.Ю. Мирошниченко, Д.О. Перевезенцева,
Л.О. Роот, В.В. Смирнова, Э.М. Устинова

П69 **Практикум по общей и неорганической химии** : учебно-методическое пособие / П.В. Абрамова, Е.А. Вайтулевич, Е.Б. Голушкова и др. ; Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2024. – 113 с.

ISBN 978-5-4387-1176-6

Пособие является составной частью учебно-методического комплекса по общей и неорганической химии. Содержит теоретический материал, а также подробное описание методик осуществления экспериментальных исследований.

Предназначено для выполнения лабораторных работ с использованием современного цифрового оборудования студентами первого курса бакалавриата и специалитета.

УДК 54(076)+546(076)
ББК 24.1я73

Рецензенты

Доктор химических наук, профессор ТГУ
А.А. Бакибаев

Кандидат химических наук, доцент СибГМУ
И.А. Передерина

ISBN 978-5-4387-1176-6

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2024

© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2024

ВВЕДЕНИЕ

Развитие отечественной конкурентоспособной промышленности является одной из приоритетных задач российского государства. В связи с этим в современном обществе существует повышенный спрос на специалистов инженерного профиля, которые владеют соответствующими компетенциями и могут ориентироваться в различных областях научного знания.

К подготовке инженерных кадров предъявляются особые требования. Важное значение играет естественно-научное образование будущего специалиста, и дисциплине «Химия» отводится особая роль. Она совместно с дисциплинами естественно-научного блока закладывает основы научного мировоззрения, служит одним из элементов фундамента общетехнической эрудиции и с помощью общетехнических дисциплин формирует «технический язык» будущего специалиста.

Поскольку химия – наука экспериментальная, важной и обязательной частью при организации ее изучения в высшем учебном заведении являются лабораторные работы. Именно в процессе практической деятельности происходит развитие и углубление знаний, полученных на лекциях.

На повышение мотивации к изучению химии влияет использование при выполнении лабораторных работ уже на начальном этапе обучения современного высокоточного оборудования. Таким образом, выполняя экспериментальные исследования, обучающийся приобретает навыки работы с приборами и инструментами, используемыми на производстве.

Неотъемлемой частью современного лабораторного оборудования является компьютер и соответствующее программное обеспечение, что позволяет совершенствовать технику эксперимента, ускорить получение экспериментальных данных и повысить степень их точности и надежности.

Данные лабораторные работы выполняются на современных цифровых учебно-лабораторных комплексах «Кинетика», «Электрохимия» и «Общая и неорганическая химия», разработанных ООО «Научно-производственным объединением Унитех» г. Томск, представляющих собой полный набор измерительных и исполнительных устройств, предназначенных для проведения учебно-исследовательских и проектных работ с использованием методов фотоколориметрии, потенциометрии, кулонометрии, калориметрии.

Главной целью лабораторного практикума является формирование навыков работы в химической лаборатории, проведения расчетов и измерений, грамотного представления и анализа результатов своей работы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ И ЭНТАЛЬПИИ ГИДРАТАЦИИ ВЕЩЕСТВ

Теоретическое введение

Большая часть химических реакций сопровождается поглощением или выделением энергии в виде теплоты. Количество энергии, выделенное или поглощенное системой в ходе реакции при постоянстве давления или объема и без совершения полезной работы, называется тепловым эффектом Q . В изохорных и изобарных процессах тепловой эффект равен изменению внутренней энергии ΔU и энтальпии ΔH системы соответственно.

Внутренняя энергия U – суммарная энергия системы, складывающаяся из суммы кинетической энергии движения микрочастиц системы (молекул, атомов, электронов, ядер и т. д.) и потенциальной энергии взаимодействия этих частиц.

Энтальпия H – часть внутренней энергии, которая может быть извлечена из системы для преобразования в теплоту. Абсолютное значение энтальпии, в отличие от теплоты, точно измерить или рассчитать невозможно, о ней можно судить лишь по ее изменению при переходе системы из начального состояния в конечное ($\Delta H = H_{\text{кон}} - H_{\text{нач}}$).

На основании закона Гесса тепловой эффект не зависит от промежуточных стадий, а определяется только природой и агрегатным состоянием исходных и конечных веществ при условии постоянства массы раствора и температуры окружающей среды. Согласно одному из следствий закона Гесса изменение энтальпии реакции может быть вычислено по уравнению

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum (n_i \cdot \Delta_f H_{298}^0)_{\text{прод}} - \sum (n_i \cdot \Delta_f H_{298}^0)_{\text{исх}}. \quad (1.1)$$

Используя данное следствие удобно вычислять стандартные тепловые эффекты химических и физико-химических процессов в стандартных условиях.

Измерение тепловых эффектов проводится в калориметрах – специальных приборах с изотермической оболочкой, предназначенных для расчета количества теплоты, выделяющейся или поглощающейся при различных процессах, путем измерения температур при известных значениях теплоемкости веществ ($C_{\text{уд}}$). Во время проведения измерений в калориметре давление в системе остается постоянным и равным атмосферному. При этом тепло- и массообмен с окружающей средой отсутствует. Таким образом, на основании первого закона термодинамики

$$Q_p = -\Delta H. \quad (1.2)$$

Конструкции калориметров разнообразны (изотермические, адиабатические) и зависят от особенностей изучаемых процессов.

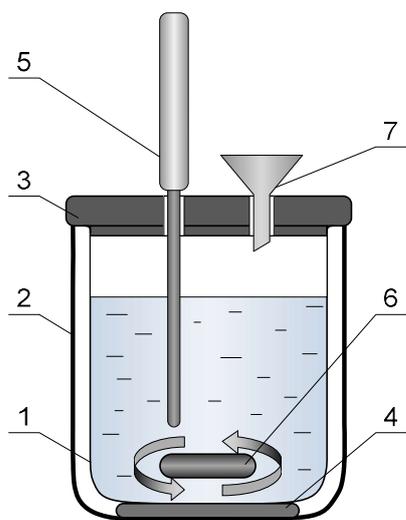


Рис. 1.1. Схема простейшего адиабатического калориметра

В настоящей работе используется простейший адиабатический калориметр (рис. 1.1), который состоит из калориметрического сосуда 1 и изолирующей системы. В качестве калориметрического сосуда используется стеклянный или пластиковый стакан. Изолирующей системой служит воздушная оболочка, которая образуется другим сосудом 2 и крышкой 3. Калориметрический сосуд 1 устанавливается на подставку 4. В крышке 3 имеются отверстия для термометрика 5, мешалки 6 (может отсутствовать при использовании магнитной мешалки, встроенной в корпус прибора), воронки 7 или другого устройства для ввода вещества.

При работе калориметра на изменение температуры калориметрической системы кроме непосредственно проводимого в нем процесса также влияют множество побочных факторов, в частности теплообмен с окружающей средой. Для того чтобы измерить действительное изменение температуры, то есть не искаженное теплообменом, опыт делят на три периода. Первый период – предварительный. Во внутренний стакан калориметра наливают калориметрическую жидкость (воду), температура которой близка к температуре окружающей среды, устанавливают термометр или термометрик, запускают мешалку и начинают проводить измерения температуры через определенные равные промежутки времени. В это время температура калориметрической жидкости будет непрерывно меняться: либо повышаться за счет разогрева жидкости вследствие трения о мешалку и стенки стакана, либо понижаться за счет выделения теплоты в окружающую среду. Предварительный период заканчивается, когда достигается равномерное изменение температуры. Затем начинается главный период – в калориметр вводят исследуемое вещество, не прекращая измерения температуры. В результате протекания физико-химического процесса растворения происходит резкое изменение температуры (понижение или повышение). Главный период заканчивается, когда температура перестает существенно изменяться. После этого начинается третий, заключительный, период – температуру продолжают измерять в течение еще некоторого времени, пока она вновь не начнет меняться. На основании экспериментальных данных строят график зави-

симости температуры калориметрической жидкости от времени в ходе опыта и устанавливают действительное изменение температуры (пример обработки графической зависимости приведен ниже).

Тепловой эффект процесса рассчитывается по данным изменения температуры с учетом постоянной калориметра K по преобразованному уравнению:

$$-\Delta H = Q_p = \left(\sum (m_i \cdot C_{уд}) + K \right) \cdot \Delta T, \quad (1.3)$$

где m_i – массы компонентов термодинамической системы; $C_{уд}$ – удельные теплоемкости компонентов термодинамической системы, Дж/(г·К); K – постоянная калориметра, Дж/К; ΔT – действительное изменение температуры процесса.

Постоянная калориметра – это количество тепла, которое необходимо подвести к калориметрической системе, за исключением раствора, чтобы поднять его температуру на 1 °С.

Точно определить теплоемкость составных частей калориметра не представляется возможным, поэтому для каждого исследования требуется дополнительное экспериментальное определение K . Одним из способов ее определения является измерение температуры при растворении определенного количества вещества с известной энтальпией растворения.

В результате химических реакций происходит выделение или поглощение энергии. Согласно физико-химической теории, растворение является совокупностью трех физических и химических процессов:

1) растворение вещества в воде за счет разрушения межмолекулярных и внутримолекулярных связей, сопровождающееся затратами энергии ($\Delta H_1 > 0$);

2) химическое взаимодействие растворяющегося вещества с растворителем, обусловленное образованием новых соединений – гидратов или сольватов и сопровождающееся выделением энергии ($\Delta H_2 < 0$);

3) самопроизвольное перемешивание раствора вследствие диффузии, требующее затраты энергии ($\Delta H_3 > 0$).

Суммарный тепловой эффект процесса растворения

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

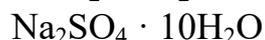
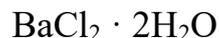
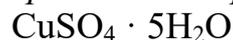
может быть положительным (эндотермический процесс) или отрицательным (экзотермический процесс).

При растворении в воде кристаллических веществ, в отличие от газообразных или жидких, тратится много энергии на разрушение связей в кристаллической решетке, поэтому часто такие процессы эндотермичны, то есть протекают с поглощением теплоты. Кроме того, многие соли образуют кристаллогидраты, например:

безводная соль



кристаллогидрат



Образование кристаллогидратов из безводных солей всегда сопровождается выделением энергии, это экзотермический процесс. В общем виде термохимическое уравнение процесса можно записать так:



где $\text{KA}_{(\text{к})}$ – кристаллическая безводная соль; n – число молей воды в 1 моле кристаллогидрата; ΔH – энтальпия гидратации, кДж/моль.

Таким образом, растворение в воде безводных солей протекает, как правило, с выделением теплоты ($\Delta H < 0$), а растворение в воде кристаллогидрата сопровождается поглощением теплоты ($\Delta H > 0$).

Изменение энтальпии при переходе твердого вещества в раствор называют энтальпией растворения. Различают интегральные, промежуточные и дифференциальные энтальпии растворения.

Интегральная энтальпия растворения – изменение энтальпии в процессе растворения определенного (конечного) количества вещества в определенном (конечном) количестве растворителя. Интегральную энтальпию растворения определяют экспериментально, и ее значение зависит от концентрации раствора.

Внимание! Две величины интегральной энтальпии растворения (первая и полная) не могут быть измерены, их только рассчитывают.

Первая интегральная энтальпия растворения (энтальпия растворения до бесконечного разбавления) – это изменение энтальпии при растворении 1 моля вещества в бесконечно большом количестве растворителя. Полная интегральная энтальпия растворения – энтальпия растворения, соответствующая образованию насыщенного раствора.

Промежуточная энтальпия растворения – изменение энтальпии в процессе растворения 1 моля вещества в насыщенном растворе этого вещества.

Дифференциальная энтальпия растворения – изменение энтальпии, отнесенное к 1 молю вещества в процессе растворения бесконечно малого количества вещества в конечном количестве растворителя (или раствора) или в процессе растворения конечного количества вещества в бесконечно большом количестве растворителя (или раствора). Дифференциальные энтальпии вычисляют, используя график зависимости интегральной теплоты растворения от концентрации раствора.

Как следствие, прямому экспериментальному измерению калориметрическим методом поддаются только интегральные (кроме первой и полной) и промежуточные энтальпии растворения. Остальные виды энтальпий определяются только расчетным путем.

Обработка экспериментальных данных

Пример определения действительного изменения температуры при растворении соли графическим методом

Для определения изменения температуры раствора по полученным экспериментальным данным строится график в координатах температура–время (рис. 1.2).

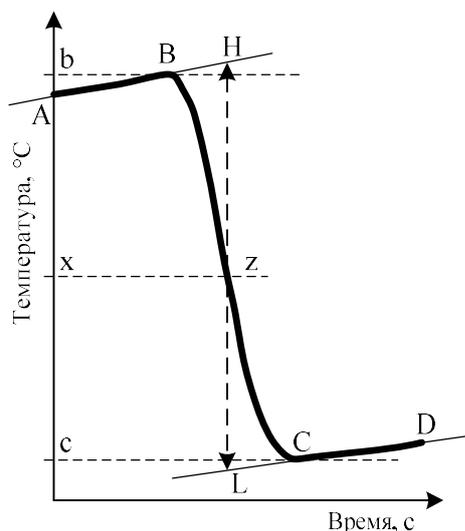


Рис. 1.2. Графическое определение изменения температуры

Время, относящееся к участку *AB*, называется «предварительным периодом», *BC* — «главным периодом», *CD* — «конечным». Чтобы определить действительное изменение температуры (ΔT), проводят линии через точки, фиксирующие равномерное изменение температуры предварительного *AB* и конечного *CD* периода. Далее точки *B* и *C* проецируют на ось ординат, находят середину отрезка *bc* и проводят линию *xz*. Через точку пересечения линий с графиком проводят вертикаль до пересечения с линиями *AB* и *CD*. Длина *HL* соответствует действительному изменению температуры при растворении вещества в воде (ΔT).

Полученное значение (ΔT) используют для определения постоянной калориметра по формуле

$$K = -\frac{Q}{\Delta T} - (m_1 + m_2) \cdot C_{\text{уд}}, \quad (1.4)$$

где m_1 и m_2 — это массы вещества и растворителя соответственно; ΔT — действительное изменение температуры при растворении вещества в воде; $C_{\text{уд}}$ — удельная теплоемкость раствора, приблизительно равная теплоемкости воды (растворителя).

Пример расчета постоянной калориметра на основании полученных экспериментальных данных для хлорида аммония

1. Определяем молярную концентрацию раствора, образующегося при растворении 0,8 г NH_4Cl .

1.1. Рассчитаем количество соли: $n = \frac{m}{M} = \frac{0,8}{53,5} = 0,01495$ моль,

где 53,5 — молярная масса хлорида аммония (г/моль).

1.2. Используем пропорцию для вычисления моляльности раствора: если в 80 г воды растворено 0,01495 моль соли, то в 1000 г будет растворено 0,187 моль. Следовательно, моляльность $C_m = 0,187$ моль/кг.

2. Методом интерполяции определяем интегральную энтальпию растворения соли для раствора с $C_m = 0,187$ моль/кг, используя данные табл. 1.1.

$$\Delta H = \Delta H_{\min} + \frac{\Delta H_{\max} - \Delta H_{\min}}{C_{m \max} - C_{m \min}} \cdot (C_{m \text{ эксп}} - C_{m \min}),$$

где $C_{m \max}$ и $C_{m \min}$ – большее и меньшее значения моляльности раствора, относительно экспериментального значения, моль/кг; ΔH_{\max} и ΔH_{\min} – интегральные энтальпии, соответствующие значениям C_m , кДж/моль.

Подставив численные значения, получаем:

$$\Delta H = 15,1 + \frac{15,19 - 15,1}{0,2 - 0,1} \cdot (0,187 - 0,1) = 15,178 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}},$$

или, при пересчете на граммы:

$$\Delta H = \frac{15,178}{53,5} = 0,284 = 284 \frac{\text{Дж}}{\text{г}}.$$

Таким образом, количество теплоты, которое поглотится при растворении 0,8 г NH_4Cl , составит:

$$\Delta H = 284 \cdot 0,8 = 227,2 \text{ Дж}.$$

3. Постоянную калориметра рассчитаем по формуле (1.4):

$$K = -\frac{Q}{\Delta T} - (m_1 + m_2) \cdot C_{\text{уд}} = -\frac{227,2}{0,6} - (0,8 + 80) \cdot 4,18 = 40,922 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$$

(ΔT установили, обработав экспериментальный график).

Экспериментальная часть

Цель работы: экспериментальное определение энтальпий растворения веществ в воде и энтальпий гидратации солей.

Оборудование и реактивы

Оборудование: учебно-лабораторный комплекс (УЛК) «Кинетика» или «Неорганическая химия», термодатчик, стеклянный стаканчик (100 см³), воронка, якорь магнитной мешалки, весы лабораторные, ступка и пестик для измельчения веществ, мерный цилиндр (100 см³).

Реактивы: твердый гидроксид натрия, набор безводных солей и кристаллогидратов (LiCl , NaCl , NaI , KCl , KBr , KI , KClO_4 , KNO_3 , K_2SO_4 , NH_4Cl , NH_4NO_3 , CaCl_2 , CuSO_4 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), дистиллированная вода.

Описание и подготовка к работе учебно-лабораторного комплекса «Кинетика»

УЛК «Кинетика» (рис. 1.3) представляет собой платформу 1 с закрепленным на поверхности термостатом 2. В металлические разъемы на верхней части платформы вставлен штатив 3 с прикрепленными лапками, предназначенными для закрепления термодатчика 4. На передней панели платформы имеется экран 5, на котором отражается вся информация о производимых действиях, а также кнопка «Ввод» 6 и четыре треугольные стрелки (курсоры) 7, позволяющие переходить от одного действия к другому.

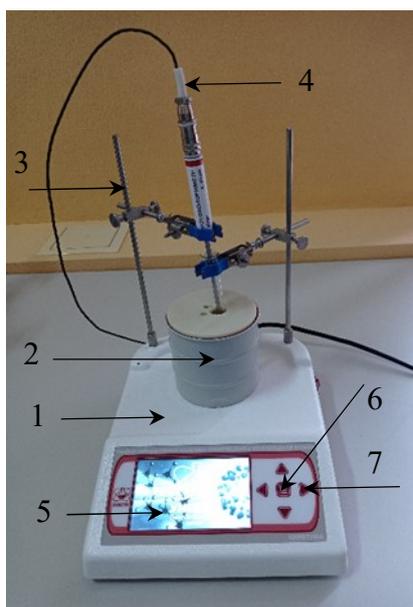


Рис. 1.3. Учебно-лабораторный комплекс «Кинетика»

Запуск работы установки начинается с нажатия на клавишный переключатель на правой боковой части модуля. Программное обеспечение загружается в течение 1–2 минут, после чего на экране появляется сообщение о загрузке программы (рис. 1.4, а).

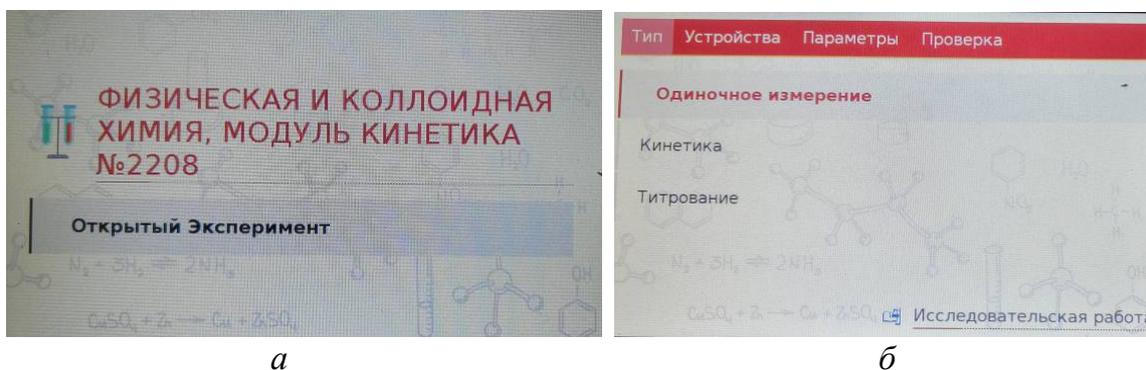


Рис. 1.4. Выбор типа эксперимента

Далее с помощью кнопки «Ввод», а затем курсора «▼» выберите тип эксперимента «Кинетика» (рис. 1.4, б). Выбор опции всегда подтверждаете нажатием кнопки «Ввод».

С помощью курсоров «▶» и кнопки «Ввод» перейдите на вкладку «Устройства». Поставьте галочки рядом с вариантами «Мешалка» и «Термодатчик» (рис. 1.5), тем самым указав устройства, с которыми вы будете работать.

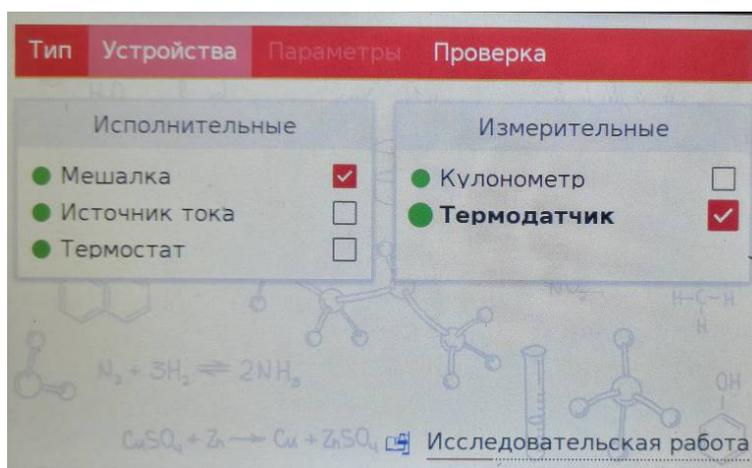


Рис. 1.5. Выбор устройств эксперимента

Для постоянного измерения температуры раствора установите автоматический режим записи данных, для этого перейдите на вкладку «Проверка» и в группе элементов на экране прибора укажите условия эксперимента: количество точек измерения – 200, интервал измерения – 1, скорость вращения магнитной мешалки – 6...10 об/с (рис. 1.6). Общее время эксперимента рассчитывается автоматически. Переход между вкладками и выбор режимов измерения осуществляется с помощью курсоров «▶», «▲», «▼», «◀». Выбор каждый раз подтверждается нажатием кнопки «Ввод».

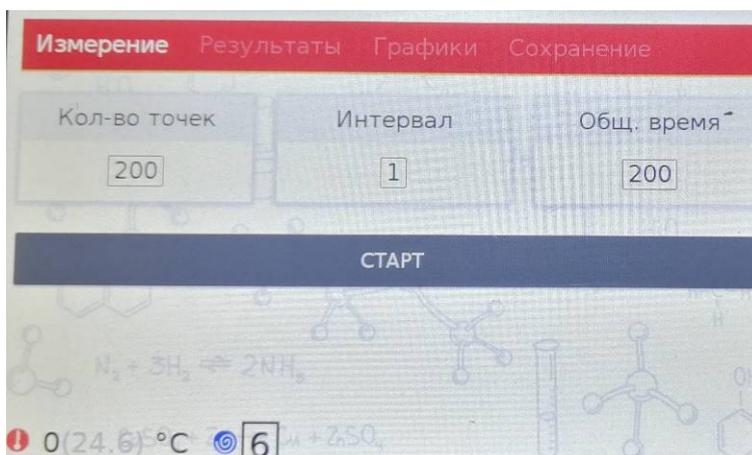


Рис. 1.6. Выбор параметров измерения

После успешного входа в программу соответствие между измерительными каналами и датчиками устанавливается автоматически. Установка готова к работе.

Опыт 1. Определение постоянной калориметра

Задачи эксперимента

1. Графически определить изменение температуры при растворении известной соли (KCl или NH₄Cl) в дистиллированной воде.
2. Рассчитать постоянную калориметра.

Проведите эксперимент в соответствии с методикой:

1. Включите оборудование в сеть и установите необходимые настройки для опыта согласно указаниям по работе с УЛК «Кинетика».
2. Измельчите в ступке полученную от преподавателя соль с известным значением теплоты растворения (табл. 1.1); с точностью до $\pm 0,001$ г взвесьте навеску массой 0,8 г на лабораторных весах.

Таблица 1.1

Значения интегральных энтальпий растворения KCl и NH₄Cl в воде

C_m , моль/кг	∞ разбавление	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
ΔH_m , кДж/моль KCl	17,23	17,39	17,44	17,51	17,55	17,57	17,55	17,50	17,40
ΔH_m , кДж/моль NH ₄ Cl	14,73	14,85	14,94	15,02	15,10	15,19	15,23	15,27	15,27

3. Взвесьте (с точностью до $\pm 0,001$ г) внутренний стеклянный стакан (калориметрический сосуд 1 на рис. 1.1) объемом 100 мл, в котором будете проводить эксперимент. Поместите на дно этого стакана якорь магнитной мешалки.

4. Мерным цилиндром отмерьте 80 мл дистиллированной воды и вылейте во внутренний стеклянный стакан. Установите стакан в термостат и закройте крышкой (рис. 1.3).

5. Опустите закрепленный на штативе термодатчик во внутренний стакан (через маленькое отверстие на крышке термостата) так, чтобы он был погружен в воду, но при этом не касался якоря магнитной мешалки.

Внимание! Перед началом запуска программы измерения убедитесь, что якорь мешалки вращается.

6. Нажмите кнопку «Старт». После этого начнётся непрерывное измерение температуры внутри термостата при постоянном перемешивании и запись данных в память установки.

7. Через 20 секунд (количество точек 20/200) после начала записи данных (предварительный период) введите в калориметр соль через большое отверстие в крышке термостата. Измерение заканчивается автоматически после окончания общего времени эксперимента.

8. Для просмотра измеренных данных перейдите на вкладку «Результаты» или «Графики» (рис. 1.7).

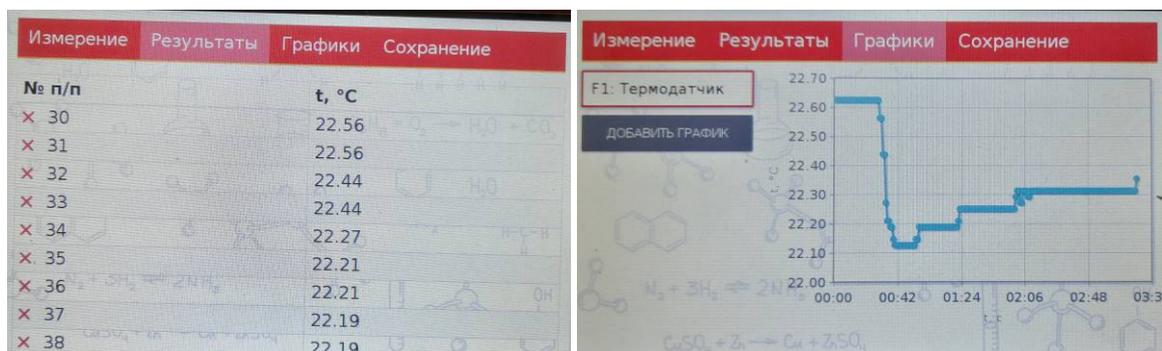


Рис. 1.7. Результаты эксперимента в табличном и графическом виде

Из графика определите изменение температуры в ходе эксперимента (см. рис. 1.2). Рассчитайте моляльность раствора, интегральную теплоту растворения соли и постоянную калориметра. Заполните таблицу результатов.

Масса внутреннего стакана	$m_{ст}$, Г	
Масса воды	m_{H_2O} , Г	
Масса соли	$m_{соли}$, Г	
Удельная теплоемкость стекла	$C_{уд. ст}$, Дж / (Г·К)	0,78
Удельная теплоемкость раствора	$C_{уд. раст}$, Дж / (Г·К)	4,18
Изменение температуры при растворении	ΔT , °	
Моляльность раствора	C_m , МОЛЬ/КГ	
Интегральная теплота растворения соли	ΔH , кДж/МОЛЬ	
Постоянная калориметра	K , Дж/МОЛЬ	

Опыт 2. Определение энтальпии растворения гидроксида натрия

Задачи эксперимента

1. Установить изменение температуры при растворении щелочи в воде.
2. Вычислить тепловой эффект растворения щелочи.
3. Определить экспериментальное значение энтальпии растворения щелочи.
4. Рассчитать относительную погрешность определения энтальпии растворения гидроксида натрия по сравнению с его стандартной энтальпией растворения.

Проведите эксперимент в соответствии с методикой:

1. Включите оборудование и установите необходимые настройки для опыта согласно указаниям по работе с УЛК «Кинетика».

2. С точностью до $\pm 0,001$ г взвесьте на кальке на лабораторных весах 1 г гидроксида натрия.

3. Взвесьте с точностью до $\pm 0,001$ г внутренний стеклянный стакан (калориметрический сосуд 1 на рис. 1.1) объемом 100 мл, в котором будете проводить эксперимент. Поместите на дно этого стакана якорь магнитной мешалки.

4. Мерным цилиндром отмерьте 100 мл дистиллированной воды и вылейте во внутренний стакан. Установите стакан в термостат и закройте крышкой.

5. Опустите закрепленный на штативе термодатчик во внутренний стакан (через маленькое отверстие на крышке термостата) так, чтобы он был погружен в воду, но при этом не касался якоря магнитной мешалки.

6. Установите режим постоянного измерения температуры раствора согласно методике, описанной в пункте «Подготовка модуля "Кинетика" к работе».

Внимание! Перед началом запуска программы измерения убедитесь, что после ввода программы измерения якорь мешалки вращается.

7. Запустите программу измерений нажатием кнопки «Ввод» на рабочей панели. После этого начнется непрерывное измерение температуры внутри термостата и запись данных в память установки.

8. Через 20 секунд (количество точек 20/200) после начала записи данных (предварительный период) введите во внутренний стакан гидроксид натрия через большое отверстие в крышке термостата. Измерение заканчивается автоматически.

9. Для просмотра измеренных данных перейдите на вкладки «Результаты» и «Графики».

10. Определите тепловой эффект растворения щелочи:

$$Q = m \cdot C_{\text{уд}} \cdot \Delta T = (m_{\text{ст}} \cdot C_{\text{уд,стекла}} + m_{\text{раствора}} \cdot C_{\text{уд,раст}})$$

или

$$Q = (m_{\text{раствора}} \cdot C_{\text{уд,раст}} + K) \cdot \Delta T.$$

11. Рассчитайте стандартную энтальпию растворения NaOH:

$$\Delta H = -\frac{Q}{n}$$

12. Вычислите относительную погрешность измерения:

$$\eta = \frac{|\Delta H_{\text{табл}}^0 - \Delta H_{\text{эксп}}^0|}{\Delta H_{\text{табл}}^0} \cdot 100 \%,$$

учитывая, что для гидроксида натрия $\Delta H_{\text{табл}}^0 = -42,4$ кДж/моль.

Заполните таблицу результатов.

Масса внутреннего стакана	$m_{\text{ст.}}, \text{Г}$	
Масса воды	$m_{\text{H}_2\text{O}}, \text{Г}$	
Масса щелочи	$m_{\text{соли}}, \text{Г}$	
Удельная теплоемкость стекла	$C_{\text{уд. ст.}}, \text{Дж}/(\text{Г}\cdot\text{К})$	0,78
Удельная теплоемкость раствора	$C_{\text{уд. раст.}}, \text{Дж}/(\text{Г}\cdot\text{К})$	4,18
Постоянная калориметра	$K, \text{Дж/моль}$	
Изменение температуры при растворении (установить по графику)	$\Delta T, ^\circ$	
Тепловой эффект растворения щелочи	$Q, \text{Дж}$	
Экспериментальное значение энтальпии растворения щелочи	$\Delta H_{\text{эксп}}^0, \text{кДж/моль}$	
Погрешность определения	$\eta, \%$	

Описание и подготовка к работе учебно-лабораторного комплекса «Неорганическая химия»

Установка «Неорганическая химия» (рис. 1.8) представляет собой платформу 1. В металлический разъем задней части платформы вставлен штатив с лапкой 2, предназначенной для закрепления термодатчика 3. Для выполнения работы вам понадобится съёмный термостат с крышкой 4. В правой части платформы имеется экран 5, на котором отражается вся информация о производимых действиях.

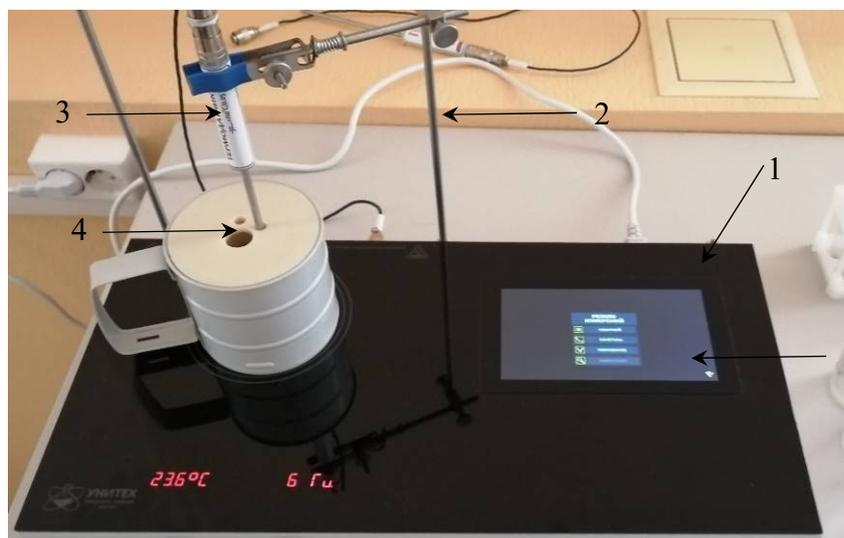


Рис. 1.8. Общий вид учебно-лабораторного комплекса «Неорганическая химия»

Запуск работы установки начинается с нажатия на клавишный переключатель, расположенный на задней панели УЛК. При этом на

экране появляется информация о загрузке программы и готовности УЛК к работе. Выберите режим «Кинетика» (рис. 1.9).

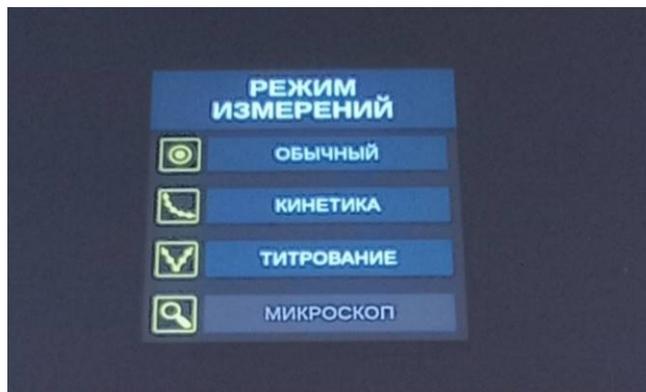


Рис. 1.9. Выбор режимов измерения

В появившемся на экране информационном окне выберите термодатчик в качестве устройства для работы и укажите параметры измерения в окне с цифровой клавиатурой: интервал – 1 с, количество точек – 200. Общее время измерения рассчитывается автоматически (рис. 1.10). Установите среднюю скорость вращения магнитной мешалки в диапазоне 6...10 об/с нажатием на соответствующий символ в верхней строке экрана или поворотом ручки переключения на передней панели прибора.

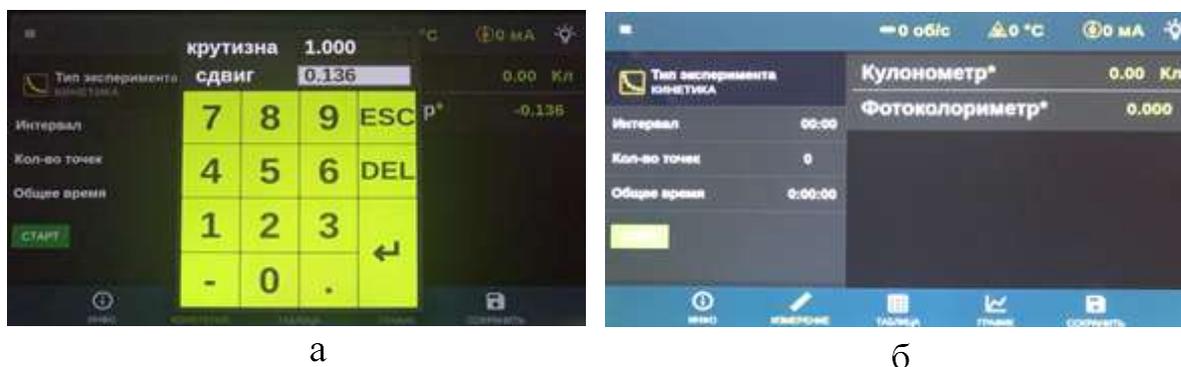


Рис. 1.10. Выбор устройства для работы и параметров измерения

Дальнейшие измерения будут проведены автоматически после нажатия кнопки «Старт» на панели прибора.

Опыт 1. Определение постоянной калориметра

Задачи эксперимента

1. Установить изменение температуры при растворении известной соли (KCl или NH₄Cl) в воде.
2. Рассчитать постоянную калориметра.

Проведите эксперимент в соответствии с методикой:

1. Включите оборудование в сеть и произведите настройку прибора согласно указаниям по работе с УЛК «Неорганическая химия».

2. Измельчите в ступке полученную от преподавателя соль с известным значением теплоты растворения (табл. 1.2); с точностью до $\pm 0,001$ г взвесьте навеску массой 0,8 г на лабораторных весах.

Таблица 1.2

Значения интегральных энтальпий растворения KCl и NH_4Cl в воде

C_m , моль/кг	∞ разбавление	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
ΔH_m , кДж/моль KCl	17,23	17,39	17,44	17,51	17,55	17,57	17,55	17,50	17,40
ΔH_m , кДж/моль NH_4Cl	14,73	14,85	14,94	15,02	15,10	15,19	15,23	15,27	15,27

3. Взвесьте (с точностью до $\pm 0,001$ г) внутренний стеклянный стакан (калориметрический сосуд 1 на рис. 1.1) объемом 100 мл, в котором будете проводить эксперимент. Поместите на дно стакана якорь магнитной мешалки.

4. Мерным цилиндром отмерьте 80 мл дистиллированной воды и вылейте во внутренний стеклянный стакан. Установите съемный термостат на левую часть рабочей панели, поместите внутрь стеклянный стакан с водой и якорем мешалки и закройте термостат крышкой (рис. 1.8).

5. Опустите закрепленный на штативе термодатчик во внутренний стакан (через маленькое отверстие на крышке калориметра) так, чтобы он был погружен в воду, но при этом не касался якоря магнитной мешалки.

Внимание! Перед началом запуска программы измерения убедитесь, что якорь мешалки вращается.

6. Запустите программу измерений нажатием кнопки «Старт» на рабочей панели. После этого начнется непрерывное измерение температуры внутри калориметра при постоянном перемешивании и запись данных в память установки.

7. Через 20 секунд (количество точек 20/200) после начала записи данных (предварительный период) всыпьте соль через большое отверстие в крышке термостата. Измерение заканчивается автоматически после окончания общего времени эксперимента.

8. Для просмотра измеренных данных перейдите на вкладку «Таблица» или «График» (рис. 1.11).

Для установки «Неорганическая химия» при просмотре графика необходимо в обоих полях в левом и правом верхнем углу выбрать «термодатчик», тогда два возможных графика «солятся» в один (рис. 1.11).



Рис. 1.11. Представление результатов эксперимента в графическом виде

9. Из графика определите изменение температуры в ходе эксперимента (см. рис. 1.2). Рассчитайте моляльность раствора, интегральную теплоту растворения соли и постоянную калориметра. Заполните таблицу результатов.

Масса внутреннего стакана	$m_{ст}$, Г	
Масса воды	m_{H_2O} , Г	
Масса соли	$m_{соли}$, Г	
Удельная теплоемкость стекла	$C_{уд. ст}$, Дж/(Г·К)	0,78
Удельная теплоемкость раствора	$C_{уд. раст}$, Дж/(Г·К)	4,18
Изменение температуры при растворении	ΔT , °	
Моляльность раствора	C_m , МОЛЬ/КГ	
Интегральная теплота растворения соли	ΔH , кДж/МОЛЬ	
Постоянная калориметра	K , Дж/МОЛЬ	

Опыт 2. Определение энтальпии растворения гидроксида натрия

Задачи эксперимента

1. Установить изменение температуры при растворении щелочи в воде.
2. Вычислить тепловой эффект растворения щелочи.
3. Определить экспериментальное значение энтальпии растворения щелочи.
4. Рассчитать относительную погрешность измерений энтальпии растворения гидроксида натрия по сравнению с его стандартным значением.

Проведите эксперимент в соответствии с методикой:

1. Включите оборудование и установите необходимые настройки для опыта согласно указаниям по работе с УЛК «Неорганическая химия».
2. С точностью до $\pm 0,001$ г взвесьте на кальке на лабораторных весах 1 г гидроксида натрия.
3. Взвесьте с точностью до $\pm 0,001$ г внутренний стеклянный стакан калориметра объемом 100 мл, в котором будете проводить экспери-

мент. Поместите на дно внутреннего стакана калориметра якорь магнитной мешалки.

4. Установите съемный термостат на левую часть рабочей панели. Мерным цилиндром отмерьте 100 мл дистиллированной воды и вылейте в предварительно взвешенный внутренний стеклянный стакан. Установите стакан в термостат и закройте крышкой (рис. 1.8).

5. Опустите закрепленный на штативе термодатчик во внутренний стакан (через маленькое отверстие на крышке термостата) так, чтобы он был погружен в воду, но при этом не касался якоря магнитной мешалки.

Внимание! Перед началом запуска программы измерения убедитесь, что якорь мешалки вращается.

6. Запустите программу измерений нажатием кнопки «Старт» на рабочей панели. После этого начнётся непрерывное измерение температуры внутри термостата и запись данных в память установки.

7. Через 20 секунд (количество точек 20/200) после начала записи данных (предварительный период) внесите во внутренний стакан через большое отверстие в крышке термостата гидроксид натрия. Измерение заканчивается автоматически.

8. Для просмотра данных перейдите на вкладку «Результаты» или «График».

9. По графику определите изменение температуры в ходе эксперимента, как показано на рис. 1.2.

10. Рассчитайте стандартную энтальпию растворения NaOH:

$$\Delta H = -\frac{Q}{n}.$$

11. Вычислите относительную погрешность измерения:

$$\eta = \frac{|\Delta H_{\text{табл}}^0 - \Delta H_{\text{эксп}}^0|}{\Delta H_{\text{табл}}^0} \cdot 100 \%,$$

учитывая, что для гидроксида натрия $\Delta H_{\text{табл}}^0 = -42,4$ кДж/моль.

Заполните таблицу результатов.

Масса внутреннего стакана	$m_{\text{ст}}$, Г	
Масса воды	$m_{\text{H}_2\text{O}}$, Г	
Масса щелочи	$m_{\text{соли}}$, Г	
Удельная теплоемкость стекла	$C_{\text{уд. ст}}$, Дж/(Г·К)	0,78
Удельная теплоемкость раствора	$C_{\text{уд. раст}}$, Дж/(Г·К)	4,18
Постоянная калориметра	K , Дж/моль	

Изменение температуры при растворении (установить по графику)	$\Delta T, ^\circ$	
Тепловой эффект растворения щелочи	$Q, \text{Дж}$	
Экспериментальное значение энтальпии растворения щелочи	$\Delta H_{\text{эксп}}^0, \text{кДж/моль}$	
Погрешность определения	$\eta, \%$	

Опыт 3. Определение энтальпии растворения известной соли

Задачи эксперимента

1. Установить изменение температуры при растворении соли в воде.
2. Вычислить теплоту растворения соли.
3. Рассчитать экспериментальное значение стандартной энтальпии растворения соли.
4. Сравнить результаты эксперимента с табличным значением стандартной энтальпии растворения соли и вычислить относительную погрешность измерения.

Проведите эксперимент в соответствии с методикой:

1. Включите оборудование и установите необходимые настройки для опыта согласно указаниям по работе с УЛК «Кинетика» или «Неорганическая химия».
2. Взвесьте (с точностью до $\pm 0,1$ г) внутренний стакан калориметра объемом 100 мл, в котором будете проводить эксперимент, и 1 г соли по указанию преподавателя. Внесите результаты в таблицу.

$m_{\text{ст}}, \text{Г}$	$m_{\text{воды}}, \text{Г}$	$m_{\text{соли}}, \text{Г}$	$C_{\text{уд. стекла}}, \text{Дж}/(\text{Г}\cdot\text{К})$	$C_{\text{уд. воды}}, \text{Дж}/(\text{Г}\cdot\text{К})$
			0,78	4,18

Повторите пп. 4–9 опыта 2.

3. По окончании эксперимента рассчитайте тепловой эффект растворения соли согласно п. 10 опыта 2.
4. Рассчитайте экспериментальное значение энтальпии растворения соли по формуле (1.3).
5. Вычислите относительную погрешность измерения, учитывая, что стандартная энтальпия растворения соли равна 15,3 кДж/моль.

Опыт 4. Определение энтальпии растворения хорошо растворимых солей

Задачи эксперимента

1. Установить значение ΔT при растворении неизвестной соли.
2. Вычислить интегральную теплоту растворения данной соли (по таблице).
3. Рассчитать постоянную калориметра.
4. Определить интегральную теплоту растворения неизвестной соли.

Проведите эксперимент в соответствии с методикой:

1. Включите оборудование и установите необходимые настройки для опыта согласно указаниям по работе с УЛК «Кинетика» или «Неорганическая химия».

2. Взвесьте (с точностью до $\pm 0,1$ г) внутренний стакан калориметра объемом 100 мл, в котором будете проводить эксперимент, и 1 г навески неизвестной соли. Внесите данные в таблицу.

$m_{ст}, \text{Г}$	$m_{воды}, \text{Г}$	$m_{соли}, \text{Г}$	$C_{уд.стекла},$ Дж / (г·К)	$C_{уд.воды},$ Дж / (г·К)
			0,78	4,18

Повторите пп. 4–9 опыта 2.

3. По графику определите изменение температуры в ходе эксперимента, как показано на рис. 1.2, и рассчитайте теплоту растворения согласно п. 10 опыта 2.

После эксперимента с неизвестной солью и графического определения ΔT_x рассчитайте теплоту растворения неизвестной соли Q_x по формуле

$$Q = m \cdot C_{уд} \cdot \Delta T = (m_{ст} \cdot C_{уд.стекла} + m_{раствора} \cdot C_{уд.раст})$$

или

$$Q = (m_{раствора} \cdot C_{уд.раст} + K) \cdot \Delta T.$$

Зная теплоту растворения (Q) неизвестной соли, рассчитайте удельную теплоту растворения:

$$q = -\Delta H / m_{соли},$$

где ΔH – энтальпия растворения соли, Дж; $m_{соли}$ – масса соли, г.

Определите молярную концентрацию водного раствора неизвестной соли и интегральную теплоту ее растворения по подходящим значениям в табл. 1.3. Проведите сравнение экспериментально полученной интегральной теплоты растворения неизвестной соли со справочной величиной (табл. 1.3) и рассчитайте относительную погрешность определения теплоты растворения неизвестной соли.

Таблица 1.3

Интегральная теплота растворения ΔH_m солей в воде при 25 °С

№	C_m	LiCl, кДж/ моль	LiBr, кДж/ моль	NaCl, кДж/ моль	NaBr, кДж/ моль	NaI, кДж/ моль	KCl, кДж/ моль	KBr, кДж/ моль	KI, кДж/ моль
1	1/∞	-37,13	-49,02	3,89	-0,63	-7,57	17,23	20,04	20,50
2	0,01	-36,97	-48,91	4,06	-0,50	-7,41	17,39	20,17	20,67
3	0,02	-36,86	-48,87	4,10	-0,42	-7,36	17,44	20,25	20,71
4	0,05	-36,71	-48,74	4,18	-0,31	-7,24	17,51	20,29	20,73
5	0,1	-36,48	-48,62	4,25	-0,29	-7,20	17,55	20,33	20,71
6	0,2	-36,34	-48,39	4,27	-0,27	-7,15	17,57	20,29	20,67
7	0,3	-36,19	-48,28	4,25	-0,29	-7,24	17,55	20,25	20,59
8	0,4	-36,07	-48,20	4,16	-0,40	-7,32	17,50	20,15	20,42
9	0,5	-35,98	-48,12	4,10	-0,44	-7,41	17,43	20,04	20,29
10	1,0	-35,65	-47,74	3,79	-0,86	-7,82	17,28	19,54	19,73
11	2,0	-36,15	-47,11	3,18	-1,65	-8,62	16,72	18,68	18,62
12	3,0	-34,52	-46,53	2,66	-2,28	-9,37	16,17	17,99	17,66
13	4,0	-33,89	-46,02	2,26	-2,78	-10,04	15,75	17,36	16,82
14	5,0	-33,18	-45,50	1,99	-3,20	-10,54	–	16,82	16,09
15	6,0	-32,43	-44,85	1,88	-3,47	-10,92	–	–	15,47
16	7,0	-31,63	-44,22	–	-3,66	-11,13	–	–	14,92
17	8,0	-30,79	-43,51	–	-3,70	-11,25	–	–	14,46
18	9,0	-29,92	-42,80	–	-3,62	-11,25	–	–	–
19	10,0	-29,00	-41,97	–	–	-11,17	–	–	–
20	12,0	-27,03	-35,82	–	–	-10,71	–	–	–

Опыт 5. Определение энтальпии гидратации CuSO_4 *Задачи эксперимента*

1. Графически определить изменение температуры при растворении безводной соли CuSO_4 .
2. Определить теплоту растворения CuSO_4 .
3. Определить изменение температуры при растворении кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
4. Определить теплоту растворения $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
5. Рассчитать теплоту гидратации CuSO_4 .

Проведите эксперимент в соответствии с методикой:

1. Включите оборудование и установите необходимые настройки для опыта согласно указаниям по работе с УЛК «Кинетика» или «Неорганическая химия».

2. Взвесьте (с точностью до $\pm 0,1$ г) на весах стеклянный стакан объемом 100 мл и 2 г сухой соли CuSO_4 . Повторите пп. 4–8 опыта 1.

3. По графику определите изменение температуры при растворении безводной соли и рассчитайте теплоту растворения CuSO_4 .

4. Повторите пп. 1–9 опыта 2 для 2 г кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

5. Рассчитайте удельную теплоту гидратации CuSO_4 :

$$Q = m \cdot C_{\text{уд}} \cdot \Delta T = (m_{\text{ст}} \cdot C_{\text{уд. стекла}} + m_{\text{раствора}} \cdot C_{\text{уд. раст}})$$

или

$$Q = (m_{\text{раствора}} \cdot C_{\text{уд. раст}} + K) \cdot \Delta T.$$

где $C_{\text{уд. стекла}}$ – теплоемкость раствора (теплоемкости разбавленных растворов неорганических солей в воде практически одинаковы и незначительно отличаются от теплоемкости воды $C_{\text{уд. раст}} = 4,18$ Дж/(г·К)).

Определите удельную теплоту растворения:

$$q = Q / m_{\text{соли}},$$

где q – удельная теплота растворения, Дж/г; Q – теплота растворения соли, Дж; $m_{\text{соли}}$ – масса соли, г.

6. Рассчитайте энтальпию гидратации как разность энтальпий растворения безводной соли и кристаллогидрата:

$$\Delta H_{\text{гидр}} = \Delta H(\text{CuSO}_4) - \Delta H(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}).$$

Опыт 6. Определение содержания кристаллизационной воды в $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Вещества, в кристаллы которых входят молекулы воды, называются кристаллогидратами, а содержащаяся в них вода – кристаллизационной. Сульфат меди (II) с водой образует различные кристаллогидраты, например: $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Процесс образования гидратов протекает с выделением теплоты. Формы кристаллогидратов связаны между собой и с парами воды следующим образом:



Прочность связи между веществом и кристаллизационной водой в кристаллогидратах различна. Многие из них теряют кристаллизационную

воду уже при комнатной температуре. При хранении на воздухе кристаллогидрат сульфата меди в зависимости от давления водяных паров теряет воду и в системе устанавливается равновесие в соответствии с уравнениями 1, 2 или 3. С помощью калориметрических измерений, сравнивая табличные и экспериментальные значения теплоты растворения безводной соли и всех форм гидратов, возможно установить состав кристаллогидрата.

Задачи эксперимента

1. Установить изменение температуры при растворении безводной соли CuSO_4 .
2. Рассчитать теплоту растворения CuSO_4 .
3. Определить изменение температуры при растворении кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.
4. Вычислить теплоту растворения $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.
5. Рассчитать содержание кристаллизационной воды.

Проведите эксперимент в соответствии с методикой:

Повторите действия, указанные в пп. 1–5 опыта 5. После измерений и расчетов определите состав кристаллогидрата.

Зная теплоту растворения q для одного грамма соли и используя данные табл. 1.4, установите, какой тип равновесия имеет место в исследуемой соли. Например, если q находится в пределах между 217,88 и 71,23 Дж, то в системе присутствует равновесие (2) и в образце содержатся кристаллогидраты $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 1.4

Теплоты растворения безводной соли CuSO_4 и его кристаллогидратов

Вещество	CuSO_4	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Теплота растворения 1 г соли в 50 мл H_2O , Дж г^{-1}	389,67	217,88	71,23	-46,09

Требования к отчету

На основании полученных результатов сформируйте отчет. Он должен содержать название и цель работы, краткие теоретические сведения, порядок выполнения работы, таблицы с экспериментальными данными, графики изменения температуры во времени с графическим определением действительного изменения температуры, результаты расчетов, расчеты погрешности определяемых величин и выводы по проделанной работе.

Контрольные вопросы и задания

1. Какое количество теплоты называется теплотой растворения вещества? Чем отличается энтальпия растворения от теплоты растворения?
2. Как называются стадии, на которые можно разделить (теоретически) процесс растворения вещества в воде? Какие из них для солей являются экзотермическими, а какие эндотермическими процессами?
3. Что называют интегральной и дифференциальной теплотой растворения? В чем их различие?
4. Для чего необходимо перемешивание при проведении опыта?
5. Изобразите общий вид графика изменения температуры воды в калориметре, если в нем идет процесс экзотермического растворения. Каков вид графика для эндотермического процесса?
6. Почему изменение температуры в процессе растворения определяется с помощью графика, а не рассчитывается по изменению температур в процессе растворения?
7. Что называется постоянной калориметра, каков ее физический смысл? Опишите способы ее определения.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Теоретическое введение

В задачи химической кинетики входит исследование скоростей и механизмов протекания химических реакций. Результатом этих исследований является определение частных порядков по реагирующим веществам, установление вида кинетического уравнения и расчет энергии активации реакции.

Средняя скорость химической реакции определяется как изменение концентрации одного из реагирующих веществ или продукта реакции в единицу времени:

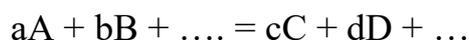
$$v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} \left(\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \right). \quad (2.1)$$

Поскольку изменение концентрации может быть и положительной величиной (для продуктов реакции), и отрицательной (для исходных веществ), а скорость реакции должна быть величиной положительной, то в выражении (2.1) ставят перед дробью знак «+» или «-».

Предел средней скорости при $\Delta t \rightarrow 0$ называется истинной скоростью химической реакции в определенный момент времени:

$$v_t = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta C}{\Delta t} \right) = \frac{dC}{dt}. \quad (2.2)$$

Для реакции, записанной в общем виде:



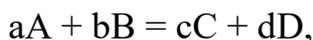
скорости изменения концентраций продуктов и реагентов связаны между собой выражением

$$-\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = \dots = \frac{1}{c} \frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dC_D}{dt} = \dots \quad (2.3)$$

Если реакция протекает последовательно в несколько стадий, то скорость всего процесса определяется скоростью самой медленной его стадии, так называемой лимитирующей. Совокупность всех стадий химической реакции называется механизмом реакции. По механизму реакции делятся на простые (элементарные), протекающие в одну стадию, и сложные – в несколько стадий.

Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ

Основным законом химической кинетики является закон действующих масс, согласно которому скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в некоторых степенях, определяемых экспериментально. Для уравнения реакции, записанного в общем виде:



математическое выражение закона действующих масс будет иметь следующий вид:

$$v = k \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta, \quad (2.4)$$

где k – константа скорости химической реакции; C_A , C_B – концентрации веществ А и В; α и β – частные порядки по веществам А и В соответственно.

Выражение (2.4) является **кинетическим уравнением** реакции, отражающим зависимость скорости химической реакции от концентраций реагирующих веществ. Совпадение частных порядков (α и β) в кинетическом уравнении со стехиометрическими коэффициентами перед соответствующими веществами в химическом уравнении реакции ($\alpha = a$, $\beta = b$), как правило, свидетельствует о том, что реакция является элементарной, а механизм её протекания – простой. В противном случае механизм реакции является сложным. Сумма частных порядков реакции представляет собой общий порядок реакции: $\alpha + \beta = n$. Существуют реакции нулевого ($n = 0$), первого ($n = 1$), второго ($n = 2$) и третьего порядка ($n = 3$).

Одним из способов определения частных порядков является графический, который позволяет по виду кинетической кривой, построенной в координатах $v - C$, определить значение частного порядка по веществу (рис. 2.1).

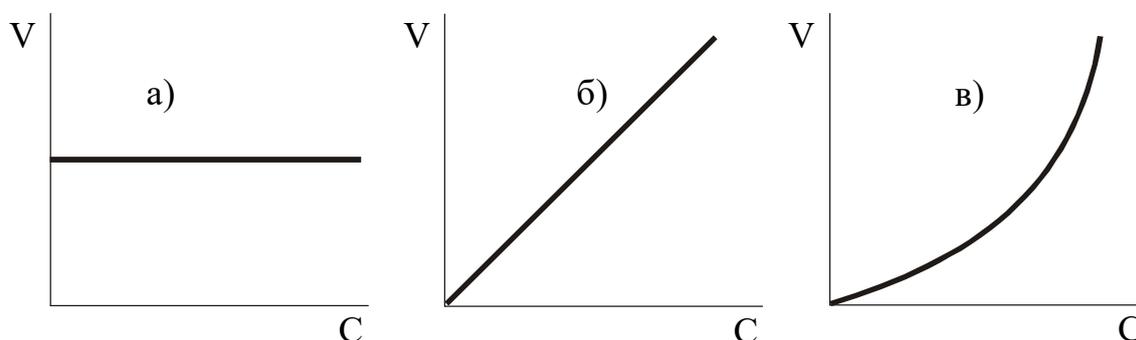


Рис. 2.1. Определение частных кинетических порядков:
а – реакция нулевого порядка; б – реакция первого порядка;
в – реакция второго порядка

Коэффициент пропорциональности k в кинетическом уравнении реакции (2.4) называется **константой скорости** – это скорость реакции при концентрациях всех реагентов, равных единице. Константа скорости не зависит от концентраций реагентов, но зависит от их природы, температуры и катализатора.

Зависимость скорости реакции от температуры

Голландский физико-химик Якоб Вант-Гофф во второй половине XIX века, исследуя зависимость скорости реакций от температуры, обнаружил, что для изученных им реакций при повышении температуры на 10° скорости возрастали в 2–4 раза. На этом основании было сформулировано так называемое «правило Вант-Гоффа»: при повышении температуры на каждые 10° скорость элементарной реакции возрастает в 2–4 раза.

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (2.5)$$

где γ – температурный коэффициент.

Эмпирическое правило имеет ограниченное применение, так как справедливо только для некоторых реакций и для узкого интервала температур. Кроме того, температурный коэффициент является функцией от температуры.

Более точно температурная зависимость скорости описывается уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot e^{-E_a/RT}, \quad (2.6)$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель; e – основание натурального логарифма; R – универсальная газовая постоянная; E_a – энергия активации.

Предэкспоненциальный множитель k_0 в уравнении Аррениуса учитывает частоту столкновений частиц и их ориентацию в пространстве. В результате беспорядочных столкновений молекул происходит увеличение их кинетической энергии по сравнению с потенциальной энергией. Очевидно, что реакция будет протекать только тогда, когда энергия соударяющихся молекул достаточна для разрыва химических связей. Для каждой системы существует свой порог энергии (E_a), начиная с которого энергия достаточна для протекания реакции.

Энергия активации – это избыточная энергия (по сравнению со средней её величиной), которая необходима молекулам для взаимодействия. Для большинства химических процессов значение энергии активации изменяется в пределах от 50 до 250 кДж/моль и лишь для реакций с участием радикалов или ионов она меньше 50 кДж/моль.

Экспоненциальный множитель $e^{-E_a/RT}$ характеризует долю результативных столкновений.

При наличии экспериментальных данных для двух температур энергию активации можно рассчитать теоретически:

$$\ln k_1 = \ln k_0 \cdot -\frac{E_a}{RT_1}; \quad \ln k_2 = \ln k_0 \cdot -\frac{E_a}{RT_2};$$

$$E_a = \frac{RT_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{2,3 \cdot RT_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{k_2}{k_1}. \quad (2.7)$$

Второй способ расчета энергии активации – графический – предполагает построение графика в координатах $\ln k - \frac{1}{T}$. Если уравнение Аррениуса (2.6) прологарифмировать:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}, \quad (2.8)$$

то график зависимости $\ln k$ от $\frac{1}{T}$ будет представлять собой прямую, тангенс угла наклона которой позволит определить энергию активации, а отрезок, отсекаемый прямой по оси ординат, – величину $\ln k_0$ (рис. 2.2).

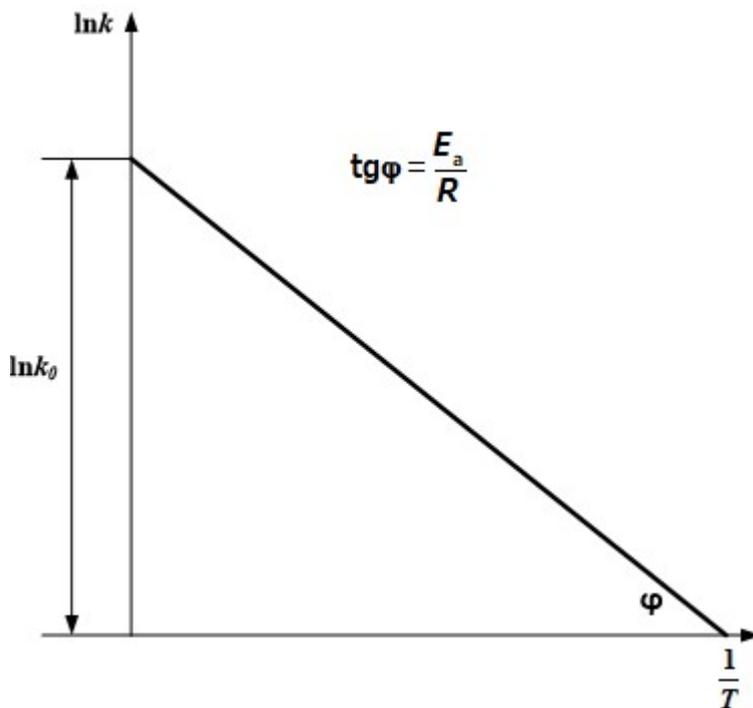


Рис. 2.2. График зависимости $\ln k - \frac{1}{T}$

Тангенс угла наклона рассчитывается как отношение катета противолежащего к катету прилежащему в единицах, отложенных на графике.

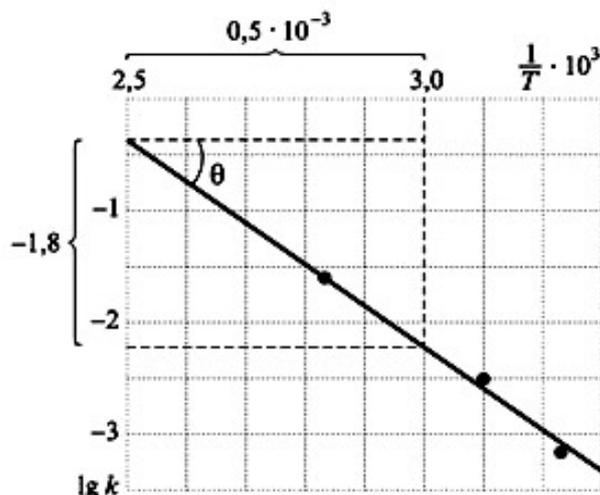


Рис. 2.3. Определение энергии активации реакции

Пример определения энергии активации реакции в координатах $\lg k$ от обратной температуры ($\frac{1}{T} \cdot 10^{-3}$) показан на рис. 2.3. Из рисунка видно, что $\operatorname{tg} \theta = -1,8 / (0,5 \cdot 10^{-3}) = -3,6 \cdot 10^3$.

Значение $E_a = R \cdot \operatorname{tg} \theta = -2,3 \cdot 8,31 \cdot (-3,6 \cdot 10^3) = 68904 \text{ Дж/моль} = 69 \text{ кДж/моль}$.

Экспериментальная часть

Цель работы: экспериментальное определение кинетических параметров химической реакции: частных и общего порядков реакции, энергии активации, константы скорости и температурного коэффициента реакции.

Исследуется реакция между тиосульфатом натрия и серной кислотой, которая описывается уравнением



Один из продуктов реакции (сера) образуется в виде очень мелких коллоидных частиц, взвешенных в воде. Когда количество серы возрастает, её частицы начинают соединяться между собой (коагулировать) и становятся заметными благодаря тому, что рассеивают свет.

Рассеяние света коллоидными частицами серы наблюдается в виде голубоватого либо желто-коричневого окрашивания раствора, в зависимости от направления светового потока, напоминающего слабое свечение. Это явление называется **опалесценцией**.

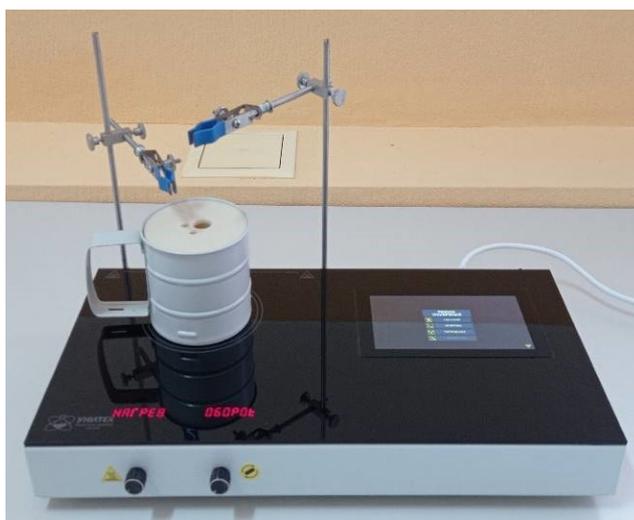
За скоростью химической реакции можно следить по изменению некоторых физических свойств реакционной смеси: оптической плотно-

сти, электропроводности, вязкости и т. п., которые зависят от концентрации реакционной смеси. В настоящей работе о скорости протекания химической реакции судят по изменению оптической плотности раствора с течением времени.

Исследования проводят с использованием учебно-лабораторного комплекса «Кинетика» (рис. 2.4, а) либо «Неорганическая химия» (рис. 2.4, б).



а



б

Рис. 2.4. Общий вид учебно-лабораторных комплексов, используемых в работе

Оборудование и реактивы

Оборудование: УЛК «Кинетика» либо «Неорганическая химия»; датчик «Фотоколориметр» на 660 нм, термодатчик, комплект штативов с лапками; пипетатор; 2 мерные пипетки на 5 мл; 5 пробирок на 12 мл; стакан для слива; фильтровальная бумага.

Реактивы: 0,5 н раствор тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), 0,2 н раствор серной кислоты (H_2SO_4), дистиллированная вода.

Описание и подготовка к работе учебно-лабораторного комплекса «Кинетика»

Модуль «Кинетика» (рис. 2.5) представляет собой платформу 1 с закрепленным на поверхности термостатом 2. В металлические разъёмы на верхней части платформы вставлены штативы 3 с прикрепленными лапками, предназначенными для закрепления датчиков и пробирки. На передней панели платформы имеется экран 4, на котором отражается вся информация о производимых действиях, а также кнопка

«Ввод» 5 и четыре треугольные стрелки (курсоры) 6, позволяющие переходить от одного действия к другому.

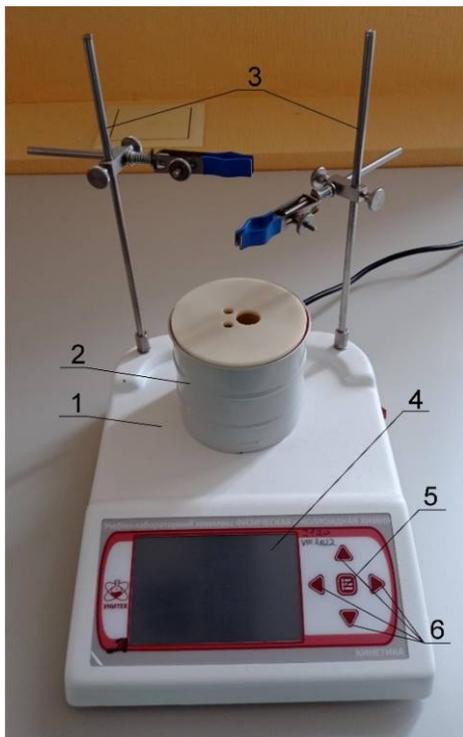
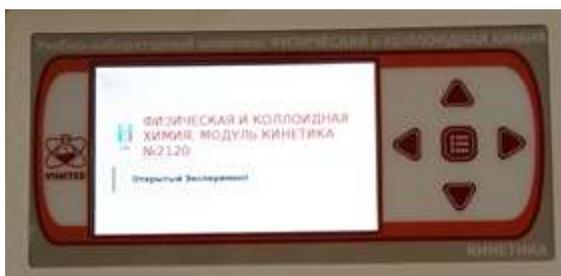
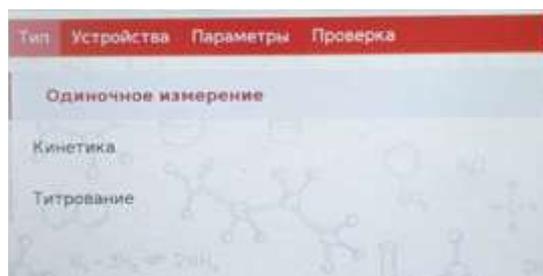


Рис. 2.5. Учебно-лабораторный комплекс «Кинетика»

Запуск работы установки начинается с нажатия на клавишный переключатель на правой боковой панели модуля. После загрузки программного обеспечения в течение 1–2 минут выберите «Открытый эксперимент» кнопкой «Ввод» (рис. 2.6, а). С помощью курсоров «▲» или «▼» и кнопки «Ввод» выберите тип эксперимента «Кинетика» (рис. 2.6, б). Выбор опции всегда подтверждайте нажатием кнопки «Ввод».



а



б

Рис. 2.6. Выбор типа эксперимента

С помощью курсоров «▲» или «▼» и кнопки «Ввод» перейдите в строке выбора в раздел «Устройства» (рис. 2.7). Поставьте метки рядом с опциями «Фотоколориметр», «Термодатчик» и «Термостат», тем самым указав устройства, с которыми вы будете работать.

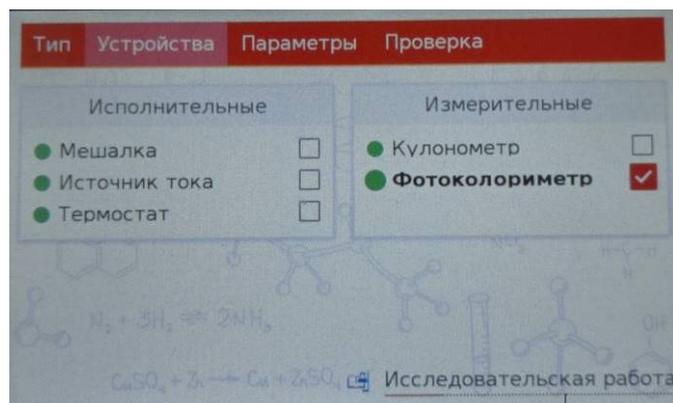
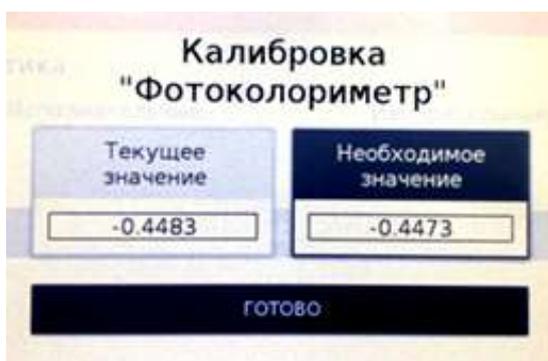


Рис. 2.7. Выбор устройств для эксперимента

После успешного входа в программу соответствие между измерительными каналами и датчиками устанавливается автоматически. Установка готова к работе.

Калибровка фотоколориметра

Перед началом работы установку необходимо откалибровать. Мерной пипеткой отмерьте 5 мл раствора тиосульфата натрия и налейте в пробирку для проведения эксперимента. Термостат закройте крышкой и в отверстие с большим диаметром вставьте пробирку примерно на 0,5...1,0 см выше дна. В пробирку опустите датчик оптической плотности (фотодатчик) на 660 нм, так, чтобы его фотоэлемент был погружен в раствор и не касался дна пробирки. Пробирку и датчик оптической плотности закрепите в лапках штатива.



а



б

Рис. 2.8. Калибровка колориметра

Выберите на экране опцию «Фотоколориметр», правым курсором «►» перейдите в раздел «Проверка», из строки «Начать эксперимент» (подсвечена зеленым) перейдите вверх в раздел «Измерительные», выберите фотоколориметр и нажмите кнопку «Ввод», откроется окно «Калибровка "Фотоколориметр"». Затем перейдите к калибровке прибора, для че-

го в строке «Необходимые значения» (рис. 2.8, а) выставите нулевое значение многократным нажатием курсора «▲» или «▼». Подтвердите установленное значение кнопкой «Ввод» и перейдите к надписи «Готово» зеленого цвета нажатием «◀» (рис. 2.8, б). Калибровка закончена.

Опыт 1. Изучение зависимости скорости реакции от концентрации тиосульфата натрия

В первой серии опытов переменной величиной является концентрация тиосульфата натрия, в то время как концентрация серной кислоты поддерживается постоянной. В этом случае скорость реакции зависит только от концентрации тиосульфата натрия, что дает возможность определить частный кинетический порядок по $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Проведите эксперимент, изменяя концентрацию тиосульфата натрия:

1. В пробирках с помощью мерной пипетки приготовьте серию растворов тиосульфата натрия согласно таблице экспериментальных данных опыта 1.

2. Поместите пробирку с раствором в термостат и закрепите ее в лапке правого штатива.

3. Опустите фотодатчик в пробирку и закрепите его в штативе слева (рис. 2.9)

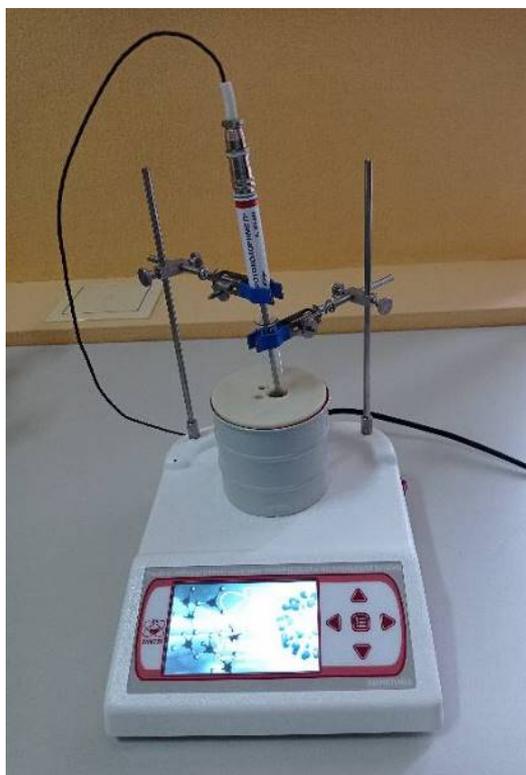


Рис. 2.9. Установка для изучения влияния концентрации вещества на скорость реакции

4. На экране прибора выберите опцию «Начать эксперимент» и задайте условия проведения эксперимента (рис. 2.10): число точек измерения 60, интервал измерения – 2 секунды (для этого используйте курсоры «►», «▲» и кнопку «Ввод»).

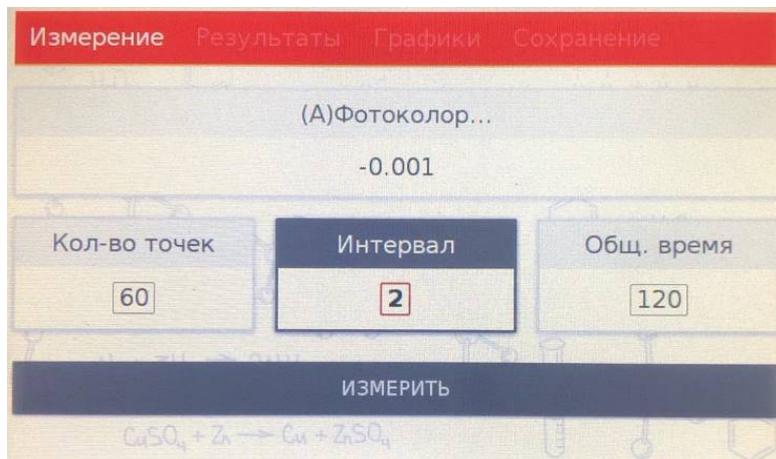


Рис. 2.10. Условия проведения эксперимента

5. В мерную пипетку наберите 0,5 мл разбавленного раствора серной кислоты и быстро вылейте в пробирку с тиосульфатом натрия. Нажмите кнопку «Ввод» и приступайте к измерению оптической плотности. Датчик фиксирует оптическую плотность, которая изменяется по мере накопления серы в зоне реакции (рис. 2.11). По истечении заданного времени и окончании эксперимента перейдите в раздел «Результаты».



Рис. 2.11. Образование серы при протекании реакции

При выполнении повторных измерений добавляйте раствор серной кислоты в пробирку только после того, как удалите предыдущие экспериментальные данные. Для этого после выбора опции «Измерить» в диалоговом окне «Удалить...», появляющемся на экране, нажмите «Да».

6. Выберите точку, соответствующую первому значительному скачку в значении оптической плотности (рис. 2.12). Рассчитайте время появления опалесценции ($3 \cdot 2 = 6$ секунд).

№ п/п	A,
1	0.038
x 2	0.073
x 3	0.112
x 4	0.112
x 5	0.114
x 6	0.134
x 7	0.174
x 8	0.254
x 9	0.378

Рис. 2.12. Выбор первого скачка значений оптической плотности

7. Запишите время появления серы в таблицу экспериментальных данных и рассчитайте скорость реакции (см. раздел «Обработка экспериментальных данных опытов 1 и 2»).

№ измерения	Объем $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, мл	Объем воды, мл	Объем H_2SO_4 , мл	Концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Время (τ), с	Скорость реакции (v), с^{-1}
1	3	2	0,5	1		
2	2,5	2,5	0,5	0,8		
3	2	3	0,5	0,6		
4	1,5	3,5	0,5	0,4		
5	1	4	0,5	0,2		

8. После проведения измерения фотодатчик промойте дистиллированной водой, протрите спиртом и снова ополосните дистиллированной водой. Осушите датчик фильтровальной бумагой.

9. Повторите эксперимент, изменяя концентрацию тиосульфата натрия, как это показано в таблице. Для того чтобы вернуться к началу эксперимента (рис. 2.6, б), нажмите курсор «◀» и подержите 2–3 секунды. Затем выполните действия, начиная с «Подготовки УЛК к работе». Обратите внимание на то, что перед проведением измерения фотодатчик должен показывать нулевое значение с допустимой точностью до $\pm 0,005$ нм, в противном случае необходимо провести повторную калибровку.

10. Получив пять экспериментальных значений скорости, постройте график зависимости скорости реакции от концентрации тиосульфата натрия (см. раздел «Обработка экспериментальных данных опытов 1 и 2»). Сделайте вывод о значении частного кинетического порядка по $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Опыт 2. Изучение зависимости скорости реакции от концентрации серной кислоты

Во второй серии опытов переменной величиной является концентрация серной кислоты, в то время как концентрация тиосульфата натрия поддерживается постоянной. В этом случае скорость реакции зависит только от концентрации серной кислоты, что дает возможность определить частный кинетический порядок по H_2SO_4 .

Проведите эксперимент, аналогично опыту 1, изменяя концентрацию серной кислоты. Данные запишите в таблицу.

№ измерения	Объем $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, мл	Объем воды, мл	Объем H_2SO_4 , мл	Концентрация H_2SO_4	Время (τ), с	Скорость реакции (ν), с^{-1}
1	1	4	1	1		
2	1	3,5	1,5	0,8		
3	1	3	2	0,6		
4	1	2,5	2,5	0,4		
5	1	2	3	0,2		

Постройте график зависимости скорости реакции от концентрации серной кислоты (см. раздел «Обработка экспериментальных данных опытов 1 и 2») и по его виду определите частный кинетический порядок по H_2SO_4 .

По результатам двух опытов рассчитайте общий порядок реакции. Напишите кинетическое уравнение реакции. Сделайте вывод о механизме реакции (простой, сложный). Ответ обоснуйте.

Обработка экспериментальных данных опытов 1 и 2

В таблицу Microsoft Excel введите значения концентрации и времени в два столбца, в третьем столбце рассчитайте скорость по формуле $\nu = 1/\tau$ (формулу введите в строку ввода функции), как показано на рис. 2.13.

Постройте график зависимости скорости от концентрации (рис. 2.14), выбрав точечную диаграмму с прямыми отрезками и маркерами.

Проведите линию тренда (рис. 2.15). Для этого выделите график, нажмите правую кнопку мыши и во всплывающем окне выберите опцию «Добавить линию тренда».

буфер обмена | шрифт

СУММ X ✓ fx =1/B2 строка ввода функции

	A	B	C	D
1	Концентрация, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Время, с	$v, \text{с}^{-1}$	
2		0,2	72	=1/B2
3		0,4	35	0,028571
4		0,6	30	0,033333
5		0,8	16	0,0625
6		1	5	0,2

Рис. 2.13. Ввод экспериментальных данных в таблицу Microsoft Excel

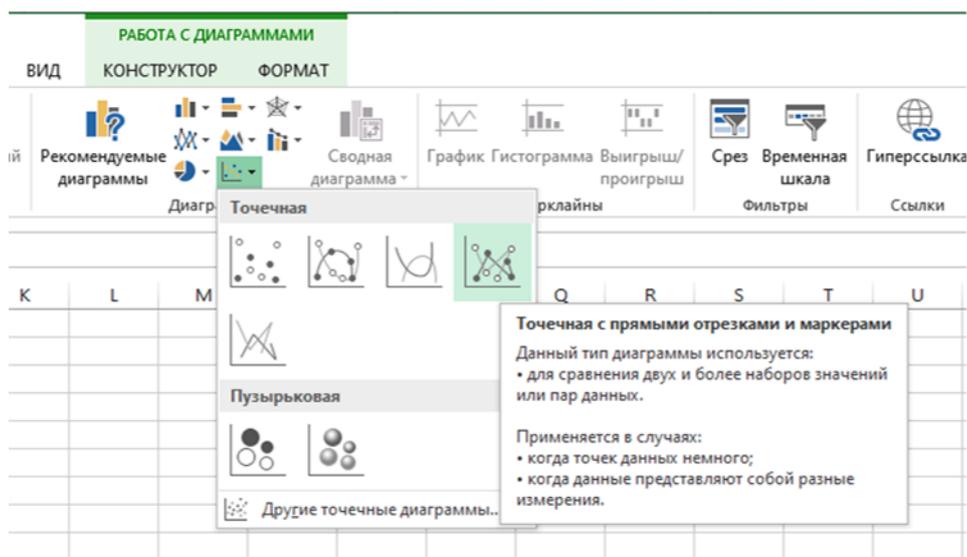


Рис. 2.14. Выбор точечной диаграммы

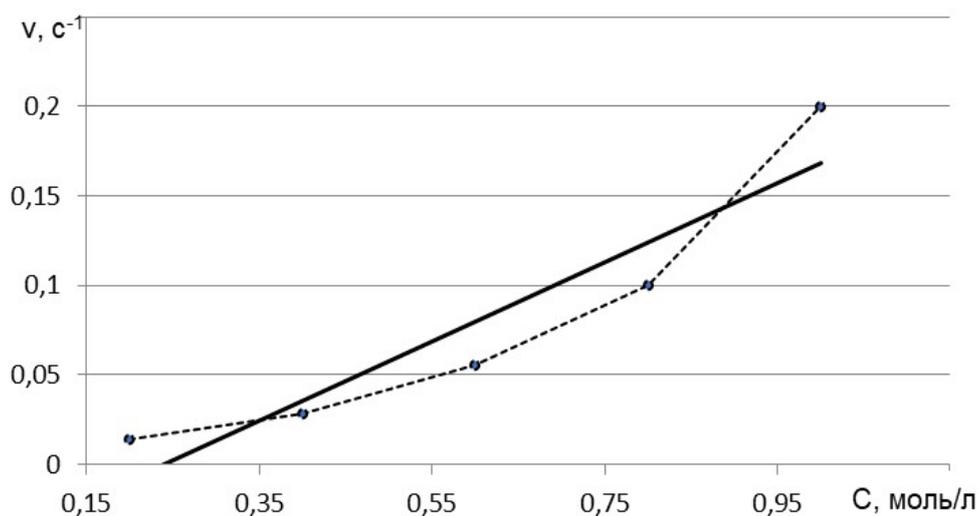


Рис. 2.15. Вид графика с линией тренда

По виду графика определите частный кинетический порядок по веществу.

Опыт 3. Изучение влияния температуры на скорость реакции

В третьем опыте изучается зависимость скорости исследуемой реакции от температуры, рассчитывается энергия активации и температурный коэффициент. Для этого проводится эксперимент, в котором измеряется скорость реакции при пяти разных температурах, но при неизменных концентрациях реагентов.

Проведите эксперимент, изменяя температуру реакции:

1. В термостат налейте 250 мл дистиллированной воды, охлажденной до 20 °С.

2. В пробирках на 12 мл с помощью мерной пипетки приготовьте серию растворов тиосульфата натрия согласно таблице экспериментальных данных опыта 3.

3. Пробирку с раствором опустите в термостат, фотодатчик – в пробирку и закрепите их в лапках правого штатива (рис. 2.16).



Рис. 2.16. Установка для изучения влияния температуры на скорость реакции

4. Опустите термодатчик в отверстие на крышке термостата и закрепите его в штативе слева.

5. Включите прибор, выберите тип эксперимента «Кинетика», затем в разделе «Устройства» поставьте метки напротив опций «Термостат», «Фотоколориметр» и «Термодатчик».

6. Откалибруйте прибор, как это было описано ранее.

7. На экране прибора задайте условия проведения эксперимента (рис. 2.10): число точек измерения – 60, интервал измерения – 2 секунды. Далее, используя курсор «▼», перейдите вниз на значок термодат-

чика и установите нужное значение температуры (в соответствии с таблицей экспериментальных данных).

8. В мерную пипетку наберите 0,5 мл разбавленного раствора серной кислоты и быстро вылейте в пробирку с тиосульфатом натрия. Выберите опцию «Измерить» и приступайте к измерению оптической плотности.

При выполнении повторных измерений добавляйте раствор серной кислоты в пробирку только после того, как удалите предыдущие экспериментальные данные. Для этого после выбора опции «Измерить» в диалоговом окне «Удалить...», появляющемся на экране, нажмите «Да».

9. По истечении заданного времени и окончании эксперимента перейдите в раздел «Результаты».

10. Выберите точку, соответствующую первому значительному скачку в значении оптической плотности. Рассчитайте время появления опалесценции и запишите результат в таблицу экспериментальных данных.

№ измерения	Объем, мл			$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$1/T$	Время (τ), с	$k = 1/\tau$	$\ln k$
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	H_2O	H_2SO_4						
1	1	4	0,5	20					
2	1	4	0,5	25					
3	1	4	0,5	30					
4	1	4	0,5	35					
5	1	4	0,5	40					

11. Повторите эксперимент четыре раза, поддерживая концентрации реагирующих веществ постоянными, но каждый раз изменяя температуру реакции, как это показано в таблице. Для изменения температуры перейдите вниз на значок термодатчика и установите нужное значение температуры (в соответствии с таблицей экспериментальных данных). Измерение начинайте только после того, как значение температуры термодатчика на экране будет соответствовать табличному.

Для того чтобы вернуться к началу эксперимента (рис. 2.6, б), нажмите курсор «◀» и подержите 2–3 секунды. Затем выполните действия, начиная с «Подготовки УЛК к работе». Обратите внимание на то, что перед проведением измерения фотодатчик должен показывать нулевое значение с допустимой точностью до $\pm 0,005$ нм, в противном случае необходимо провести повторную калибровку.

12. Получив пять экспериментальных значений времени при разных температурах, постройте график зависимости логарифма константы скорости химической реакции ($\ln k$) от обратной температуры ($1/T$) (см. раздел «Обработка экспериментальных данных опыта 3»). Расчеты проводите по фактическому значению температуры, которое высвечивается в строке термодатчика во время измерения.

13. Определите тангенс угла наклона прямой. Запишите его значение в отчет.

14. Рассчитайте энергию активации реакции по формуле

$$E_a = R \cdot \operatorname{tg} \varphi,$$

где $R = 8,31$ Дж/(моль·К).

15. Рассчитайте относительную погрешность графического определения энергии активации, сравнив полученное значение с табличным (35 кДж/моль).

$$\eta = \frac{E_a^{\text{табл}} - E_a^{\text{эксп}}}{E_a^{\text{табл}}} \cdot 100 \text{ \%}.$$

16. Рассчитайте три значения энергии активации при разных температурах по формуле

$$E_a = \frac{RT_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}.$$

Найдите среднее значение энергии активации.

17. Рассчитайте относительную погрешность расчета аналитическим способом. Сравните точность определения энергии активации двумя способами.

18. Рассчитайте температурный коэффициент по формуле

$$\nu_{t_2} = \nu_{t_1} \cdot \gamma^{10 \frac{T_2 - T_1}{T_1}}.$$

19. Сформулируйте общий вывод по работе.

Обработка экспериментальных данных опыта 3

1. В Microsoft Excel перенесите из таблицы экспериментальных данных опыта 3 значения температуры и времени, как показано на рис. 2.17–2.21, затем рассчитайте остальные значения, вводя формулы в строку функции. Обратите внимание, что в данном эксперименте молярная концентрация тиосульфата натрия равна 1 моль/л, и, согласно кинетическому уравнению скорости, $\ln k = \ln \nu$.

2	t, °C	T, K	1/T	Время, с	Скорость	lnv
3	20			96		
4	27			56		
5	34			48		
6	41			35		
7	48			22		

Рис. 2.17. Массив данных для построения графика зависимости в координатах $\ln k - 1/T$

СУММ						
	A	B	C	D	E	F
1						
2	t, °C	T, K	1/T	Время, с	Скорость	Inv
3	20	=273+A3		96		
4	27			56		
5	34			48		
6	41			35		
7	48			22		

Рис. 2.18. Перевод температуры из градусов Цельсия в Кельвины

СУММ						
	A	B	C	D	E	F
1						
2	t, °C	T, K	1/T	Время, с	Скорость	Inv
3	20	293	=1/B3	96		
4	27	300		56		
5	34	307		48		
6	41	314		35		
7	48	321		22		

Рис. 2.19. Расчет обратной температуры

СУММ						
	A	B	C	D	E	F
1						
2	t, °C	T, K	1/T	Время, с	Скорость	Inv
3	20	293	0,003	96	=1/D3	
4	27	300	0,003	56		
5	34	307	0,003	48		
6	41	314	0,003	35		
7	48	321	0,003	22		

Рис. 2.20. Расчет скорости

СУММ						
	A	B	C	D	E	F
1						
2	t, °C	T, K	1/T	Время, с	Скорость	Inv
3	20	293	0,003	96	0,0104167	=LN(E3)
4	27	300	0,003	56	0,0178571	
5	34	307	0,003	48	0,0208333	
6	41	314	0,003	35	0,0285714	
7	48	321	0,003	22	0,0454545	

Рис. 2.21. Расчет логарифма скорости

2. Из таблицы Microsoft Excel полученные значения (рис. 2.21) перенесите в таблицу экспериментальных данных (п. 10 опыта 3).

3. Постройте график зависимости $\ln k$ от $1/T$, для этого выберите точечную диаграмму с прямыми отрезками и маркерами.

4. Проведите линию тренда с указанием уравнения прямой (рис. 2.22). Значение перед «х» и есть тангенс угла наклона прямой.

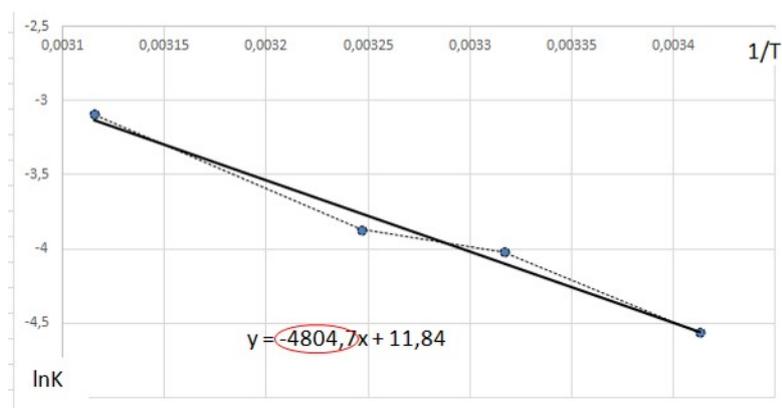


Рис. 2.22. Определение тангенса угла наклона прямой

5. Проведите расчеты в соответствии с пп. 15–19 опыта 3.

Описание и подготовка к работе учебно-лабораторного комплекса «Неорганическая химия»

Установка «Неорганическая химия» (рис. 2.23) представляет собой платформу 1, в отверстия задней части которой вставлены два штатива с прикрепленными лапками 2, предназначенными для закрепления датчиков и пробирки. В левой части платформы расположен термостат 3, в правой части – экран 4, на котором отражается вся информация о производимых действиях. На передней панели корпуса установки расположен регулятор мощности нагрева 5.

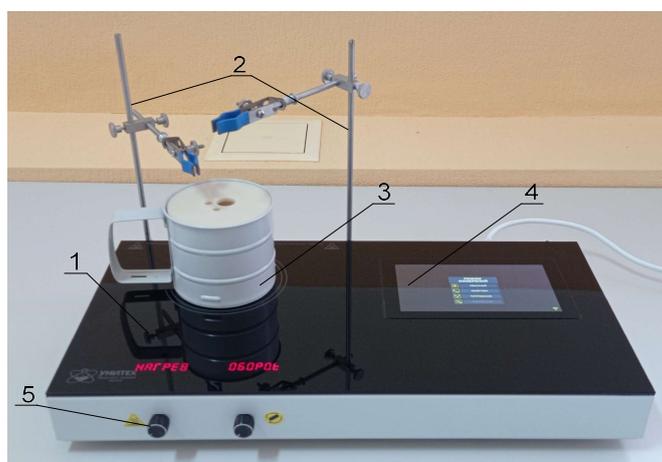


Рис. 2.23. Учебно-лабораторный комплекс «Неорганическая химия»

Запуск работы установки начинается с нажатия на клавишный переключатель на задней панели УЛК, при этом на экране появляется информация о возможных режимах измерения (рис. 2.24).

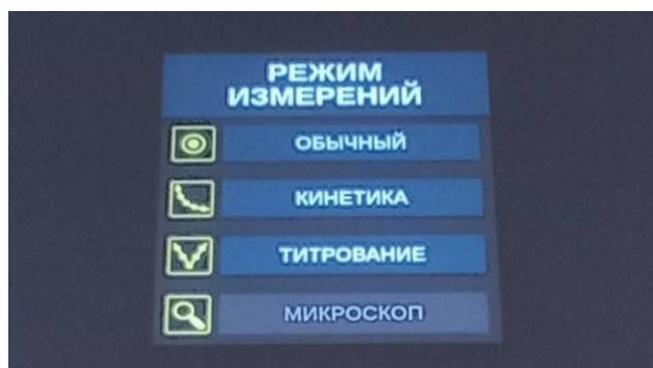


Рис. 2.24. Запуск установки

После появления информации выберите тип эксперимента «Кинетика».

Калибровка фотоколориметра

Перед началом работы установку необходимо откалибровать. Мерной пипеткой отмерьте 5 мл раствора тиосульфата натрия и налейте в пробирку для проведения эксперимента. Термостат закройте крышкой и в отверстие с большим диаметром вставьте пробирку примерно на 0,5...1,0 см выше дна. В пробирку опустите датчик оптической плотности (фотодатчик) на 660 нм, так, чтобы его фотоэлемент был погружен в раствор и не касался дна пробирки. Пробирку и датчик оптической плотности закрепите в лапках штатива.

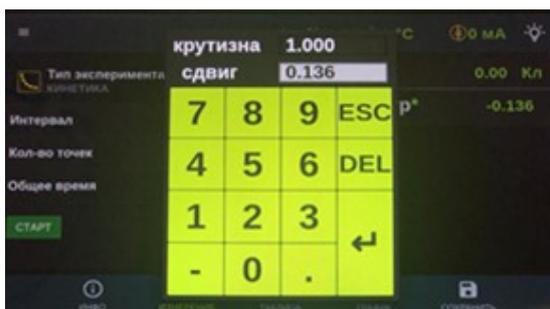
Установка готова к калибровке.

1. На экране выберите опцию «Фотоколориметр». Откроется всплывающее окно с цифровой клавиатурой. В строке «крутизна» автоматически выставлено значение «1,000». В поле «сдвиг» установите нулевое значение, для этого кнопкой «Del» удалите текущее значение и введите «0», затем нажмите «↵».

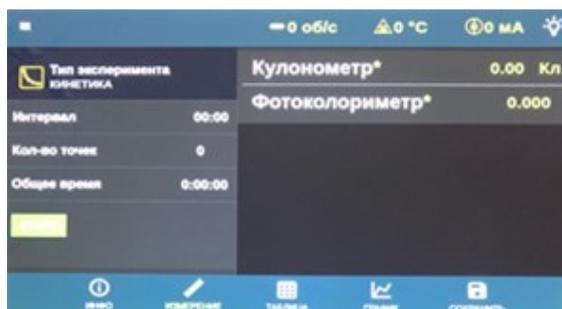
2. Зафиксируйте в отчете текущее показание датчика в строке «Фотоколориметр» (например, датчик отображает значение сдвига, равное $-0,136$) (рис. 2.25, а).

3. Снова нажмите на строку «Фотоколориметр» и введите в поле «Сдвиг» зафиксированное значение датчика с обратным знаком (сдвиг $b = 0,136$), подтвердите значение нажатием «↵». В строке «Фотоколориметр» появится нулевое значение (рис. 2.25, б). Калибровка закончена.

4. По окончании калибровки открепите пробирку от лапки штатива и вылейте из нее раствор тиосульфата натрия.



а



б

Рис. 2.25. Калибровка фотоколориметра

Опыт 1. Изучение зависимости скорости реакции от концентрации тиосульфата натрия

В первой серии опытов переменной величиной является концентрация тиосульфата натрия, в то время как концентрация серной кислоты поддерживается постоянной. В этом случае скорость реакции зависит только от концентрации тиосульфата натрия, что дает возможность определить частный кинетический порядок по $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Проведите эксперимент, изменяя концентрацию тиосульфата натрия.

1. В пробирках с помощью мерной пипетки приготовьте серию растворов тиосульфата натрия согласно таблице экспериментальных данных опыта 1.
2. В термостат поместите пробирку с раствором и закрепите ее в лапке правого штатива.
3. Опустите фотодатчик в пробирку и закрепите его в штативе слева (рис. 2.26).

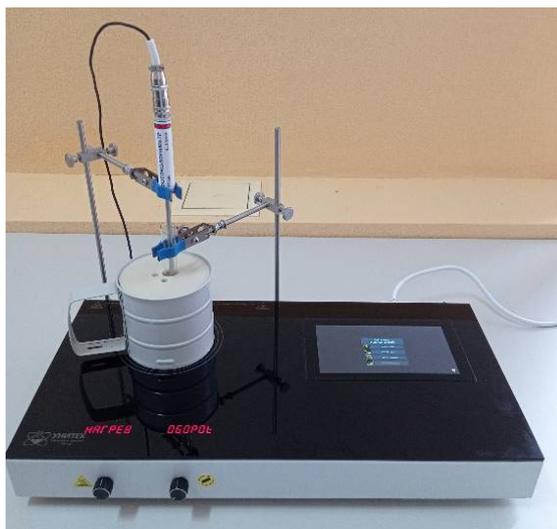


Рис. 2.26. Установка для изучения влияния концентрации вещества на скорость реакции

4. Задайте условия проведения эксперимента (рис. 2.27): число точек измерения – 60, интервал измерения – 2 секунды. Для этого коснитесь нужной строки и во всплывающем окне укажите необходимое значение.

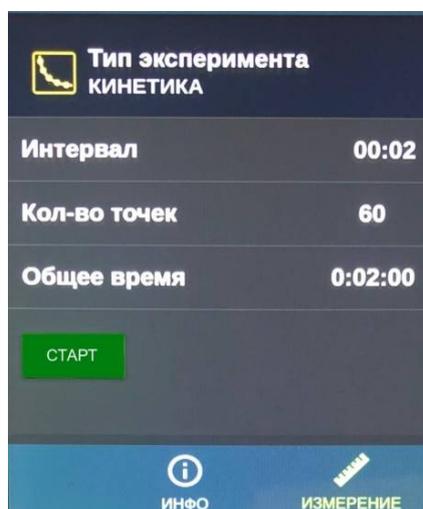


Рис. 2.27. Условия проведения эксперимента

5. В мерную пипетку наберите 0,5 мл разбавленного раствора серной кислоты и быстро вылейте его в пробирку с тиосульфатом натрия. Нажмите кнопку «Старт» и приступайте к измерению оптической плотности. Датчик фиксирует оптическую плотность, которая изменяется по мере накопления серы в зоне реакции. По истечении заданного времени и окончании эксперимента перейдите в раздел «Таблица», расположенный в нижней части экрана.

6. Из значений таблицы выберите точку, соответствующую первому значительному скачку в значении оптической плотности (рис. 2.28).

40	0:01:18	21.62	0.03	0.063
41	0:01:20	21.70	0.03	0.075
42	0:01:22	21.54	0.03	0.088
43	0:01:24	21.68	0.03	0.102
44	0:01:26	21.60	0.03	0.118
45	0:01:28	21.75	0.03	0.118
46	0:01:30	21.64	0.03	0.135
47	0:01:32	21.72	0.03	0.153

Рис. 2.28. Выбор первого скачка значений оптической плотности

7. Запишите время появления серы в таблицу экспериментальных данных и рассчитайте скорость реакции (см. раздел «Обработка экспериментальных данных опытов 1 и 2»).

№ измерения	Объем Na ₂ S ₂ O ₃ , мл	Объем воды, мл	Объем H ₂ SO ₄ , мл	Концентрация Na ₂ S ₂ O ₃	Время (τ), с	Скорость реакции (v), с ⁻¹
1	3	2	0,5	1		
2	2,5	2,5	0,5	0,8		
3	2	3	0,5	0,6		
4	1,5	3,5	0,5	0,4		
5	1	4	0,5	0,2		

8. После проведения измерения фотодатчик промойте дистиллированной водой, протрите спиртом и снова ополосните дистиллированной водой. Осушите датчик фильтровальной бумагой.

9. Повторите эксперимент с растворами тиосульфата натрия другой концентрации. Обратите внимание на то, что перед проведением эксперимента датчик должен показывать нулевое значение с допустимой точностью до $\pm 0,005$ нм, в противном случае необходимо провести повторную калибровку. Для возврата к старту эксперимента (рис. 2.27) перейдите на вкладку «Измерение».

10. Получив пять экспериментальных значений скорости, постройте график зависимости скорости реакции от концентрации тиосульфата натрия (см. раздел «Обработка экспериментальных данных опытов 1 и 2»). Сделайте вывод о значении частного кинетического порядка по Na₂S₂O₃.

Опыт 2. Изучение зависимости скорости реакции от концентрации серной кислоты

Во второй серии опытов переменной величиной является концентрация серной кислоты, в то время как концентрация тиосульфата натрия поддерживается постоянной. Таким образом выявляется зависимость скорости реакции от концентрации серной кислоты и устанавливается частный порядок по H₂SO₄.

1. Проведите эксперимент, аналогично опыту 1, изменяя концентрацию серной кислоты. Данные запишите в таблицу.

№ измерения	Объем Na ₂ S ₂ O ₃ , мл	Объем воды, мл	Объем H ₂ SO ₄ , мл	Концентрация H ₂ SO ₄	Время (τ), с	Скорость реакции (v), с ⁻¹
1	1	4	1	0,2		
2	1	3,5	1,5	0,4		
3	1	3	2	0,6		
4	1	2,5	2,5	0,8		
5	1	2	3	1		

2. Постройте график зависимости скорости реакции от концентрации серной кислоты (см. раздел «Обработка экспериментальных данных опытов 1 и 2») и по его виду определите частный кинетический порядок по H_2SO_4 .

3. По результатам двух опытов рассчитайте общий порядок реакции. Напишите кинетическое уравнение реакции. Сделайте вывод о механизме реакции (простой, сложный). Ответ обоснуйте.

Опыт 3. Изучение влияния температуры на скорость реакции

В третьем опыте изучается зависимость скорости исследуемой реакции от температуры, рассчитывается энергия активации и температурный коэффициент. Для этого проводится эксперимент, в котором измеряется скорость реакции при пяти разных температурах, но при неизменных концентрациях реагентов.

1. В термостат налейте 290 мл охлажденной до $20\text{ }^\circ\text{C}$ дистиллированной воды.

2. В пробирках на 12 мл с помощью мерной пипетки приготовьте серию растворов тиосульфата натрия согласно таблице экспериментальных данных опыта 3.

3. Пробирку с раствором поместите в термостат, фотодатчик опустите в пробирку и закрепите их в лапках правого штатива (рис. 2.29).

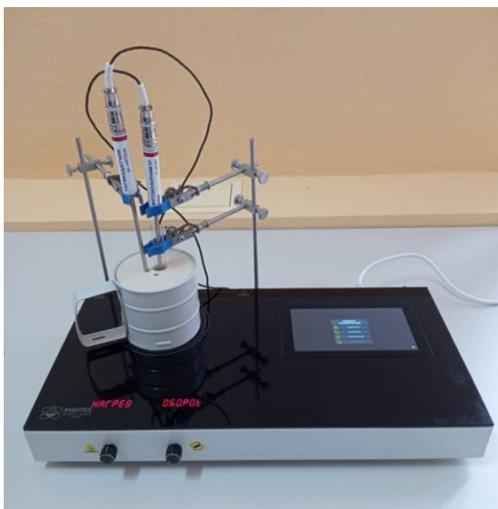


Рис. 2.29. Установка для изучения зависимости скорости реакции от температуры

4. Опустите термодатчик в отверстие на крышке термостата и закрепите его в штативе слева.

5. Включите прибор, выберите тип эксперимента «Кинетика».

6. Откалибруйте прибор, как это было описано ранее.

7. На экране прибора задайте условия проведения эксперимента (рис. 2.30): число точек измерения – 60, интервал измерения – 2 секунды.

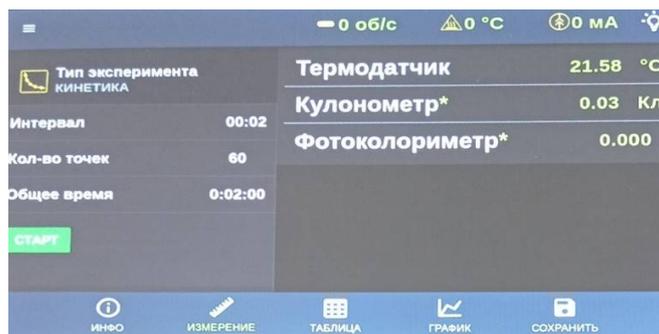


Рис. 2.30. Выбор опций для эксперимента

8. В мерную пипетку наберите 0,5 мл разбавленного раствора серной кислоты и быстро вылейте раствор в пробирку с тиосульфатом натрия. Нажмите «Старт» и приступайте к измерению оптической плотности.

9. По истечении заданного времени и окончании эксперимента перейдите в раздел «Таблица».

10. Выберите точку, соответствующую первому значительному скачку в значении оптической плотности. Значение времени появления опалесценции запишите в таблицу экспериментальных данных.

№ измерения	Объем, мл			t , °C	T , K	$1/T$	Время, с	$k = 1/\tau$	$\ln k$
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	H_2O	H_2SO_4						
1	1	4	0,5	20					
2	1	4	0,5	25					
3	1	4	0,5	30					
4	1	4	0,5	35					
5	1	4	0,5	40					

11. Повторите эксперимент четыре раза, поддерживая концентрации реагирующих веществ постоянными, но каждый раз изменяя температуру реакции, как это показано в таблице.

12. Для изменения температуры в термостате вращением ручки регулятора нагрева 5 задайте шаг повышения температуры 5 °C. Затем в верхней панели экрана нажмите на иконку нагрева и введите необходимое значение температуры. Измерение выполняйте только после того, как значение температуры в строке термодатчика будет соответствовать заданной величине.

Внимание! По окончании выполнения эксперимента регулятор мощности нагрева поверните в крайнее левое положение до появления на платформе прибора надписи «Нагрев» (рис. 2.29).

13. Получив пять экспериментальных значений времени при различных значениях температуры, постройте график зависимости логарифма константы скорости химической реакции ($\ln k$) от обратной температуры ($1/T$) (см. раздел «Обработка экспериментальных данных

опыта 3»). Расчеты проводите по фактическому значению температуры, которое высвечивается в строке термодатчика во время измерения.

14. Определите тангенс угла наклона прямой. Запишите его значение в отчет.

15. Рассчитайте энергию активации реакции по формуле

$$E_a = R \cdot \operatorname{tg} \varphi,$$

где $R = 8,31$ Дж/(моль·К).

16. Рассчитайте относительную погрешность графического определения энергии активации, сравнив полученное значение с табличным (35 кДж/моль):

$$\eta = \frac{E_a^{\text{табл}} - E_a^{\text{эксп}}}{E_a^{\text{табл}}} \cdot 100 \text{ \%}.$$

17. Рассчитайте три значения энергии активации при разных температурах по формуле

$$E_a = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}.$$

Найдите среднее значение энергии активации.

18. Рассчитайте относительную погрешность расчета аналитическим способом. Сравните точность определения энергии активации двумя способами.

19. Рассчитайте температурный коэффициент по формуле

$$\nu_{t_2} = \nu_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}.$$

20. Сформулируйте общий вывод по работе.

Контрольные вопросы и задания

1. Математическим выражением какого закона является кинетическое уравнение реакции? Сформулируйте закон, напишите кинетическое уравнение простой реакции: $2A_{(г)} + B_{(г)} = C_{(г)}$.

2. Напишите уравнение Аррениуса в экспоненциальной и логарифмической форме. Каков физический смысл предэкспоненциального множителя и энергии активации реакции?

3. Какие условия и почему необходимо соблюдать при измерении оптической плотности?

4. Рассчитайте константу скорости исследуемой в опытах реакции, используя полученные экспериментальные данные.

5. Как изменится скорость данной реакции при увеличении: а) концентрации тиосульфата натрия в 5 раз; б) концентрации серной кислоты в 5 раз; в) объема реакционного сосуда в 5 раз?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3 ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Теоретическое введение

Работа химических источников тока (ХИТ) основана на преобразовании химической энергии окислительно-восстановительной реакции в электрическую.

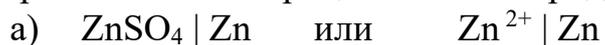
При работе источников тока протекают достаточно сложные, многостадийные процессы, для реализации которых необходимы: два электрода в контакте с электролитом (**электрохимическая система**); пространственно разделенные окислительные и восстановительные процессы, а также наличие замкнутой внутренней и внешней цепи.

Основными понятиями электрохимической системы являются: электрод, гальванический элемент, электродный потенциал и электродвижущая сила.

Электродом (полуэлементом) называется электрохимическая система, состоящая из двух контактирующих проводящих фаз. Одна является металлом (проводником 1-го рода), полупроводником или ионной мембраной, а другая – раствором или расплавом электролита (проводником 2-го рода).

Условная запись полуэлемента с помощью химических и математических символов производится следующим образом: граница раздела двух контактирующих фаз изображается вертикальной чертой; слева указываются вещества, входящие в состав жидкой фазы (фаза с ионной проводимостью – электролит); вещества, представляющие твердую фазу (фаза с электронной проводимостью – электрод), указываются справа от вертикальной черты.

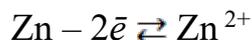
Приведем в качестве примера условную запись следующих электродов: цинка в растворе сульфата цинка (а) и цинковой проволоки, помещенной в раствор серной кислоты (б). Вместо молекулярных формул химических соединений допускается указывать ионы, образующиеся в результате диссоциации и принимающие непосредственное участие в электрохимическом процессе на электроде:



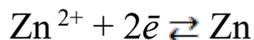
Электродным процессом (электродной полуреакцией или электродной реакцией) называется электрохимический окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электроде.

Различают **обратимые** (а) и **необратимые электроды** (б).

Так, цинковый электрод может служить примером обратимого электрода. На нем протекает процесс окисления при прохождении тока в заданном направлении:



Если направление электрического поля изменить, имеет место обратный процесс – восстановление ионов цинка:



В целом окислительно-восстановительный процесс, протекающий на цинковом электроде, можно представить следующим уравнением:



Слева записываются вещества в окисленной форме и электроны, а справа от знака « \rightleftharpoons » – вещества в восстановленной форме. Знак обратимости подчеркивает обратимый характер процесса, протекающего на электроде.

На обратимом электроде окислительно-восстановительный процесс может быть представлен с помощью уравнения:

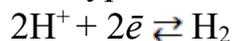


где Ox – окисленная форма, а Red – восстановленная форма элемента.

В случае необратимого электрода (б) окислительный процесс происходит так же, как и на обратимом цинковом электроде:



но при изменении направления электрического тока наблюдается выделение газообразного водорода по уравнению



Таким образом, на необратимом электроде протекают различные по химической природе электродные процессы при изменении направления тока. На необратимых электродах могут протекать химические процессы даже в отсутствие электрического тока.

Гальваническим элементом называют электрохимическую систему, которая вырабатывает электрическую энергию в результате самопроизвольно протекающих окислительно-восстановительных реакций. Электрохимическая система, составленная из обратимых электродов, представляет собой обратимый гальванический элемент.

Гальванический элемент состоит из двух полуэлементов, которые погружены в растворы своих солей (рис. 3.1, а и б). Контакт двух жидких фаз может осуществляться как с помощью пористой керамической или стеклянной перегородки (рис. 3.1, а), так и посредством электролитического ключа (солевого мостика) (рис. 3.1, б), который представляет собой перевернутую U-образную стеклянную трубку, заполненную концентрированным раствором электролита.

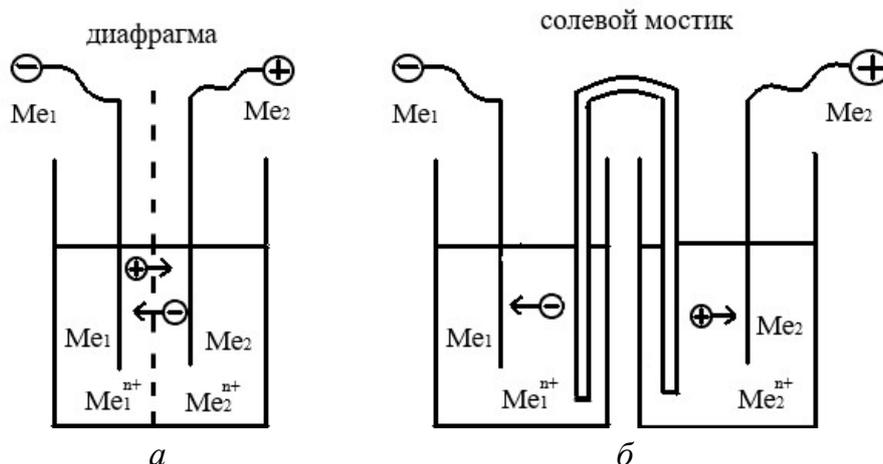
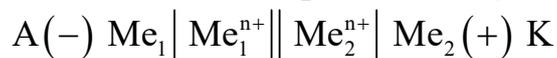


Рис. 3.1. Схемы электрохимических цепей:
а – с диафрагмой; б – с солевым мостиком

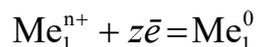
Для записи условной схемы гальванического элемента необходимо использовать **электрохимическую схему**. Слева указывают металл, электродный потенциал которого имеет более низкое значение, затем – раствор электролита, в который он помещен. Справа записывают другой раствор электролита и металл с более высоким значением электродного потенциала. Вертикальными сплошными линиями отделяют между собой две контактирующие металлические или металлическую и жидкую фазы, а вертикальной штриховой линией изображают контакт двух растворов. Например, электрохимическая схема (рис. 3.1, а) будет записана так:



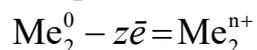
где Me_1^{n+} и Me_2^{n+} – растворы электролитов; Me_1 и Me_2 – металлические фазы. Граница раздела между разными фазами обозначается вертикальной линией (|), а солевой мостик, соединяющий растворы, – двойной вертикальной линией (||).

Левый электрод – Me_1 (рис. 3.1) – является отрицательным полюсом электрохимической цепи, а правый электрод – Me_2 – положительным полюсом.

На электроде с более положительным значением стандартного электродного потенциала протекает реакция восстановления (присоединение электронов):



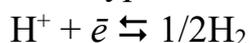
а на электроде с более отрицательным значением стандартного электродного потенциала протекает реакция окисления (отдача электронов):



где n^+ – заряды ионов.

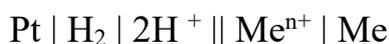
При присоединении вольтметра к концам такой цепи обнаруживается разность потенциалов, которую называют **электродвижущей силой (ЭДС) гальванического элемента**.

Поскольку экспериментально определить разность электрических потенциалов между двумя разными фазами невозможно, для ее оценки используют систему относительных электродных потенциалов. В этой системе потенциал электрода определяется по отношению к стандартному электроду, потенциал которого условно принимается равным нулю. В качестве такого «нулевого» электрода Вальтер Нернст предложил использовать **стандартный водородный электрод** – это платиновый электрод, помещенный в раствор серной кислоты с концентрацией ионов H^+ , равной 1 моль/л. Через раствор пропускается газообразный водород под давлением 1 атм. Реакция, протекающая на водородном электроде, записывается согласно уравнению:



Потенциал такого электрода принимается равным нулю при любой температуре.

Согласно конвенции Международного союза по чистой и прикладной химии (IUPAC, 1953 г.), под **стандартным электродным потенциалом (E°)** понимают ЭДС цепи, составленной из стандартного водородного электрода (слева) и исследуемого электрода $Me^{n+} | Me$ (справа) в стандартных условиях:



Знак потенциала исследуемого электрода совпадает со знаком ЭДС приведенной цепи. Значения стандартных электродных потенциалов являются справочными величинами.

Рассмотрим принцип действия гальванического элемента Даниэля–Якоби (рис. 3.2).

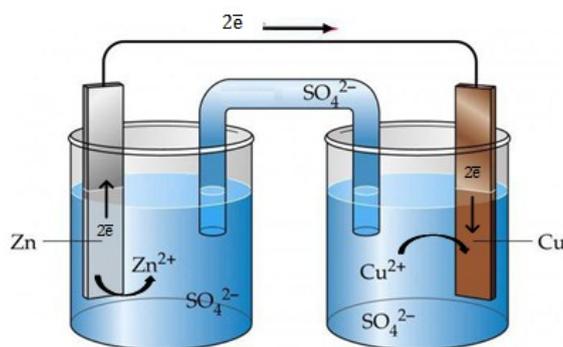


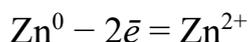
Рис. 3.2. Схема медно-цинкового гальванического элемента

Представленный элемент состоит из цинковой пластины, погруженной в раствор сульфата цинка (цинковый электрод) и медной пластины,

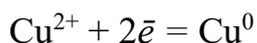
погруженной в раствор сульфата меди (медный электрод). Электроды соединены металлическим проводником. Электродный потенциал цинка составляет $(-0,76)$ В, а электродный потенциал меди – $(+0,34)$ В, следовательно, цинковый электрод будет анодом, а медный электрод – катодом. Электрохимическую схему записывают следующим образом:



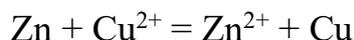
Электрический контакт между растворами электролитов осуществляется с помощью электролитического (солевого) «мостика», который изготавливается из трубки, заполненной раствором электролита (рис. 3.2). При погружении цинкового электрода в раствор сульфата цинка на аноде протекает процесс окисления:



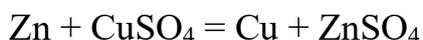
Цинк под действием полярных молекул воды гидратируется и в форме катионов, отдавая электроны, переходит в раствор. Высвобождающиеся при этом электроны движутся по внешней цепи к медному электроду, где соединяются с ионами меди, находящимися в растворе. Происходит процесс восстановления ионов меди:



Уравнение токообразующей реакции в ионном виде:



В молекулярном виде:



Таким образом, при работе гальванического элемента за счет протекания электрохимических реакций на электродах по внешней цепи вырабатывается электрическая энергия.

Количественные характеристики гальванического элемента

Гальванический элемент характеризуется электродвижущей силой (ЭДС), напряжением, емкостью, энергией, которую он может отдать во внешнюю цепь, и сохраняемостью.

Емкость элемента – это количество электричества, которое источник тока отдает при разряде. Она определяется массой запасенных в элементе реагентов и степенью их превращения.

Напряжение элемента – это предельное значение разности электродных потенциалов при силе тока, стремящейся к нулю.

Энергия элемента – это произведение его емкости и напряжения. Она возрастает с увеличением количества вещества реагентов в элементе.

Сохраняемость элемента – это срок хранения элемента, в течение которого его характеристики остаются неизменными в заданных пределах.

Стандартная ЭДС электрохимической цепи (ΔE^0) – это разность стандартных электродных потенциалов, измеренных относительно водородного электрода:

$$\Delta E^0 = E_{\text{Ox}}^0 - E_{\text{Red}}^0, \quad (3.1)$$

где $E_{\text{Ox}}^0, E_{\text{Red}}^0$ – стандартные электродные потенциалы окислителя и восстановителя.

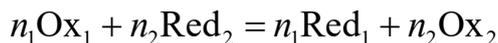
ЭДС электрохимической цепи (ΔE) – это разность электродных потенциалов, измеренная при нестандартных условиях:

$$\Delta E = E_{\text{Ox}} - E_{\text{Red}}, \quad (3.2)$$

где $E_{\text{Ox}}, E_{\text{Red}}$ – электродные потенциалы окислителя и восстановителя.

Расчет электродных потенциалов

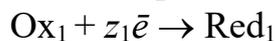
Окислительно-восстановительную реакцию, сопровождающуюся передачей электронов от восстановителя к окислителю, можно записать в виде



где Red – восстановленная форма; Ox – окисленная форма; n_1 и n_2 – стехиометрические коэффициенты. В электрохимической цепи эта реакция разбивается на две полуреакции, которые разделены в пространстве:



– окисление на отрицательном электроде (аноде);



– восстановление на положительном электроде (катоде).

Стехиометрические коэффициенты n_1 и n_2 реакции соответствуют условию

$$n_1 \cdot z_1 = n_2 \cdot z_2 = z,$$

где z – число электронов, проходящих через электрохимическую цепь при однократном протекании реакции.

Электродный потенциал (E_{Ox} или E_{Red} для электродов первого рода) при нестандартных условиях рассчитывают по уравнению Нернста:

$$E_i = E_i^0 + \frac{R \cdot T}{z_i \cdot F} \cdot \ln [\text{Me}^{n+}], \quad (3.3)$$

где E_i^0 – стандартный электродный потенциал (окислителя / восстановителя), В; z_i – число (принятых / отданных) электронов; T – температура, К; R – молярная газовая постоянная, которая составляет 8,314 Дж/(моль·К); F – постоянная Фарадея, которая равна 96 500 Кл/моль; $[\text{Me}^{n+}]$ – молярная равновесная концентрация ионов металла в растворе электролита, моль/л.

Взаимосвязь ЭДС электрохимической цепи и энергии Гиббса

ЭДС электрохимической цепи, работающей в обратимых условиях (при постоянных T и P), пропорциональна максимальной полезной работе (W_{\max}), совершаемой цепью:

$$W_{\max} = -\Delta G_{P,T} = z \cdot F \cdot \Delta E, \quad (3.4)$$

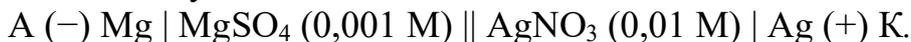
где F – постоянная Фарадея; z – число электронов, участвующих в суммарной электрохимической реакции; ΔG – изменение энергии Гиббса в процессе протекания химической реакции в гальваническом элементе.

Это уравнение отражает связь между электрическими параметрами гальванического элемента, которые можно определить экспериментально, и термодинамическими величинами.

Пример 1. Вычислите ЭДС магний-серебряного гальванического элемента, работающего при температуре 15°C . Концентрация раствора сульфата магния составляет $0,001\text{ M}$, а нитрата серебра – $0,01\text{ M}$.

Стандартный электродный потенциал магния равен $-2,37\text{ В}$, а серебра – $+0,80\text{ В}$ соответственно. Потенциал магниевых электрода имеет более отрицательное значение, поэтому магний будет являться анодом, а серебро – катодом.

Запишем схему гальванического элемента:



Так как условия отличаются от стандартных, вначале необходимо вычислить электродные потенциалы катода и анода по формуле (3.3):

$$\begin{aligned} E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \lg[\text{Me}^{n+}] = \\ &= 0,8 + \frac{2,3 \cdot 8,314 \cdot 288}{1 \cdot 96500} \cdot \lg(0,01) = 0,69 \text{ В}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} &= E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 + \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \lg[\text{Me}^{n+}], \\ E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} &= -2,37 + \frac{2,3 \cdot 8,314 \cdot 288}{2 \cdot 96500} \cdot \lg(0,001) = -2,46 \text{ В}. \end{aligned}$$

Расчет ЭДС ведем по формуле (3.2):

$$\Delta E = E_{\text{Ox}} - E_{\text{Red}} = E_{\text{K}} - E_{\text{A}} = 0,69 - (-2,46) = 3,15 \text{ В}.$$

Экспериментальная часть

Цель работы: изучение процессов, протекающих при работе гальванического элемента, и определение электродвижущей силы.

Внимание! Выполняя опыты, строго соблюдайте правила работы с электрическими установками и приборами и не допускайте разбрызгивания реактивов.

Исследования проводят с использованием учебно-лабораторного комплекса (УЛК) «Электрохимия» (рис. 3.3, а) либо «Неорганическая химия» (рис. 3.3, б).



а

б

Рис. 3.3. Общий вид учебно-лабораторных комплексов, используемых в работе

Оборудование и реактивы

Оборудование (рис. 3.4): УЛК «Электрохимия» либо «Неорганическая химия»; источник тока со встроенным кулонометром; соединительный провод с зажимом типа «крокодил» 1; вольтметр 2; термодатчик 3; солевой мостик 4; стаканы на 50 мл 5 (2 шт.); мерные колбы объемом 100 мл (4 шт.); электроды: цинковые 6 (2 шт.), медные 6 (2 шт.); комплект штативов с лапками 7; мелкозернистая наждачная бумага для зачистки электродов; пипетка на 3 мл; фильтровальная бумага; пластина из пенопласта; воронка.

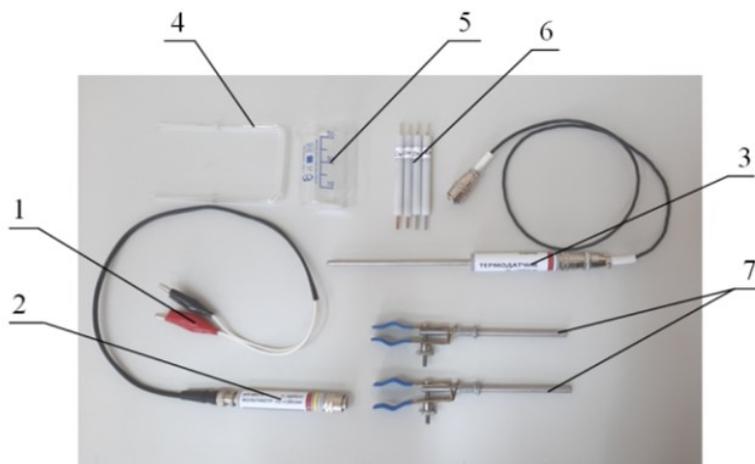


Рис. 3.4. Оборудование к учебно-лабораторному комплексу

Реактивы: насыщенный раствор нитрата калия; медный купорос ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$); цинковый купорос ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$); дистиллированная вода.

Описание и подготовка к работе учебно-лабораторного комплекса «Электрохимия»

Установка «Электрохимия» (рис. 3.5) представляет собой платформу 1, на поверхности которой выделены две области для перемешивания 2 и размещены два штатива 3 с лапками 4 для закрепления термодатчика и вольтметра. На передней панели платформы имеется экран 6, на котором отражается вся информация о производимых действиях, а также кнопка «Ввод» 7 и курсоры «▲» или «▼» 5, позволяющие переходить от одного действия к другому.

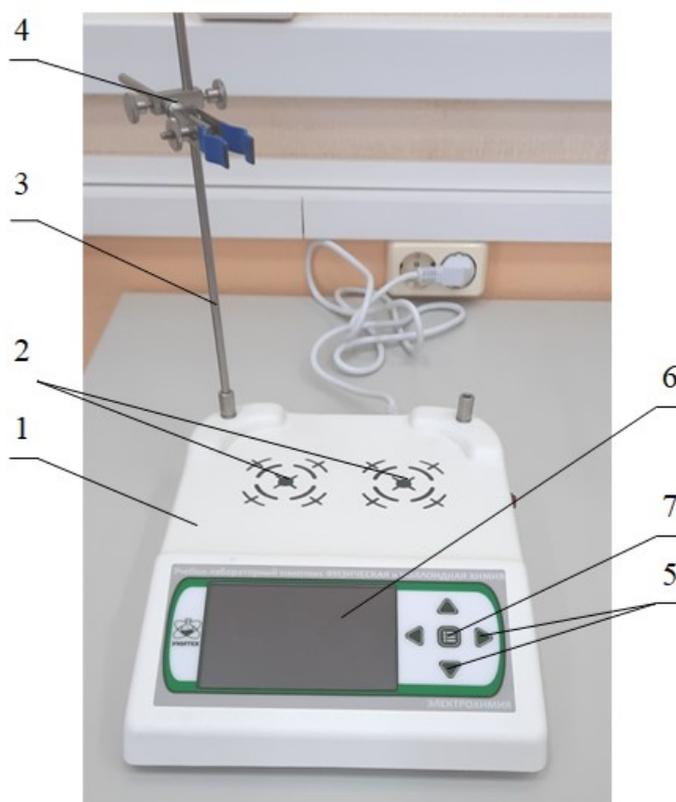


Рис. 3.5. Учебно-лабораторный комплекс «Электрохимия»

В два стаканчика объемом 50 мл налейте по 30 мл растворов сульфата цинка и сульфата меди (II) с концентрациями, соответствующими выбранному опыту (табл. 3.1).

Заполните солевой мостик насыщенным раствором KNO_3 . Отверстия в трубке закройте пробками, сделанными из фильтровальной бумаги (рис. 3.6).

Таблица 3.1

Определение массы растворенного вещества

Растворенное вещество	Концентрация ионов Cu^{2+} (Zn^{2+}), моль/л	Масса растворенного вещества, г	Объем раствора, мл
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,1		100
	0,01		
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,1		100
	0,01		

Зачистите кончики электродов мелкозернистой шкуркой и промойте дистиллированной водой (рис. 3.7).

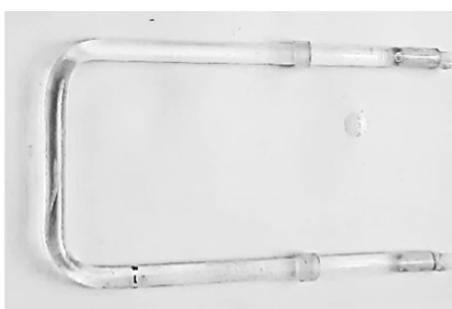


Рис. 3.6. Солевой мостик



Рис. 3.7. Набор электродов

В пластине из пенопласта закрепите электроды и солевой мостик. Цинковый электрод опустите в стаканчик с раствором сульфата цинка, а медный – в раствор с сульфатом меди (II) (рис. 3.8, а и б). Электроды в стаканчике не должны ни с чем соприкасаться.



а



б

Рис. 3.8. Растворы солей, соединенные солевым мостиком

Термодатчик установите в один из стаканчиков с раствором соли, фиксируя его в лапке, закреплённой на штативе. К электродам подклю-

чите вольтметр с помощью соединительного провода с зажимом типа «крокодил». Черный провод к аноду, красный к катоду (рис. 3.9). Подключите вольтметр и термодатчик к учебно-лабораторному модулю «Электрохимия».



Рис. 3.9. УЛК «Электрохимия» с растворами солей, соединенными солевым мостиком

Подключите учебно-лабораторный модуль «Электрохимия» к сети. Включите прибор (рис. 3.10), нажав на клавишный переключатель в правой боковой части УЛК 1. Установка загрузится в течение 1–2 минут, после чего на экране появится сообщение о загрузке программы 2.



Рис. 3.10. Включение установки и загрузка программы

После появления информации (рис. 3.11, а) на дисплее экрана нажмите кнопку «Ввод». Во вкладке «Тип» выберите тип эксперимента «Одиночное измерение» (рис. 3.11, б). Выбор опции всегда подтвердите кнопкой «Ввод».

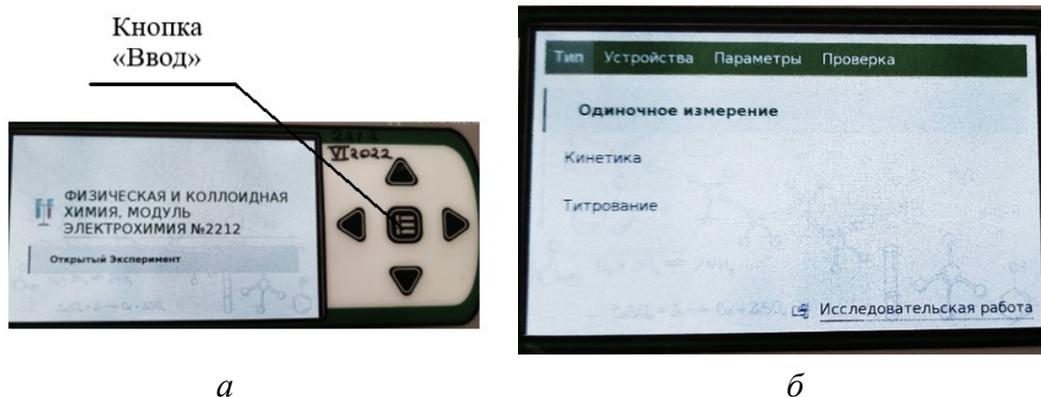


Рис. 3.11. Выбор типа измерения

Нажав курсор «▶» 3, перейдите в строке выбора в «Устройства» (рис. 3.12). Перемещаясь по списку курсорами «▲» 1 и «▼» 4, выберите устройства, с которыми будете работать: поставьте галочки напротив устройств «Термодатчик» и «Вольтметр», подтвердив кнопкой «Ввод».



Рис. 3.12. Выбор устройств

С помощью курсора «▶» 3 перейдите в строке выбора в «Параметры». В данной лабораторной работе на этом этапе никакие параметры задавать не нужно, поэтому повторным нажатием курсора «▶» 3 перейдите во вкладку «Проверка». Нажав курсор «▼» 4, перейдите на «Начать эксперимент» и подтвердите кнопкой «Ввод» (рис. 3.13).

Откроется меню эксперимента (рис. 3.14). Переход между меню таймера 1, измерений 2 осуществляется с помощью курсоров «▲» и «▼». Фиксация выбранного параметра начинается и заканчивается нажатием кнопки «Ввод».

Время работы гальванического элемента задайте следующим образом: с помощью курсоров «▼» и «▲» выделите поле «Таймер» серым цветом и нажмите кнопку «Ввод». С помощью курсоров задайте время

измерения – 1 минута и подтвердите кнопкой «Ввод». Проведите измерение ЭДС. Не забывайте записывать показания термодатчика в конце каждого опыта. По окончании каждого из опытов необходимо зачищать электроды мелкозернистой наждачной бумагой, промывать дистиллированной водой и вытирать фильтровальной бумагой. Стаканчики при смене растворов необходимо промывать дистиллированной водой. По окончании работы выключите установку.

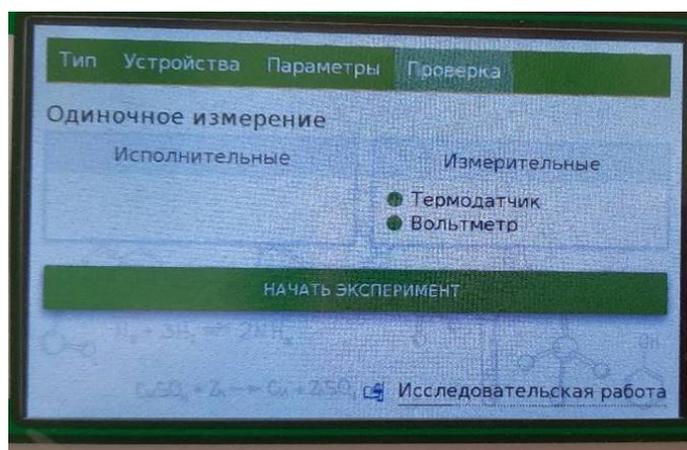


Рис. 3.13. Запуск эксперимента

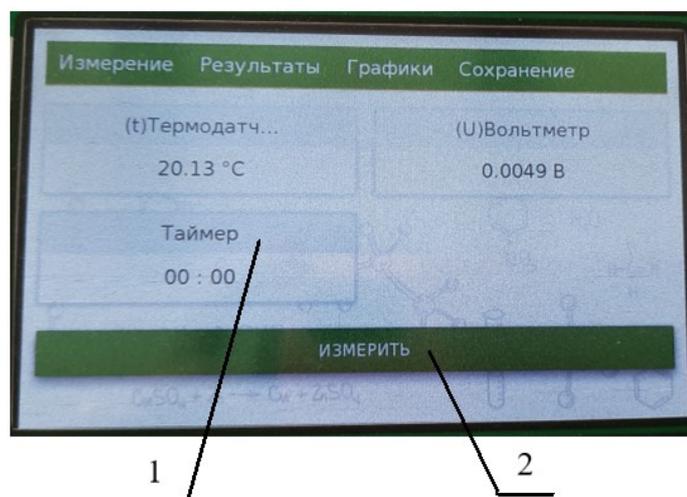


Рис. 3.14. Меню задания параметров и начала эксперимента

Описание и подготовка к работе учебно-лабораторного комплекса «Неорганическая химия»

Установка «Неорганическая химия» (рис. 3.15) представляет собой платформу 1. В отверстия задней части платформы вставлены два штатива с прикрепленными лапками 2, предназначенными для закрепления датчиков. В правой части платформы имеется экран 3, на котором отражается вся информация о производимых действиях.



Рис. 3.15. Учебно-лабораторный комплекс «Неорганическая химия»

В два стаканчика объемом 50 мл налейте по 30 мл растворов сульфата цинка и сульфата меди (II) с концентрациями, соответствующими выбранному опыту (табл. 3.1).

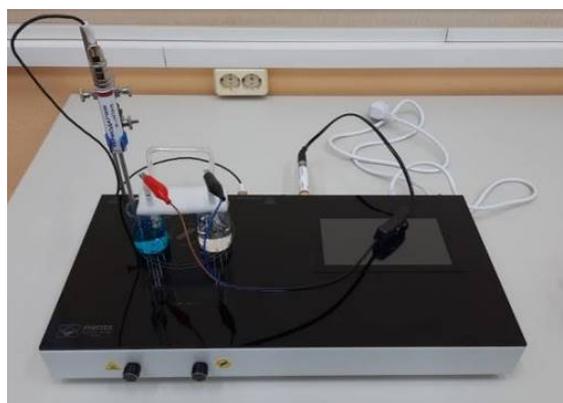
Солевой мостик заполните насыщенным раствором KNO_3 . Отверстия трубки закройте пробками, сделанными из фильтровальной бумаги (рис. 3.6).

Зачистите кончики электродов мелкозернистой шкуркой и промойте дистиллированной водой (рис. 3.7).

В пластине из пенопласта закрепите электроды и солевой мостик. Цинковый электрод опустите в стаканчик с раствором сульфата цинка, а медный – в раствор с сульфатом меди (II) (рис. 3.16, а). Электроды в стаканчике не должны ни с чем соприкасаться. Термодатчик установите в один из стаканчиков с раствором соли, фиксируя его в лапке, закреплённой на штативе. К электродам подключите вольтметр с помощью соединительного провода с зажимом типа «крокодил»: черный зажим – к аноду, красный – к катоду (рис. 3.16, б).



а



б

Рис. 3.16. Растворы солей, соединенные солевым мостиком

Устройства для проведения эксперимента поместите в гнезда на задней панели УЛК, как это показано на рис. 3.17.



Рис. 3.17. Подключение устройств для проведения эксперимента

Запуск работы установки начните с нажатия на клавишный переключатель в задней части УЛК. При этом на экране появится информация (рис. 3.18).

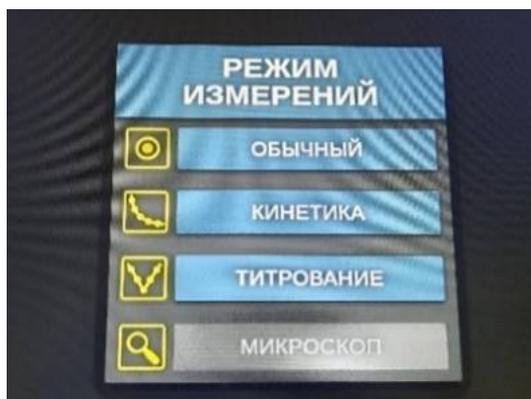


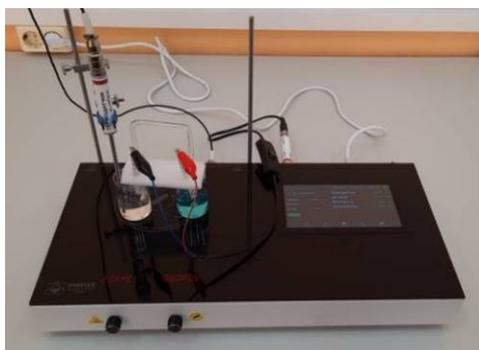
Рис. 3.18. Запуск работы УЛК

Экран прибора является сенсорным, настройка и выбор параметров происходит нажатием кнопок на экране. После появления информации выберите режим измерений «Обычный».

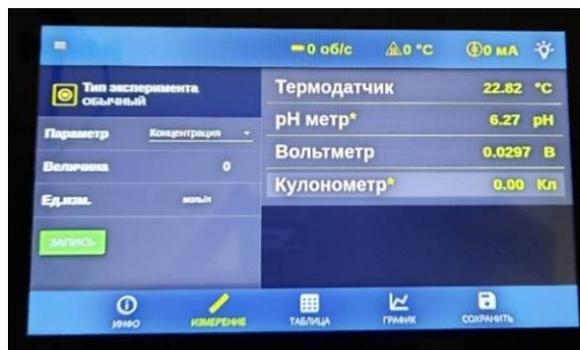
После того, как гальванический элемент будет собран (рис. 3.19, а), в открывшемся поле на экране появится информация (рис. 3.19, б).

Проведите измерение ЭДС. Время измерения – 1 минута. Не забывайте записывать показания термодатчика в конце каждого опыта. По окончании каждого из опытов необходимо электроды зачищать мелкозернистой наждачной бумагой, промывать дистиллированной водой и вытирать фильтровальной бумагой. Стаканчики при смене растворов

необходимо промывать дистиллированной водой. По окончании работы выключите установку.



а



б

Рис. 3.19. Результаты эксперимента

Опыт 1. Изучение принципа работы цинк-медного гальванического элемента и влияния концентрации электролитов на величину ЭДС

1. Рассчитайте массы навесок солей, необходимые для приготовления 100 мл 0,01 М, и 0,1 М водных растворов сульфата меди и цинка. Данные расчета занесите в табл. 3.1.

2. Приготовьте водные растворы сульфата меди и цинка в мерных колбах объемом 100 мл с концентрациями, указанными в табл. 3.1.

3. Заполните солевой мостик насыщенным раствором KNO_3 , используя пипетку. Отверстия трубки закройте пробками, сделанными из фильтровальной бумаги, не допуская при этом пузырьков воздуха внутри трубки.

4. Соберите цинк-медный гальванический элемент, пользуясь описанием установки «Электрохимия». Концентрацию сульфата цинка и меди варьировать от меньшего значения к большему согласно табл. 3.1.

5. Определите температуру и ЭДС гальванического элемента при различных концентрациях электролитов.

6. Занесите полученные результаты в таблицу.

$C(\text{Cu}^{2+})$, моль/л	$C(\text{ZnS}^{2+})$, моль/л	$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$\varphi_{\text{к}}, \text{В}$	$\varphi_{\text{А}}, \text{В}$	$\text{ЭДС}_{\text{расч}}, \text{В}$	$\text{ЭДС}_{\text{эксп}}, \text{В}$	$\eta, \%$
0,01	0,01							
	0,1							
0,1	0,01							
	0,1							

7. Вычислите электродные потенциалы катода и анода, используя указанные значения концентраций и температуры. На основании полученных значений рассчитайте ЭДС^{расч} по уравнению Нернста и занесите полученные значения в таблицу.

8. В отчете по лабораторной работе схематически зарисуйте лабораторную установку, запишите электрохимические реакции, протекающие в гальваническом элементе. Нарисуйте и заполните две таблицы.

9. Рассчитайте относительную погрешность ЭДС по формуле

$$\eta = \frac{\text{ЭДС}^{\text{прак}} - \text{ЭДС}^{\text{расч}}}{\text{ЭДС}^{\text{расч}}} \cdot 100 \%$$

Данные занесите в таблицу.

10. Сделайте вывод о влиянии концентрации растворов электролитов на величину ЭДС.

Опыт 2. Определение концентрации ионов меди в околочатодном пространстве при работе цинк-медного гальванического элемента

1. Получите у преподавателя раствор сульфата меди (II) с неизвестной концентрацией.

2. Приготовьте 100 мл раствора сульфата цинка с концентрацией 0,1 моль/л.

3. Солевой мостик заполните насыщенным раствором KNO₃, используя пипетку. Отверстия трубки закройте пробками, сделанными из фильтровальной бумаги, не допуская при этом пузырьков воздуха внутри трубки.

4. Соберите цинк-медный гальванический элемент, пользуясь описанием установки «Электрохимия».

5. Определите температуру и ЭДС гальванического элемента в начальный момент и потом через каждые 5 минут после его работы в течение 30 минут.

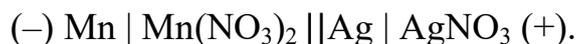
6. Данные занесите в таблицу.

C (Zn ²⁺), моль/л	Время, мин	t, °C	T, K	ЭДС ^{эксп} , В	φ _А , В	φ _К , В	C (Cu ²⁺), моль/л
0,1	0						
	5						
	10						
	15						
	20						
	25						
	30						

7. Проведите расчет концентрации раствора сульфата меди (II).
8. Сделайте вывод об изменении концентрации ионов меди в растворе при работе гальванического элемента в течение 30 минут.

Контрольные вопросы и задания

1. Какой электрод в гальваническом элементе называется катодом?
2. Вычислите электродный потенциал висмута в 0,001 М растворе своей соли при температуре 30 °С.
3. Определите, как изменится электродный потенциал кобальта ($\varphi^\circ \text{Co}^{2+}/\text{Co}^0 = -0,28 \text{ В}$) при разбавлении раствора в десять раз.
4. Напишите электрохимическую схему гальванического элемента, составленного из медного и магниевых электродов с растворами солей меди (II) и магния. Вычислите ЭДС элемента при стандартных условиях и при концентрации катионов меди (II) и магния в растворах 0,2 и 0,05 М соответственно (температура стандартная).
5. Напишите схему двух гальванических элементов, в одном из которых железо является катодом, а в другом – анодом.
6. Приведена электрохимическая схема гальванического элемента:



Напишите схему катодного и анодного процессов, уравнение токообразующей реакции в молекулярном и ионном виде. Вычислите ЭДС элемента при стандартных условиях.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4 ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ

Теоретическое введение

Электролиз – совокупность процессов, протекающих под действием постоянного электрического тока на электродах, погруженных в расплав или раствор электролита. Классификация видов электролиза представлена на рис. 4.1.

При электролизе за счет энергии электрического тока, подводимой извне, осуществляются окислительно-восстановительные реакции, которые самопроизвольно протекать не могут. Энергия Гиббса в таких процессах увеличивается, поэтому без внешнего источника тока данные реакции не протекают, а под воздействием постоянного тока их протекание становится возможным за счет преобразования электрической энергии в химическую.



Рис. 4.1. Классификация видов электролиза

Для осуществления электролиза к отрицательному полюсу внешнего источника тока присоединяют катод, а к положительному – анод и погружают их в электролит. При прохождении тока через электролит катионы под действием электрического поля движутся к катоду, а анионы – к положительному электроду – аноду. При электролизе расплавов на катоде происходит восстановление катионов, а на аноде – окисление анионов электролита.

При электролизе растворов помимо катионов и анионов в электродных процессах могут участвовать молекулы воды. Из нескольких возможных процессов будет протекать тот, который термодинамически более выгоден. Сделать вывод о преимущественно протекающем процессе возможно по результатам сравнения значений окислительно-

восстановительных потенциалов. Так, на катоде энергетически выгоднее восстановление наименее сильного восстановителя (то есть частиц с наибольшим значением окислительно-восстановительного потенциала), а на аноде – окисление наименее сильного окислителя (частиц с наименьшим значением потенциала).

Правила разрядки катионов на катоде из водных растворов солей

Рассматривая катодные процессы, протекающие при электролизе водных растворов, нужно учитывать величину потенциала процесса восстановления ионов водорода. Значение потенциала рассчитывают по уравнению Нернста. Например, при стандартной температуре в нейтральной среде с концентрацией ионов водорода 10^{-7} моль/л потенциал имеет следующее значение:

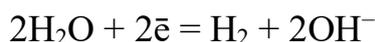
$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg [H^+] = 0 + \frac{0,059}{1} \cdot \lg [10^{-7}] = -0,41 \text{ В.}$$

С полученным значением сравнивают стандартный электродный потенциал металла. В соответствии с его величиной в ряду напряжений выделяют три группы металлов (рис. 4.2).

I группа						II группа					III группа											
← Увеличение восстановительной активности металлов →																						
Li	K	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Cr	Zn	Fe	Cd	Co	Ni	Sn	Pb	H ₂	Bi	Cu	Ag	Hg	Pt	Au	
Li ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Mn ²⁺	Cr ²⁺	Zn ²⁺	Fe ²⁺	Cd ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	2H ⁺	Bi ³⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Pt ²⁺	Au ³⁺	
φ ⁰ , В	-3,05	-2,93	-2,87	-2,71	-2,36	-1,66	-1,18	-0,91	-0,76	-0,44	-0,40	-0,28	-0,25	-0,14	-0,13	0,00	0,20	0,34	0,80	0,85	1,20	1,50
→ Увеличение окислительной активности катионов металлов ←																						
2H ₂ O + 2ē = H ₂ + 2OH ⁻ Me ⁿ⁺ + nOH ⁻ = Me(OH) _n						Me ⁿ⁺ + nē = Me ⁰ 2H ₂ O + 2ē = H ₂ + 2OH ⁻ Me ⁿ⁺ + nOH ⁻ = Me(OH) _n					Me ⁿ⁺ + nē = Me ⁰											

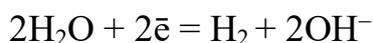
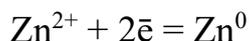
Рис. 4.2. Ряд активности металлов

I группа: катионы металлов, потенциал которых меньше, чем $-0,41$ В. К таким металлам относятся те, которые расположены в начале ряда напряжений, от **Li** до **Al** включительно. Их катионы не восстанавливаются на катоде, поскольку более выгоден процесс восстановления молекул воды:



II группа: катионы металлов, электродный потенциал которых сопоставим с потенциалом восстановления воды. Это металлы средней части ряда напряжений, от **Al** до **Cd** включительно. В зависимости от концентрации раствора и условий электролиза возможно восстановле-

ние как катионов металла, так и молекул воды. Как правило, наблюдается совместное выделение металла и водорода.

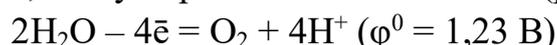


III группа: катионы металлов, электродный потенциал которых положительнее, чем $-0,41 \text{ В}$, таким образом, это металлы, стоящие в ряду напряжений **после Cd**. Восстановление таких катионов выгоднее, чем молекул воды, и из раствора на катоде будет выделяться металл:



Правила разрядки анионов на аноде из водных растворов солей

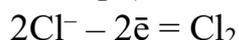
При электролизе водных растворов кислородсодержащих кислот и их солей, а также фтороводородной кислоты и фторидов термодинамически наиболее выгоден процесс электрохимического окисления воды с выделением кислорода, окислительно-восстановительный потенциал которого ниже, чем у перечисленных анионов (рис. 4.3):



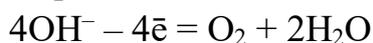
Сложные анионы и фторид-ион	Простые анионы и гидроксид-ион
 Не окисляются на аноде	 Окисляются на аноде
$\text{F}^- \quad \text{SO}_4^{2-} \quad \text{NO}_3^- \quad \text{CO}_3^{2-} \quad \text{PO}_4^{3-}$	$\text{OH}^- \quad \text{Cl}^- \quad \text{Br}^- \quad \text{I}^- \quad \text{S}^{2-}$
Окисление воды: $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$	Окисление простого аниона: $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} = \text{Cl}_2$ Окисление гидроксид-иона: $4\text{OH}^- - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Рис. 4.3. Способность анионов к окислению на аноде

При электролизе водных растворов щелочей, бескислородных кислот и их солей (кроме HF и фторидов), на аноде разряжаются анионы. В этих случаях продуктом анодного окисления является соответствующее простое вещество (галоген, сера):



а в щелочной среде – кислород:



Эти закономерности относятся к электролизу с **инертным (нерастворимым) электродом**: платина, графит, электродная сталь.

Например, рассмотрим электролиз раствора хлорида натрия с инертными электродами (рис. 4.4).

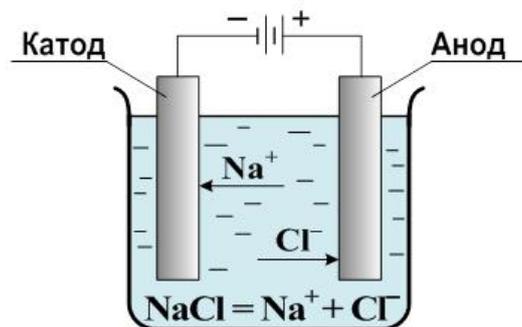
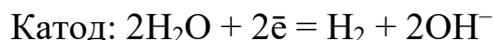


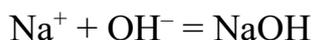
Рис. 4.4. Схема электролизера для электролиза раствора хлорида натрия

Хлорид натрия диссоциирует в растворе: $\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$.

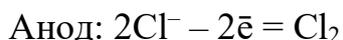
Положительно заряженные ионы движутся к отрицательному электроду – катоду. Помимо катионов в прикатодном пространстве находятся молекулы воды. Поскольку катион натрия относится к группе I – в ряду напряжений находится левее алюминия (φ^0 значительно ниже $-0,41$ В), то на катоде восстанавливается вода.



В соответствии с уравнением восстановления воды в прикатодном пространстве образуются гидроксогруппы, следовательно, среда раствора становится щелочной. С учетом присутствия катионов натрия записывают вторичный процесс:



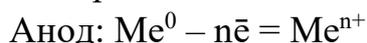
Отрицательно заряженные анионы движутся к аноду. Поскольку кислотный остаток представляет из себя простые анионы, вода не разлагается, происходит окисление хлорид-ионов с образованием хлора.



Суммарная реакция электролиза выглядит следующим образом:



Но если **анод активный** и изготовлен из металла, например медь, серебро, никель, свинец, олово, железо, цинк, то в этом случае сам анод окисляется, переходя в раствор в виде катионов.



Такой электролиз называется электролизом с активным (растворимым) анодом. Например, рассмотрим электролиз раствора сульфата меди (II) с **активным анодом** (рис. 4.5). Сульфат меди (II) диссоциирует в растворе: $\text{CuSO}_4 = \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$.

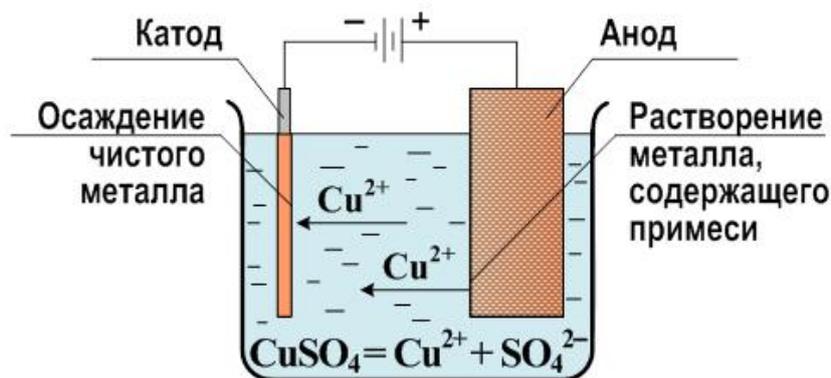
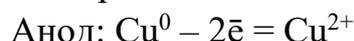
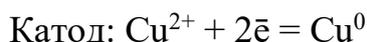


Рис. 4.5. Схема электролизера для электролиза раствора сульфата меди (II) с медным анодом

Помимо указанных ионов и воды в данной системе присутствует также металлическая медь, которая обладает наименьшим потенциалом окисления, поэтому на аноде происходит окисление меди.



Таким образом, сам анод участвует в процессе окисления. На катоде происходит процесс восстановления ионов меди, поскольку медь является малоактивным металлом.



В качестве катода можно использовать чистую медь, титан или нержавеющую сталь. Суммарную реакцию не записывают, так как происходит перенос меди с анода на катод.

Электролиз с активным анодом используется в металлургической промышленности для очистки металлов от примесей и называется **рафинированием**. Этот процесс применяется также для нанесения покрытий с целью защиты от коррозии или для декоративных целей. Данный метод относят к технологиям **гальваностегии**. Если же целью нанесения покрытия является осаждение металла на матрице, которое позволяет создавать копии исходного предмета, то такой процесс называют **гальванопластикой**. Гальваностегия и гальванопластика составляют **гальванотехнику** – раздел прикладной электрохимии, который описывает процессы, происходящие при осаждении катионов металла на катоде, а также совокупность технологий, применяемых при электрохимическом осаждении каких-либо металлов на заданной подложке.

Законы электролиза

Связь между количеством выделившегося при электролизе вещества и количеством прошедшего через электролит электричества выражается законами Фарадея.

Первый закон Фарадея: массы веществ, выделившиеся на электродах при электролизе, прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшего через электролит:

$$m = k \cdot Q = k \cdot I \cdot \tau, \quad (4.1)$$

где m – масса вещества, образующегося на электроде или в растворе (г); Q – количество электричества (Кл), равное произведению силы тока (I , А) и времени электролиза (τ , с); k – электрохимический эквивалент:

$$k = \frac{M_{\text{эк}}}{F}, \quad (4.2)$$

где $M_{\text{эк}}$ – эквивалентная масса вещества (г/моль); F – число Фарадея, которое равно 96 500 Кл/моль.

Второй закон Фарадея (закон эквивалентов для электрохимических реакций): при электролизе различных веществ равные количества электричества, прошедшие через раствор или расплав электролита, приводят к выделению масс (объемов) веществ, пропорциональных их электрохимическим эквивалентам.

Например, если электрический ток последовательно проходит через растворы хлорида натрия и сульфата меди (II) (рис. 4.6), то количество электричества, прошедшее через растворы, одинаково. Согласно второму закону Фарадея в результате электролиза раствора хлорида натрия на катоде выделяется 1 г водорода, на аноде образуется 35,5 г хлора, а в растворе – 40 г гидроксида натрия, что соответствует 1 молю эквивалентов вещества.

В то же время в электролизере, содержащем раствор CuSO_4 , на катоде выделяется 32 г меди (1/2 моль атомов меди, что соответствует массе 1 моль эквивалентов меди), на аноде – 8 г кислорода, а в растворе образуется 49 г H_2SO_4 .

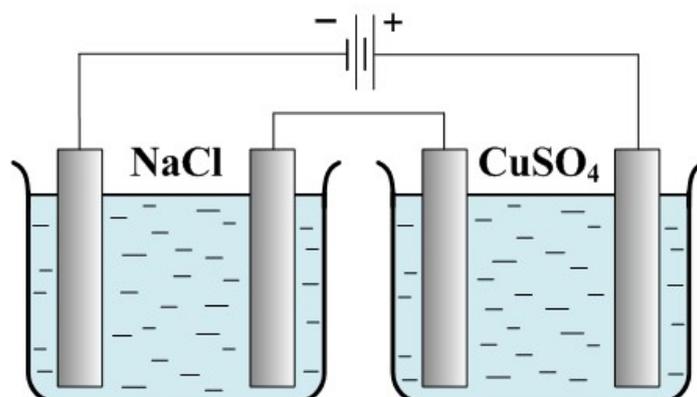


Рис. 4.6. Схема последовательно соединенных электролизеров для электролиза растворов хлорида натрия и сульфата меди (II)

Для вычисления масс (объемов) образующихся веществ применяют следующие формулы:

$$m = \frac{M_{\text{эк}} \cdot I \cdot \tau}{F} \quad \text{или} \quad V = \frac{V_{\text{эк}} \cdot I \cdot \tau}{F}, \quad (4.3)$$

где m – масса вещества, образующегося на электроде или в растворе (г); $M_{\text{эк}}$ – эквивалентная масса вещества (г/моль); I – сила тока (А); τ – время электролиза (с); F – число Фарадея; V – объем выделившегося газа (л), $V_{\text{эк}}$ – эквивалентный объем газа (л/моль).

Выход по току (η) – это отношение практически выделившегося вещества к теоретически рассчитанному по закону Фарадея.

Полученные расчетные (теоретические) значения масс, объемов веществ, образующихся в растворе или на электродах, больше, чем полученные на практике, так как частично ток расходуется на побочные процессы:

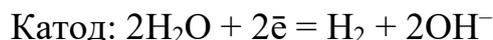
$$\eta = \frac{m_{\text{практич}}}{m_{\text{теоретич}}} \cdot 100 \%. \quad (4.4)$$

Таким образом, с учетом выхода по току, практические массы (объемы) веществ, образующихся в результате электролиза, рассчитывают по следующим формулам:

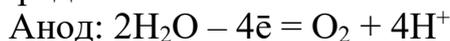
$$m = \frac{M_{\text{эк}} \cdot I \cdot \tau}{F} \cdot \eta \quad \text{или} \quad V = \frac{V_{\text{эк}} \cdot I \cdot \tau}{F} \cdot \eta. \quad (4.5)$$

Пример 1. Опишите электролиз водного раствора сульфата кальция. Вычислите объемы газов (н. у.), выделяющихся в результате электролиза, проводимого при силе тока 400 мА, в течение 7 минут, если выход по току составляет 82 %.

Поскольку кальций является активным металлом (находится в ряду напряжений до алюминия), то на катоде происходит разложение воды. В результате выделяется водород, а в прикатодном пространстве среда становится щелочной.



Сульфат-ион является сложным кислородсодержащим кислотным остатком, поэтому на аноде также происходит разложение воды. Продуктами этого процесса являются кислород и ионы водорода (в прикатодном пространстве среда становится кислотной).



Между ионами водорода и гидроксид-ионами происходит реакция нейтрализации с образованием воды, если пространство электролизера не разделено полупроницаемой перегородкой:

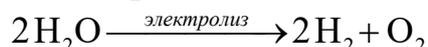


В случае использования в электролизере диафрагмы прикатодное и прианодное пространства разделены. Такие специальные пористые перегородки проницаемы лишь для ионов электролита, но задерживают

продукты электролиза, поэтому взаимодействие веществ, образующихся на аноде и катоде, исключается.

Суммарная реакция сводится к разложению воды под действием электрического тока на водород и кислород. С ионами соли не происходит реакции, они участвуют в электролизе в качестве электролита (перенос заряда).

Суммарная реакция электролиза:



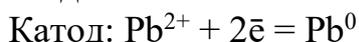
Объемы газов вычисляют по первому закону Фарадея, при этом выражая силу тока в амперах, а время – в секундах:

$$V(\text{H}_2) = \frac{V_{\text{эк}}(\text{H}_2) \cdot I \cdot \tau}{F} \cdot \eta = \frac{11,2 \cdot 0,4 \cdot 7 \cdot 60}{96500} \cdot 0,82 = 0,016 \text{ л};$$

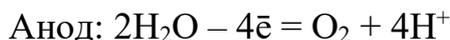
$$V(\text{O}_2) = \frac{V_{\text{эк}}(\text{O}_2) \cdot I \cdot \tau}{F} \cdot \eta = \frac{5,6 \cdot 0,4 \cdot 7 \cdot 60}{96500} \cdot 0,82 = 0,008 \text{ л}.$$

Пример 2. Опишите электролиз водного раствора нитрата свинца. Вычислите массы веществ, образующихся в результате электролиза на катоде и в растворе, если сила тока составила 800 мА, время электролиза – 15 минут, а выход по току – 78 %.

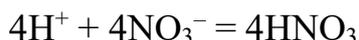
Свинец является металлом малой активности, в ряду напряжений расположен после кадмия, поэтому ионы свинца восстанавливаются на катоде без разложения воды.



Так как нитрат-ион является сильным окислителем, то на аноде он не разряжается, а происходит окисление воды с выделением кислорода.



Вторичным процессом является образование азотной кислоты в растворе:



Суммарная реакция представлена уравнением:



Массы веществ вычисляют по первому закону Фарадея, при этом выражая силу тока в амперах, а время – в секундах. На катоде выделяется простое вещество – свинец, его эквивалентную массу рассчитывают как атомную массу, деленную на валентность. В растворе образуется азотная кислота, ее эквивалентную массу определяют как молярную массу вещества, деленную на число ионов водорода.

$$m(\text{Pb}) = \frac{M_{\text{эк}}(\text{Pb}) \cdot I \cdot \tau}{F} \cdot \eta = \frac{207 / 2 \cdot 0,8 \cdot 15 \cdot 60}{96500} \cdot 0,78 = 0,6 \text{ г};$$

$$m(\text{HNO}_3) = \frac{M_{\text{эк}}(\text{HNO}_3) \cdot I \cdot \tau}{F} \cdot \eta = \frac{63 / 1 \cdot 0,8 \cdot 15 \cdot 60}{96500} \cdot 0,78 = 0,37 \text{ г}.$$

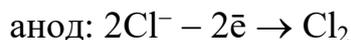
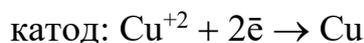
Напряжение разложения

Напряжением разложения электролита (U_p) при электролизе называется минимальное напряжение, которое нужно приложить к электродам для того, чтобы пошли процессы анодного окисления и катодного восстановления.

При электролизе образуются вещества, которые оседают на электродах и вместе с электролитом создают гальванический элемент. Поэтому при небольшом значении напряжения ток практически не проходит, поскольку приложенное напряжение и напряжение поляризации нейтрализуют друг друга. В связи с этим электролиз не протекает. Для проведения электролиза нужно преодолеть порог минимального напряжения. Это напряжение называют напряжением разложения. Для стандартных условий используют понятие стандартного напряжения разложения, которое можно рассчитать по формуле $U_p^0 = \varphi_{\text{ан}}^0 - \varphi_{\text{кат}}^0$. Напряжение разложения численно, равно ЭДС гальванического элемента, в котором протекает суммарная реакция противоположного направления, чем при электролизе в электролизере. Напряжение разложения не может быть меньше ЭДС соответствующего гальванического элемента.

Пример 3. Вычислите напряжение разложения при электролизе раствора хлорида меди (II).

На электродах протекают следующие процессы:



Напряжение разложения можно вычислить по разности электродных потенциалов, значения которых находим в справочнике:

$$U_p^0 = \varphi_{\text{ан}}^0 - \varphi_{\text{кат}}^0 = 1,36 - 0,34 = 1,02 \text{ В.}$$

Таким образом, электролиз расплава хлорида меди протекает только при внешнем напряжении, превышающем 1,02 В.

Экспериментальная часть

Цель работы: исследование процессов, происходящих при электролизе, изучение количественных закономерностей электролиза.

Внимание! Выполняя опыты, строго соблюдайте правила работы с электрическими установками и приборами и не допускайте разбрызгивания реактивов. Перед выполнением лабораторной работы следует получить у преподавателя задание с номерами выполняемых опытов и количественными параметрами электролиза.

Исследования проводят с использованием учебно-лабораторного комплекса (УЛК) «Электрохимия» (рис. 4.7, а) либо УЛК «Неорганическая химия» (рис. 4.7, б).



а



б

Рис. 4.7. Общий вид учебно-лабораторных комплексов, используемых в работе

Оборудование и реактивы

Оборудование (рис. 4.8): УЛК «Электрохимия» либо УЛК «Неорганическая химия»; источник тока со встроенным кулонометром; комплект штативов с лапками; соединительный провод к датчику 1; электролизер 2; U-образная трубка для проведения электролиза, мерные пробирки для электролизера 3 (2 шт.), соединительный провод с зажимом типа «крокодил» 4; электроды: стальные 5 (2 шт.), графитовые 6 (2 шт.), медный 7 (1 шт.); мелкозернистая наждачная бумага для зачистки электродов; стаканы на 250, 100 и 50 мл.



Рис. 4.8. Оборудование к учебно-лабораторному комплексу

Реактивы: 0,5 н раствор хлорида натрия; 0,1 н раствор йодида калия; 0,5 н раствор сульфата натрия; 0,5 н раствор хлорида никеля (II); 0,5 н раствор сульфата цинка; 0,5 н раствор сульфата меди (II); дистиллированная вода; раствор крахмала; индикаторы: метиловый оранжевый, фенолфталеин, универсальная индикаторная бумага, йодкрахмальная бумага.

Описание и подготовка к работе учебно-лабораторного комплекса «Электрохимия»

Установка «Электрохимия» (рис. 4.9) представляет собой платформу 1, на поверхности которой выделены две области для перемешивания 2 и размещены два штатива 3 с лапками 4 для закрепления U-образной трубки 5. На передней панели платформы имеется экран 6, на котором отражается вся информация о производимых действиях, а также кнопка «Ввод» 7 и четыре треугольные стрелки (курсоры) 8, позволяющие переходить от одного действия к другому.

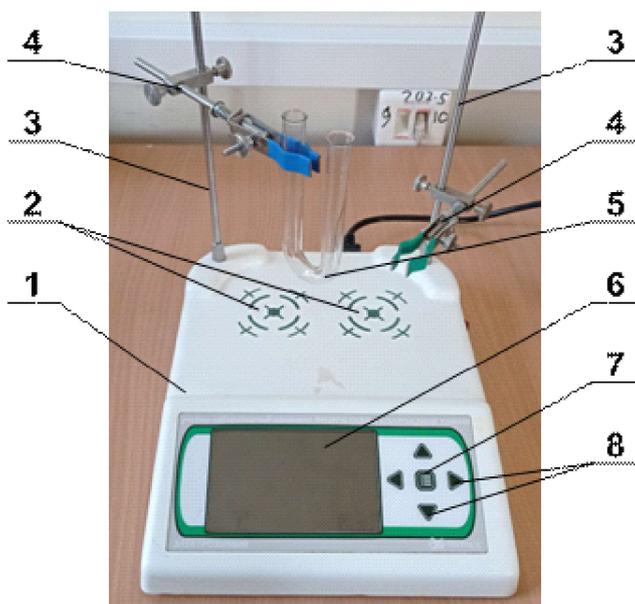


Рис. 4.9. Учебно-лабораторный комплекс «Электрохимия»

Для проведения опытов 2–7 поместите соединительный провод типа «крокодил» в гнездо устройства, как это показано на рис. 4.10, а для опыта 8 соедините УЛК с электролизёром (рис. 4.10, б).

Запуск установки (рис. 4.11) начните с нажатия на клавишный переключатель в правой боковой части УЛК 1. Программа загружается в течение 1–2 минут. После появления информации 2 нажмите кнопку «Ввод» 3. С помощью курсоров «▲» или «▼» и кнопки «Ввод» выберите тип эксперимента «Одиночное измерение». Выбор опции всегда подтверждайте кнопкой «Ввод».



а



б

Рис. 4.10. Подключение устройств для электролиза



Рис. 4.11. Включение установки и загрузка программы

Нажав курсор «▶», перейдите в строке выбора в раздел «Устройства» (рис. 4.12). Перемещаясь по списку курсорами «▲» и «▼», выберите оборудование, с которым будете работать: поставьте метки рядом с опциями «Источник тока» и «Кулонометр», подтвердив выбор кнопкой «Ввод».



Рис. 4.12. Выбор устройств

Нажав курсор «▶», перейдите в строке выбора в раздел «Параметры». В данной лабораторной работе на этом этапе никакие параметры задавать не нужно, поэтому повторным нажатием курсора «▶» перейдите в раздел «Проверка». Нажатием кнопки «Ввод» войдите в меню устройства «Кулонометр» и проведите калибровку прибора, обнулив его повторным нажатием кнопки «Ввод» (рис. 4.13).

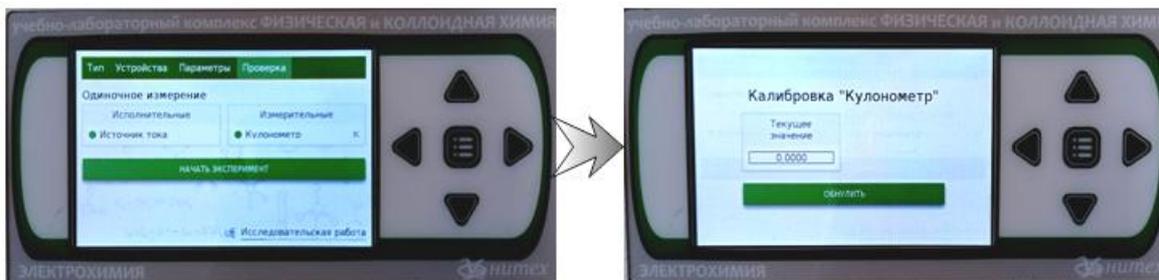


Рис. 4.13. Калибровка кулонометра

Курсором «▼» перейдите на поле «Начать эксперимент» и нажмите кнопку «Ввод». Откроется меню эксперимента (рис. 4.14). Переход между меню таймера 1, измерений 2 и силы тока 3 осуществляйте с помощью курсоров «▲» и «▼», выбор параметров – кнопкой «Ввод».

Например, установку времени электролиза выполните следующим образом: «▼»/«▲» – таймер выделен серым цветом – «Ввод» – «▼»/«▲» – заданное в опыте время установлено – «Ввод».

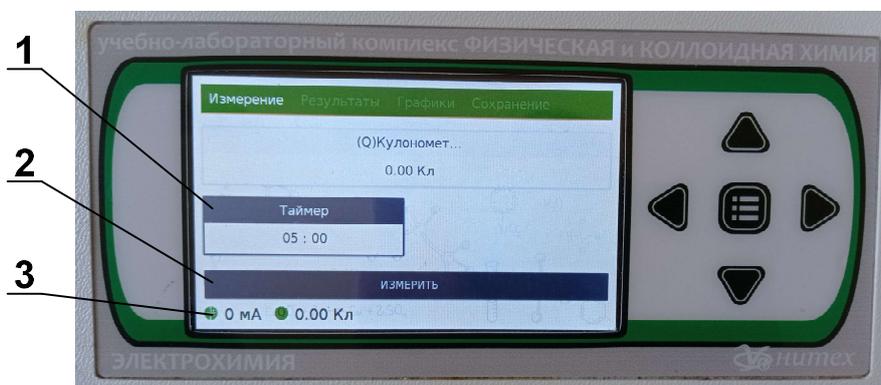


Рис. 4.14. Меню задания параметров и начала эксперимента

Значение силы тока, указанное в опыте, задайте аналогично. После этого с помощью курсоров перейдите на поле «Измерить» и нажмите кнопку «Ввод». В начале и в конце каждого опыта процесс электролиза запускайте и останавливайте с помощью клавишного переключателя на соединительном проводе, при этом не забывайте записывать показания кулонометра.

Описание и подготовка к работе учебно-лабораторного комплекса «Неорганическая химия»

Установка «Неорганическая химия» (рис. 4.15) представляет собой платформу 1. В отверстия задней части платформы вставлены два штатива с прикрепленными лапками 2, предназначенными для закрепления датчиков и электролизера. В правой части платформы имеется экран 3, на котором отражается вся информация о производимых действиях.

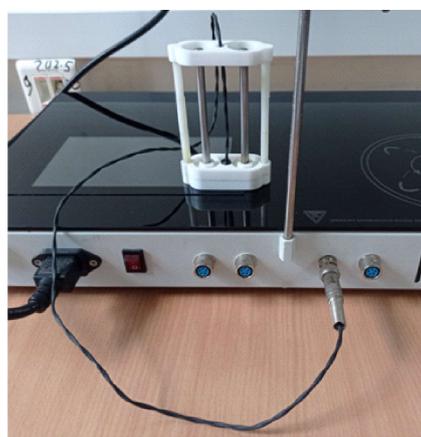


Рис. 4.15. Учебно-лабораторный комплекс «Неорганическая химия»

Для проведения опытов 2–7 поместите соединительный провод типа «крокодил» в гнездо устройства, как это показано на рис. 4.16, а для опыта 8 соедините УЛК с электролизёром (рис. 4.16, б).



а



б

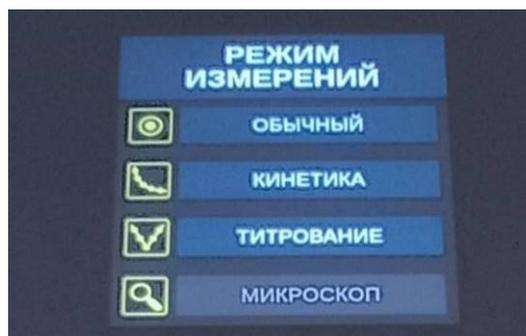
Рис. 4.16. Подключение устройств для электролиза

Запуск работы установки начните с нажатия на клавишный переключатель в задней части УЛК (рис. 4.17, а). При этом на экране появится информация о возможных режимах измерения (рис. 4.17, б).

Экран прибора является сенсорным, настройка и выбор параметров происходит нажатием кнопок на экране. После появления информации выберите режим измерений «Обычный».



а



б

Рис. 4.17. Запуск работы УЛК

В открывшемся поле (рис. 4.18) нажмите кнопку «Кулонометр» 1 и обнулите значение. Сброс показаний кулонометра выполняйте перед началом каждого опыта. Установите силу тока I , заданную в опыте. В начале и в конце каждого опыта процесс электролиза запускайте и останавливайте с помощью клавишного переключателя на соединительном проводе, при этом не забывайте записывать показания кулонометра.

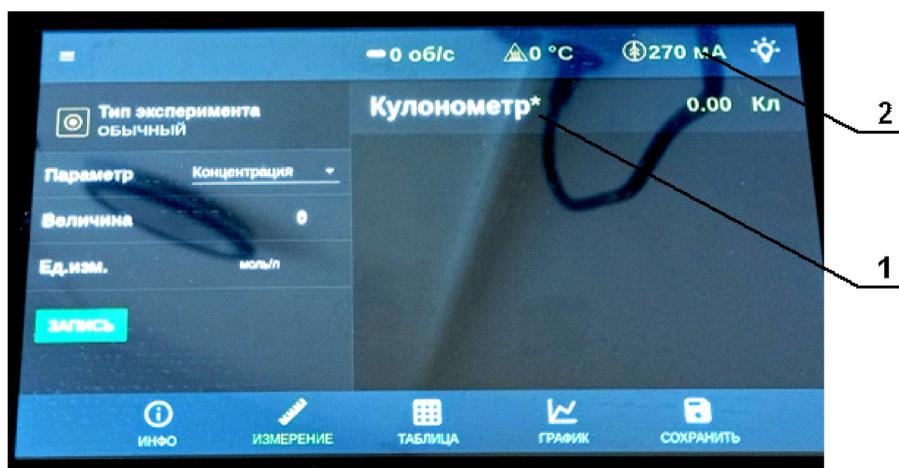


Рис. 4.18. Задание параметров электролиза на приборе

Опыт 1. Электролиз водного раствора хлорида натрия

Для проведения электролиза водного раствора хлорида натрия используйте U-образную трубку, графитовые электроды и соединительный провод с зажимом типа «крокодил» (см. рис. 4.10, а или 4.16, а).

1. Заполните электролизер на 2/3 раствором NaCl. Опустите в левое и правое колена графитовые электроды, закрепленные соединительным проводом с зажимом типа «крокодил», как показано на рис. 4.19.

2. Установите силу тока 150 мА и проведите электролиз в течение одной минуты.

3. Запишите свои наблюдения и показания кулонометра после электролиза в отчет. Состав продуктов, образующихся при электролизе, определите с помощью индикаторов. Для этого в прикатодное пространство (черный зажим) добавьте две-три капли фенолфталеина, а в прианодное пространство (красный зажим), в раствор, опустите йодкрахмальную бумагу.

4. После опыта электролизер и электроды промойте дистиллированной водой.

5. Запишите уравнения электрохимических процессов: на электродах, в растворе, а также суммарную реакцию электролиза.



Рис. 4.19. Сборка электролизера для опытов 2 и 3

Опыт 2. Электролиз водного раствора йодида калия

Для проведения электролиза водного раствора йодида калия используйте U-образную трубку, графитовые электроды и соединительный провод с зажимом типа «крокодил» (см. рис. 4.10, *a* или 4.16, *a*).

1. Заполните электролизер раствором KI, для этого в U-образную трубку добавьте 2–3 капли раствора KI и на 2/3 заполните дистиллированной водой. Опустите в левое и правое колена графитовые электроды, закрепленные соединительным проводом с зажимом типа «крокодил», как показано на рис. 4.19.

2. Установите силу тока 150 мА и проведите электролиз в течение одной минуты.

3. По окончании процесса электролиза запишите свои наблюдения и показания кулонометра в отчет. Состав продуктов, образующихся при электролизе, определите с помощью индикатора и качественной реакции на галогены. Для этого добавьте в прианодное пространство (красный зажим) раствор крахмала, а в прикатодное (черный зажим) – две-три капли фенолфталеина.

4. Электролизер и электроды после опыта промойте дистиллированной водой.

5. Запишите уравнения электрохимических процессов: на электродах, в растворе, а также суммарную реакцию электролиза.

Опыт 3. Электролиз водного раствора сульфата натрия

По выбору преподавателя студенты выполняют либо опыт 3, либо опыт 8, предусматривающий количественные расчеты по данным, полученным экспериментально. Для проведения электролиза водного раствора сульфата натрия используйте U-образную трубку, графитовые

электроды и соединительный провод с зажимом типа «крокодил» (см. рис. 4.10, *a* или 4.16, *a*).

1. Заполните электролизер на $2/3$ раствором Na_2SO_4 . Опустите в левое и правое колена графитовые электроды, закрепленные соединительным проводом с зажимом типа «крокодил», как показано на рис. 4.19.

2. Установите силу тока 150 мА и проведите электролиз в течение 1–3 мин.

3. По окончании процесса электролиза запишите свои наблюдения и показания кулонометра в отчет. Определите среду раствора в прикатодном и в прианодном пространствах, добавив в каждое колено U-образной трубки по 2–3 капли индикатора метилового оранжевого.

4. Электролизер и электроды после опыта промойте дистиллированной водой.

5. Запишите уравнения электрохимических процессов: на электродах, в растворе, а также суммарную реакцию электролиза.

Опыт 4. Электролиз водного раствора сульфата цинка

Для проведения электролиза водного раствора сульфата цинка используйте стакан на 100 мл, графитовые электроды и соединительный провод с зажимом типа «крокодил» (см. рис. 4.10, *a* или 4.16, *a*).

1. Перед погружением в раствор сульфата цинка графитовые электроды зачистите наждачной бумагой и протрите фильтровальной бумагой.

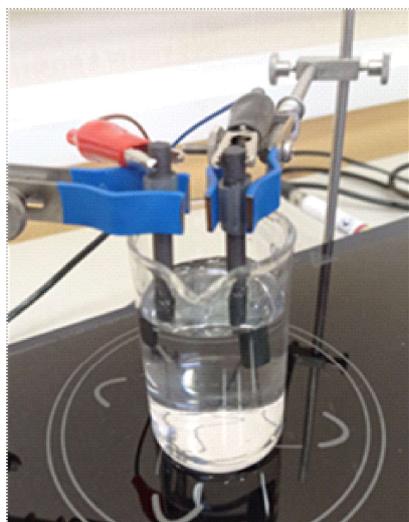


Рис. 4.20. Пример сборки электролизера для опытов 4 и 5

2. Заполните стакан на $2/3$ раствором ZnSO_4 . Графитовые электроды закрепите соединительным проводом с зажимом типа «крокодил». Опустите электроды в стакан, как показано на рис. 4.20.

3. Установите силу тока 150 мА и проведите электролиз в течение 5 мин.

4. По окончании процесса электролиза запишите свои наблюдения и показания кулонометра в отчет. Определите pH раствора, опустив в него полоску универсальной индикаторной бумаги.

5. После завершения опыта раствор слейте обратно в бутылку, катод зачистите наждачной бумагой, электролизер и электроды промойте дистиллированной водой.

6. Запишите уравнения электрохимических процессов: на электродах, в растворе, а также суммарную реакцию электролиза.

Опыт 5. Электролиз водного раствора хлорида никеля

Для проведения электролиза водного раствора хлорида никеля используйте стакан на 100 мл, графитовые электроды и соединительный провод с зажимом типа «крокодил» (см. рис. 4.10, *a* или 4.16, *a*).

1. Перед погружением в раствор хлорида никеля графитовые электроды зачистите наждачной бумагой и протрите фильтровальной бумагой.

2. Заполните стакан на 2/3 раствором NiCl_2 . Зажмите графитовые электроды в лапки и наденьте на них зажимы типа «крокодил». Опустите электроды в стакан, как показано на рис. 4.20.

3. Установите силу тока от 150 мА и проведите электролиз в течение 8 мин.

4. По окончании процесса электролиза запишите свои наблюдения и показания кулонометра в отчет. Определите состав газа на аноде, опустив в раствор йодкрахмальную бумагу.

5. По окончании опыта раствор слейте обратно в бутылку, катод зачистите наждачной бумагой, электролизер и электроды промойте дистиллированной водой.

6. Запишите уравнения электрохимических процессов: на электродах, в растворе, а также суммарную реакцию электролиза.

Опыт 6. Электролиз водного раствора сульфата меди с инертными электродами

Для проведения электролиза водного раствора сульфата меди с инертными электродами используйте стакан на 100 мл, стальные электроды и соединительный провод с зажимом типа «крокодил» (см. рис. 4.10, *a* или 4.16, *a*).

1. Перед погружением в раствор сульфата меди электроды зачистите наждачной бумагой, протрите фильтровальной бумагой и взвесьте катод с точностью до 0,01 г.

2. Заполните стакан на 2/3 раствором CuSO_4 . Наденьте на электроды пластиковые упоры, закрепите взвешенный стальной электрод черным зажимом типа «крокодил», а второй электрод – красным. Опустите электроды в стакан, как показано на рис. 4.21.



Рис. 4.21. Пример сборки электролизера для опытов 6 и 7

3. Обнулите показания кулонометра. Установите силу тока 150 мА и проведите электролиз в течение 8 мин.

4. По окончании опыта аккуратно выньте электроды, осторожно положите катод на фильтровальную бумагу, и после высыхания – взвесьте. Определите показания кулонометра. Заполните таблицу экспериментальных данных.

Масса катода		Масса осажденной меди	Количество электричества	Теоретическая масса меди
До электролиза	После электролиза			
$m_1^{\text{кат}}$, Г	$m_2^{\text{кат}}$, Г	$m_{\text{практич}}$, Г	Q , Кл	$m_{\text{теоретич}}$, Г

5. Определите рН раствора, опустив в него полоску индикаторной бумаги.

6. После взвешивания катод зачистите наждачной бумагой, электролизер и электроды промойте дистиллированной водой.

7. Запишите уравнения электрохимических процессов: на электродах, в растворе, а также суммарную реакцию электролиза. Укажите свои наблюдения в отчете.

8. Вычислите по первому закону Фарадея теоретическую массу меди, образующейся на катоде, и выход по току.

Опыт 7. Электролиз водного раствора сульфата меди с активным анодом

Для проведения электролиза водного раствора сульфата меди с активным анодом используйте стакан на 100 мл, стальной электрод в качестве катода (черный зажим), медный электрод в качестве анода (красный зажим) и соединительный провод с зажимом типа «крокодил» (см. рис. 4.10, а или 4.16, а).

1. Перед погружением в раствор сульфата меди медный и стальной электроды зачистите наждачной бумагой, протрите фильтровальной бумагой и взвесьте с точностью до 0,01 г. Результаты внесите в таблицу.

2. Заполните стакан на 2/3 раствором CuSO_4 . Наденьте на электроды пластиковые упоры и закрепите стальной электрод черным зажимом, а медный электрод – красным. Опустите электроды в стакан, как показано на рис. 4.21.

3. Обнулите показания кулонометра. Установите силу тока 150 мА и проведите электролиз в течение 8 мин.

4. По окончании опыта аккуратно выньте электроды, осторожно положите на фильтровальную бумагу, после высыхания – взвесьте. Определите показания кулонометра. Заполните таблицу экспериментальных данных.

Стальной электрод			Медный электрод			Количество электричества	Электрохимический эквивалент		
До электролиза	После электролиза	Масса осажденной меди	До электролиза	После электролиза	Масса растворенной меди		Теоретическое значение	Экспериментальное значение	Погрешность опыта
$m_1^{\text{кат}}$, г	$m_2^{\text{кат}}$, г	$m_{\text{осажд}}$, г	$m_1^{\text{ан}}$, г	$m_2^{\text{ан}}$, г	$m_{\text{раств}}$, г	Q , Кл	$k_{\text{теор}}$, г/Кл	$k_{\text{эксп}}$, г/Кл	η , %

5. После взвешивания электродов катод зачистите наждачной бумагой, электролизер и электроды промойте дистиллированной водой, раствор сульфата меди слейте обратно в бутылку.

6. По результатам взвешивания стального электрода определите массу осажденной меди, а по изменению массы медного электрода – массу растворившегося металла.

7. Выполните обработку экспериментальных данных. Массы осажденной на катоде и растворенной на аноде меди определите как разницу масс электродов до и после электролиза:

$$m_{\text{осажд}} = m_2^{\text{кат}} - m_1^{\text{кат}};$$

$$m_{\text{раств}} = m_1^{\text{ан}} - m_2^{\text{ан}}.$$

8. Вычислите по первому закону Фарадея теоретическое и опытное значения электрохимического эквивалента меди:

$$k_{\text{теор}} = \frac{M_{\text{эк}}}{F}; \quad k_{\text{эксп}} = \frac{m_{\text{раств}}}{Q}.$$

9. Сравните теоретическое и экспериментальное значения электрохимического эквивалента, вычислив относительную погрешность опыта:

$$\eta = \left| \frac{k_{\text{теор}} - k_{\text{эксп}}}{k_{\text{теор}}} \right| \cdot 100 \text{ \%}.$$

10. Запишите общий вывод по лабораторной работе, сформулировав основные результаты, полученные в ходе экспериментов.

Опыт 8. Электролиз водного раствора сульфата натрия

Данный опыт рекомендуется в качестве демонстрационного. Для проведения электролиза используйте электролизер (см. рис. 4.10, б или 4.16, б), мерные пробирки и стакан на 250 мл.

1. Сборку электролизера выполните в следующем порядке (рис. 4.22). Заполните полностью мерные пробирки 1 раствором сульфата натрия, опустите в них электроды 2 так, чтобы пробирки точно совпали с предназначенными для них пазами, электролизер переверните 3 и аккуратно поставьте в стакан (250 мл) с 50 мл раствора сульфата натрия 4. Подключите штекер электролизера на задней панели УЛК (см. рис. 4.10, б или 4.16, б).

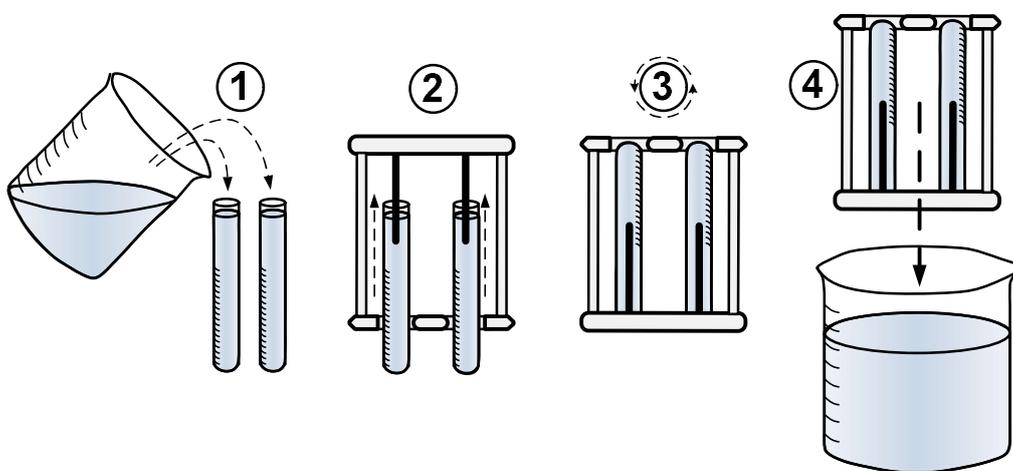


Рис. 4.22. Сборка электролизера для опыта 8

2. Обнулите показания кулометра. Установите силу тока 250 мА и проведите электролиз в течение 10 мин.

3. По окончании времени проведения эксперимента запишите свои наблюдения, показания кулометра, значения объемов выделившихся газов на катоде и аноде в отчет.

4. Измерьте рН среды растворов в прикатодном и в прианодном пространствах, для этого достаньте из раствора электролизер, переверните его и выньте электроды, а в мерные пробирки опустите универсальную индикаторную бумагу.

5. Из мерной пробирки, в которую был опущен анод, отберите пипеткой несколько капель раствора и проведите качественную реакцию на ионы железа (III). Объясните результаты, учитывая разницу теоретического и практического объемов кислорода, выделившегося в результате электролиза.

6. Электролизер и мерные пробирки после опыта промойте дистиллированной водой, а растворы слейте обратно в емкость для хранения.

7. Запишите уравнения электрохимических процессов: на электродах, в растворе, а также суммарную реакцию электролиза.

8. Вычислите по закону Фарадея теоретические значения объемов выделившихся газообразных продуктов (учитывая, что условия отличаются от нормальных) и сравните их со значениями, полученными экспериментально. Рассчитайте относительную погрешность измерения в опыте.

Контрольные вопросы и задания

1. Что называют анодным растворением металла, и при каких условиях возможен этот процесс?

2. Обоснуйте теоретический потенциал $-0,41$ В и его значение для процесса электролиза. Приведите примеры растворов трех солей, при электролизе которых на катоде выделяется только металл.

3. Нарисуйте схему и опишите работу диафрагменного электролизера на примере получения хлорида натрия.

4. Вычислите напряжение разложения при электролизе раствора хлорида никеля (II).

5. Каково практическое значение электролиза? Приведите три примера.

6. Даны растворы электролитов: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 , Na_2S , CaBr_2 , Na_3PO_4 , LiOH . Установите соответствие: формула электролита – процесс электролиза.

Процесс электролиза	Формула электролита
Выделение металла на катоде	
Выделение газа на катоде	
Образование твердого вещества на аноде	
Разложение воды на обоих электродах	

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5 ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ СРЕД

Теоретическое введение

Вода является основным источником жизни, однако существование воды в абсолютно чистом виде невозможно из-за ее способности растворять химические соединения, абсорбировать газообразные вещества, поэтому химический состав природной воды зависит от физико-геологических условий (климат, выветривание и т. д.), геологических факторов (состав горных пород) и антропогенных воздействий.

Природные воды, кроме растворенных газообразных веществ, таких как кислород, углекислый газ, азот, как правило, содержат катионы кальция, магния, железа, натрия, калия, марганца. Кроме того, в воде можно обнаружить ионы марганца, цинка, меди, кобальта, а также ионы свинца, ртути, селена, мышьяка, опасные для здоровья человека.

Катионы кальция и магния в земной коре находятся в виде минералов, таких как гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), кальцит (CaCO_3), доломит ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) и др. В воду ионы попадают в результате растворения минералов, например: $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

По содержанию в воде ионов магния, кальция и железа определяют показатель общей жесткости. Жесткая вода оказывает негативное влияние на работу многих технологических систем различных предприятий, например, нефтяной, атомной, пищевой, текстильной и др. промышленности. В результате использования жесткой воды появляются отложения на нагревательных элементах, что приводит к снижению теплопроводности и, как следствие, увеличивает энергопотребление оборудования. Отложения нерастворимых карбонатов кальция, магния и железа уменьшают рабочее сечение труб, что приводит к увеличению гидравлического сопротивления и увеличивает износ всех клапанов, термостатов, изоляционного слоя, фильтров. Поэтому предварительная водоподготовка и анализ качества воды необходимы для обеспечения бесперебойной работы многих предприятий.

Катион марганца в природную воду поступает в результате выщелачивания железомарганцевых руд и минералов, содержащих Mn^{2+} . Соединения марганца выносятся в водоёмы со сточными водами обогатительных комбинатов, металлургических заводов, предприятий химической промышленности и с шахтными водами. В присутствии кислорода воздуха Mn^{2+} окисляется до гидроксида марганца (IV) и выпадает в осадок, что увеличивает мутность воды и ухудшает ее органолептические свойства.

Ионы меди, цинка попадают в природные источники в результате загрязнения промышленными сточными водами рудообогатительных комбинатов и гальванических цехов, а также при растворении минералов, таких как сфалерит, цинкит, смитсонит, каламин, халькопирит, халькозин, ковеллин.

От качества воды зависит поступление и накопление ионов биоэлементов и токсикантов в живых системах. Катионы кальция, магния, марганца, железа, меди, цинка являются биогенными и при небольших содержаниях не оказывают негативного воздействия на организм человека. Биогенная роль катионов некоторых металлов представлена в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Биогенная роль некоторых элементов

Элемент	Биогенная роль	Суточная потребность
Mn (Mn^{2+})	Оказывает влияние на кроветворение, образование костной ткани, минеральный обмен, процессы размножения, нейрохимические процессы	5 мг
Fe (Fe^{2+} , Fe^{3+})	Оказывает влияние на кроветворение, нервно-психические функции	1...2 мг
Ca (Ca^{2+})	Участвует в передаче нервных импульсов, в регулировании работы сердечной мышцы, сокращении мышц, является строительным материалом костной и зубной ткани. Соединения кальция: $Ca_5(PO_4)_3OH$ находится в виде нерастворимого соединения в костной ткани; $Ca_5(PO_4)_3F$ является основой зубных тканей	1,2...1,5 г
Mg (Mg^{2+})	Входит в состав ферментов. Концентрируется в эмали зубов, костной ткани, поджелудочной железе, почках, мозге, печени, сердце	300...400 мг
Cu (Cu^{2+})	Входит в состав ферментов, белков. Медьсодержащие белки (например, оксидазы) катализируют окислительно-восстановительные процессы, т. е. процессы дыхания и кроветворения	2...3 мг
Zn (Zn^{2+})	Входит в состав 40 металлоферментов. Ионы цинка катализируют гидролиз липидов и белков, влияют на процессы дыхания, входят в состав гормона – инсулин, т. е. участвуют в углеводном обмене. С помощью ионов цинка, образующийся в тканях, CO_2 переходит в H_2CO_3 , а затем в легких идет процесс дегидратации угольной кислоты	1,5...3 г

Наиболее опасным является попадание ионов-токсикантов в водные среды. Например, мышьяк поступает в природные воды из минеральных источников, обогащенных мышьяковистым колчеданом, реальгаром. Кроме того, появление мышьяка может быть связано со сточными водами и отходами производства красителей, кожевенных заводов и предприятий, производящих пестициды, а также сельскохозяйственных угодий, где они применяются. В природной воде мышьяк преимущественно находится в виде анионов – арсенитов и арсенатов.

Поступление свинца и кадмия в окружающую среду связано со сточными водами горнорудных и металлургических предприятий, а также с использованием свинцово-кислотных и никель-кадмиевых аккумуляторов.

Значительные количества хрома попадают в водоемы со сточными водами гальванических цехов, красильных цехов текстильной промышленности, химических предприятий. Хром может находиться в соединениях как в трех-, так и в шестивалентном состоянии, наиболее опасны шестивалентные соединения хрома за счет их канцерогенных свойств. Некоторые токсичные элементы, их предельно допустимые концентрации и причины попадания в водные среды отражены в табл. 5.2.

Таблица 5.2

Токсичные элементы и источники их попадания в воду

Элемент/ ионная форма	Токсичность	Токсический эффект	Источник попадания	Предельное содержание, мг/л
As (AsO ₂ ⁻)	Высокая	Почечная недостаточность, умственные расстройства	Сжигание ископаемых топлив, металлургия, пестициды	0,05
Cd (Cd ²⁺)	Высокая	Гипертония, заболевания почек, снижение гемоглобина в крови	Металлические покрытия, рудники, сигаретный дым	0,01
Cr (CrO ₄ ²⁻)	Средняя	Возможный канцероген	Металлогальваника	0,05
Pb (Pb ²⁺)	Высокая	Анемия, почечная недостаточность, умственная отсталость	Свинцовые трубы, свинцовые краски, автомобильные выхлопы при использовании бензина с присадками свинца	0,05

Элемент/ ионная форма	Токсичность	Токсический эффект	Источник попадания	Предельное содержание, мг/л
Hg (Hg ²⁺)	Высокая	Нервные рас- стройства, пара- лич, слепота врожденные де- фекты	Отходы химиче- ских предприятий, отработавшие ртутные лампы	0,002
Ag (Ag ⁺)	Средняя	Обесцвечивание кожи и глаз	Электрогальвани- ка, промышленные сточные воды	0,05
Se (SeO ₄ ²⁻ , SeO ₃ ²⁻)	Высокая	Нарушения дея- тельности печени	Минералы, метал- лургия	0,01

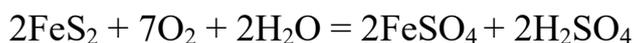
Таким образом, контроль качества водных сред является важным критерием их оценки.

Объектом исследования данной работы является вода, содержащая катионы железа. В зависимости от источника и степени воздействия внешних природных факторов, железо в воде может находиться во взвешенном или коллоидном состоянии, в виде простых и комплексных ионов (рис. 5.1).



Рис. 5.1. Формы нахождения железа в природной воде

Главными источниками катионов железа в природных водах являются естественные процессы, происходящие, например, при выветривании и эрозии почв. При выветривании изменяется химический состав горных пород и минералов вследствие процессов растворения, гидролиза, гидратации, дегидратации и окисления. Например, один из наиболее распространённых минералов, содержащий Fe (II) – пирит (FeS₂), под действием кислорода воздуха и воды превращается в сульфат железа (II):



Сульфат железа (II) в дальнейшем самопроизвольно окисляется в сульфат железа (III), поскольку степень окисления +3 для железа является более устойчивой. Такая особенность катиона металла, с позиций строения вещества, объясняется образованием устойчивой электронной конфигурации (d⁵), то есть наполовину заполненного электронами d-подуровня.



Сульфат железа (III) может гидролизироваться с образованием лимонита:



Источниками соединений двух- и трехвалентного железа в воде также могут являться антропогенные процессы, связанные с хозяйственной деятельностью человека. Например, значительные количества железа попадают в почву со сточными водами металлургических и химических предприятий, образуются при коррозии стальных трубопроводных систем водоснабжения. В подземных водах (артезианская, колодезная вода) железо находится преимущественно в двухвалентном состоянии – гидрокарбонат железа (II) Fe(HCO₃)₂. Этот факт объясняется низкой концентрацией кислорода в воде и отсутствием контакта с атмосферой. Подземная вода, содержащая ионы железа (II), прозрачна. При непродолжительном контакте с кислородом воздуха железо (II) окисляется, переходит в железо (III), что придает воде бурый цвет.



Содержание в воде ионов железа (II) отдельно не регламентируется, действующими санитарными нормативами устанавливается суммарный показатель содержания Fe (II) и Fe (III). Согласно СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества» (взамен СанПиН 2.1.4.559-96) предельная допустимая концентрация суммарного железа в воде не должна превышать 0,3 мг/дм³.

В подземных источниках водоснабжения в большинстве регионов России содержание этого химического элемента существенно превышает допустимые концентрации. Если концентрация ионов железа в воде пре-

вышает допустимое значение $0,3 \text{ мг/дм}^3$, то вода считается непригодной для питья и технического использования. Повышенное содержание ионов железа (II) в воде может привести к развитию в трубопроводах железистых бактерий, использующих в процессе жизнедеятельности энергию, выделяемую при окислении соединений железа с низшей валентностью в соединения с высшей валентностью. Продукты жизнедеятельности бактерий являются канцерогенами. Они накапливаются в больших количествах, вследствие чего могут уменьшить сечение, а иногда полностью закупорить водопроводные трубы. Вместе с тем железообрастание внутри труб является идеальной средой для развития кишечной палочки, гнилостных бактерий, различных других микроорганизмов.

Избыток растворенных ионов железа (II) в воде полностью не выводится из организма человека и накапливается в тканях, вытесняя или заменяя другие микроэлементы: кальций, цинк и др. Это приводит к различным заболеваниям, таким как дерматиты, сахарный диабет, функциональные расстройства почек и центральной нервной системы. Поэтому необходимо контролировать содержание ионов железа (II) в воде.

Для количественного определения ионов железа (II) используют фотоколориметрический метод, преимуществами которого являются простота, высокая точность ($1 \dots 2 \%$) и чувствительность.

Фотоколориметрия – метод анализа, основанный на измерении поглощения света окрашенными растворами в видимой области спектра ($400 \dots 760 \text{ нм}$).

К веществам, используемым для фотоколориметрического анализа, предъявляют следующие требования. Во-первых, определяемое вещество должно быть либо само окрашено, либо давать окрашенные продукты реакции при взаимодействии с реактивами. Во-вторых, оно должно быть устойчивым и прочным, а также иметь постоянный состав, отвечающий определенной химической формуле. Устойчивость окраски соединений зависит от pH среды, порядка и количества добавляемого реактива и должна сохраняться не менее 15 минут.

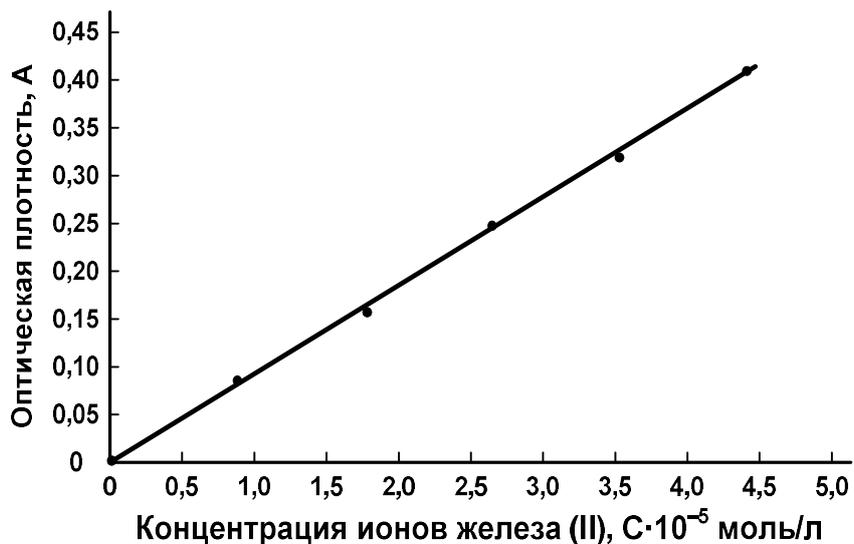
Интенсивность окраски раствора находится в прямой зависимости от концентрации растворенного вещества и толщины слоя раствора. Эта зависимость выражается основным законом колориметрии – законом Бугера–Ламберта–Бера, одна из форм которого имеет вид

$$A = -\varepsilon cl, \quad (5.1)$$

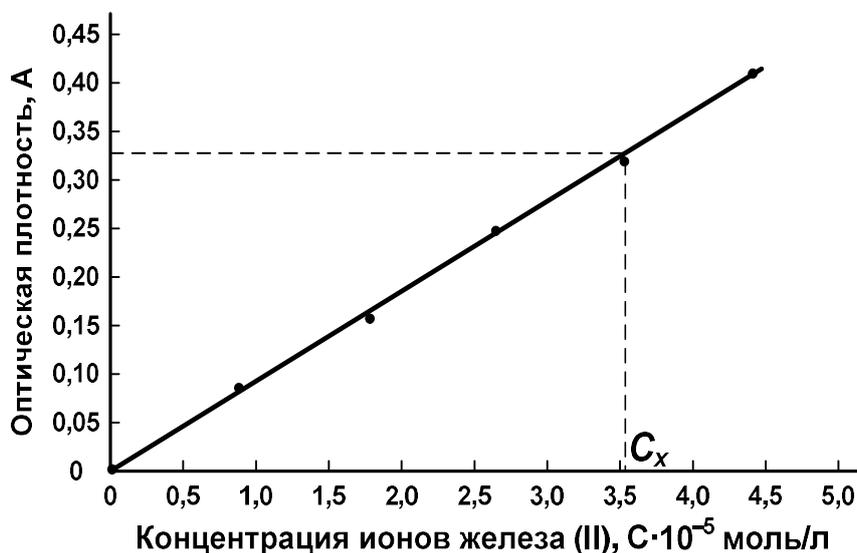
где A – оптическая плотность раствора; ε – молярный коэффициент, который равен оптической плотности раствора с концентрацией 1 моль/л и толщиной слоя 1 см; l – толщина слоя раствора, см; c – концентрация раствора.

Уравнение (5.1) позволяет построить график зависимости оптической плотности от концентрации ионов железа (II), так называемый градуировочный график.

«Метод градуировочного графика» заключается в установлении зависимости оптической плотности от концентрации окрашенного раствора. По оси абсцисс откладывают значения концентраций ионов железа (II), а по оси ординат – оптической плотности. В результате получается прямая, проходящая через начало координат (рис. 5.2, а).



а



б

Рис. 5.2. Градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации ионов железа (II)

Для нахождения концентрации ионов Fe^{2+} в анализируемом растворе необходимо экспериментальным путем определить его оптическую плотность (A), на оси ординат отложить значение A , провести прямую, параллельную оси абсцисс, до пересечения с графиком, а затем восстановить перпендикуляр на ось концентраций (рис. 5.2, б). Полученное значение C_x будет являться неизвестной концентрацией катионов железа в анализируемом растворе.

Экспериментальная часть

Цель работы: экспериментальное определение концентрации ионов железа (II) в анализируемом растворе.

Исследования проводятся с использованием учебно-лабораторного комплекса «Электрохимия» (рис. 5.3, а) или «Неорганическая химия» (рис. 5.3, б).



а



б

Рис. 5.3. Общий вид учебно-лабораторных комплексов, используемых в работе

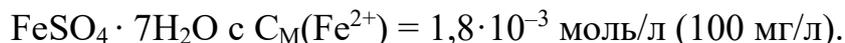
Оборудование и реактивы

Оборудование: УЛК «Электрохимия» или «Неорганическая химия»; датчик «Фотоколориметр» на 470 нм; штатив с лапками (2 шт.); мерные колбы объемом 50 мл (2 шт.); мерные пипетки на 5 мл (3 шт.); мерная пипетка на 10 мл; пробирки на 12 мл (7 шт.); мерный цилиндр на 10 мл; стакан для слива; фильтровальная бумага.

Реактивы: стандартный раствор $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, с концентрацией ионов железа (II) равной 100 мг/л, рабочий раствор $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, с концентрацией ионов железа (II) равной 10 мг/л, 10%-й водный раствор сульфосалициловой кислоты, 25%-й раствор аммиака, этиловый спирт.

Инструкция для лаборантов

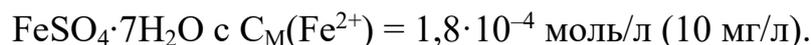
Приготовить стандартный раствор:



1. Взвесить 49,6 мг $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, поместить навеску в мерную колбу на 100 мл, растворить в небольшом объеме дистиллированной воды.

2. Добавить 0,2 мл концентрированной HCl и довести объем раствора до метки дистиллированной водой.

Приготовить рабочий раствор:



1. С помощью мерной пипетки поместить 10 мл стандартного раствора с концентрацией ионов железа (II) равной 100 мг/л в мерную колбу на 100 мл.

2. Довести объем раствора до метки дистиллированной водой. При необходимости объем стандартного и рабочего растворов можно увеличить.

Методика приготовления эталонных растворов

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить 5 эталонных растворов из рабочего раствора, приготовленного лаборантами.

Работа проводится в команде. Студенты работают в группах по 2–3 человека. Каждая группа готовит один эталонный раствор с концентрацией железа (II), указанной преподавателем (табл. 5.3).

Таблица 5.3

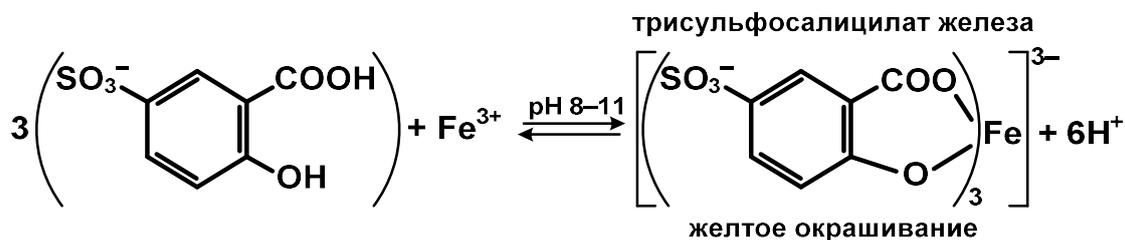
Данные для приготовления эталонных растворов

№ колбы	Объем рабочего раствора Fe^{2+} , мл	Объем салициловой кислоты, мл	Объем аммиака, мл	Концентрация ионов Fe^{2+} , $C \cdot 10^{-5}$ моль/л	Концентрация ионов Fe^{2+} , C , мг/л
1	2,5	5	5	0,89	0,5
2	5,0	5	5	1,79	1,0
3	7,5	5	5	2,7	1,5
4	10,0	5	5	3,6	2,0
5	12,5	5	5	4,5	2,5

1. В колбу на 50 мл с помощью мерной пипетки поместите необходимый объем рабочего раствора (табл. 5.3).

2. Добавьте в колбу пипеткой на 5 мл указанные объемы 10%-го раствора сульфосалициловой кислоты и 25%-го раствора аммиака. Содержимое колбы доведите до метки дистиллированной водой и тщательно перемешайте.

Добавление сульфосалициловой кислоты и аммиака необходимо для образования окрашенного в желтый цвет комплексного соединения.



Методика приготовления холостого раствора

Холостой раствор используется для калибровки фотодатчика.

С помощью мерной пипетки добавьте 5 мл 10%-го раствора сульфосалициловой кислоты и 5 мл 25%-го раствора аммиака в колбу на 50 мл. Содержимое колбы доведите до метки дистиллированной водой и тщательно перемешайте.

Описание и подготовка к работе учебно-лабораторного комплекса «Электрохимия»

Установка «Электрохимия» (рис. 5.4) представляет собой платформу 1, на поверхности которой выделены две области для перемешивания 2 и размещены два штатива 3 с лапками 4 для закрепления фотодатчика и вольтметра. На передней панели платформы имеется экран 6, на котором отражается вся информация о производимых действиях, а также кнопка «ввод» 7 и курсоры «▲» или «▼» 5, позволяющие переходить от одного действия к другому.

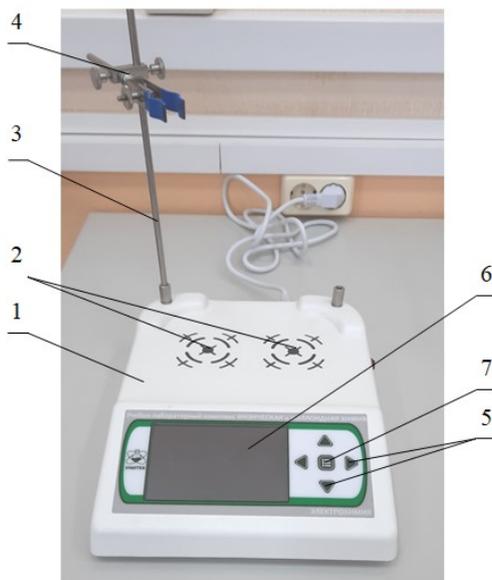


Рис. 5.4. Учебно-лабораторный комплекс «Электрохимия»

Запуск работы установки начинается с нажатия на клавишный переключатель на правой боковой части модуля. Программное обеспечение загружается в течение 1–2 минут. Выберите «Открытый эксперимент» нажатием кнопки «Ввод» (рис. 5.5, а). С помощью курсоров «▲» и «▼» и кнопки «Ввод» выберите тип эксперимента «Кинетика» (рис. 5.5, б). Выбор опции всегда подтверждаете нажатием кнопки «Ввод».

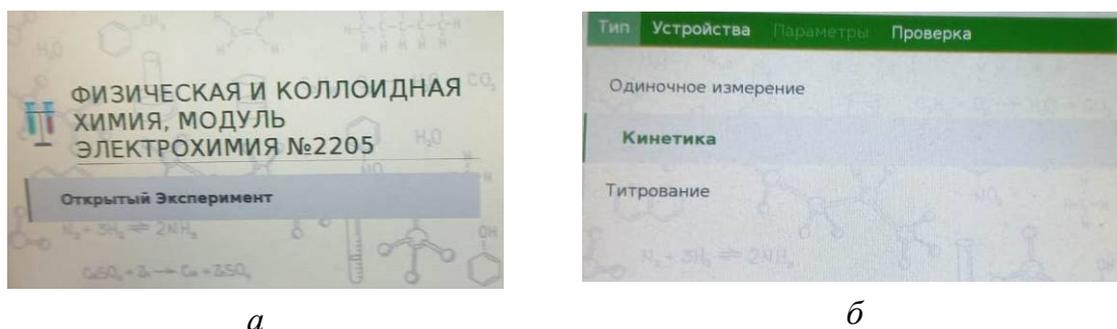


Рис. 5.5. Выбор типа эксперимента

С помощью курсора «▼» и кнопки «Ввод» перейдите в строке выбора в раздел «Устройства» (рис. 5.6) и поставьте метку рядом с опцией «Фотоколориметр», тем самым указав устройство, с которым вы будете работать.

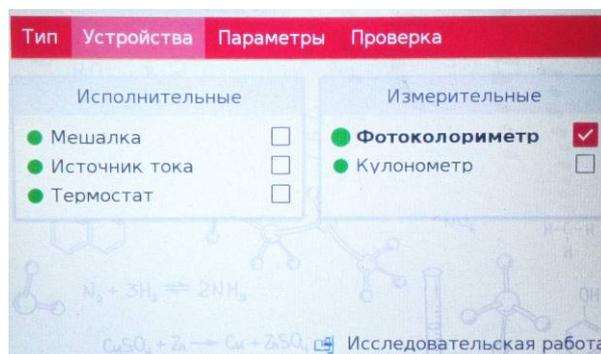


Рис. 5.6. Выбор устройства для проведения эксперимента

После успешного входа в программу соответствие между измерительными каналами и датчиками устанавливается автоматически. Установка готова к работе.

Калибровка фотоколориметра

Перед началом работы установку необходимо откалибровать. Мерным цилиндром отмерьте 10 мл холостого раствора и поместите в пробирку для проведения эксперимента, опустите в нее фотодатчик на 470 нм таким образом, чтобы он не касался стенок. Пробирку и датчик закрепите в лапках штатива.

Выберите на экране опцию «Фотоколориметр», правым курсором «►» перейдите в строке выбора в раздел «Проверка». Затем со строки «Начать эксперимент» (подсвечена зеленым) перейдите вверх в раздел «Измерительные». Нажмите кнопку «Ввод» и перейдите к калибровке прибора, для чего в строке «Необходимые значения» (рис. 5.7, а) выставите нулевое значение многократным нажатием на курсоры «▲» и «▼». Подтвердите установленное значение кнопкой «Ввод» и перейдите на надпись «Готово» (подсвечена зеленым) (рис. 5.7, б). Калибровка закончена.

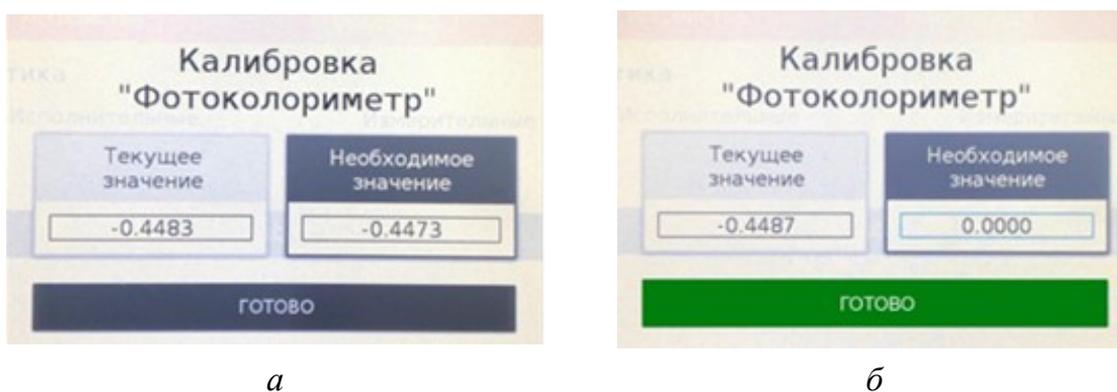


Рис. 5.7. Калибровка колориметра

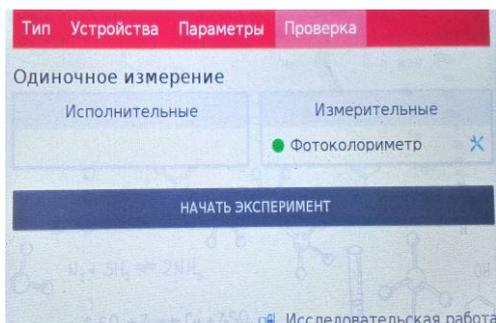
Опыт 1. Построение градуировочного графика

1. В 5 пробирок на 12 мл с помощью мерного цилиндра поместите по 10 мл приготовленных эталонных растворов с разной концентрацией катионов железа. Перед вторичным использованием цилиндра ополосните его дистиллированной водой. Пробирки с эталонными растворами подпишите, указав концентрации раствора, и установите в штативе в последовательности от меньших концентраций к большим.

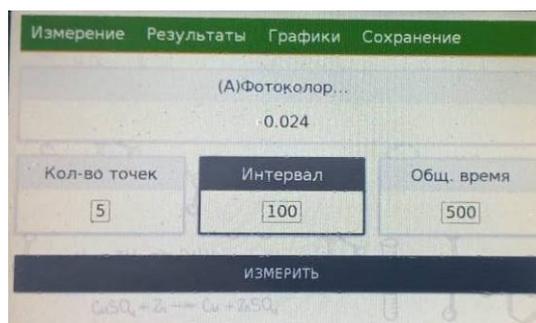
2. На экране прибора выберите опцию «Начать эксперимент» (рис. 5.8, а) и задайте условия проведения эксперимента: число точек измерения 5, интервал измерения – 100 секунд (рис. 5.8, б) (для этого используйте курсоры «►» и «▲» и кнопку «Ввод»).

3. Закрепите пробирку с первым эталонным раствором ($C(\text{Fe}^{2+}) = 0,89 \cdot 10^{-5}$ моль/л) в лапке правого штатива, фотодатчик опустите в пробирку и закрепите его в левом штативе (рис. 5.9).

Внимание! Для получения корректных результатов датчик необходимо располагать строго вертикально, так, чтобы он не касался стенок пробирки.



а



б

Рис. 5.8. Условия проведения эксперимента



Рис. 5.9. Установка в собранном виде

4. Нажмите кнопку «Измерить» (рис. 5.8) и приступайте к измерению оптической плотности. По истечении 20 с, когда значение оптической плотности перестанет изменяться, запишите результаты измерения в таблицу экспериментальных данных.

№ пробирки	1	2	3	4	5
Концентрация Fe^{2+} , С, мг/л	0,5	1	1,5	2,0	2,5
Концентрация Fe^{2+} , $\text{С} \cdot 10^{-5}$, моль/л	0,89	1,79	2,7	3,6	4,5
Оптическая плотность A					

5. После проведения эксперимента тщательно промойте пробирку, фотодатчик аккуратно протрите ватной палочкой, смоченной в спирте, затем ополосните дистиллированной водой и осушите фильтровальной бумагой.

6. Повторите эксперимент с оставшимися эталонными растворами начиная с п. 3.

7. Постройте график зависимости оптической плотности от концентрации ионов железа (II) в Microsoft Excel.

Обработка экспериментальных данных опыта 1

В таблицу Microsoft Excel введите значения оптической плотности и концентрации ионов железа (II), как показано на рис. 5.10.

	A	B
1	Градуировочный график определения железа (II)	
2	Оптическая плотность, A	Концентрация ионов железа (II), $C \cdot 10^{-5}$ моль/л
3	0	0
4	0,28	1,43
5	0,38	1,79
6	0,47	2,14
7	0,62	2,68
8	0,81	3,21

Рис. 5.10. Ввод экспериментальных данных в таблицу Microsoft Excel

Постройте график зависимости оптической плотности от концентрации ионов железа (II). Для этого выберите точечную диаграмму с маркерами (рис. 5.11).

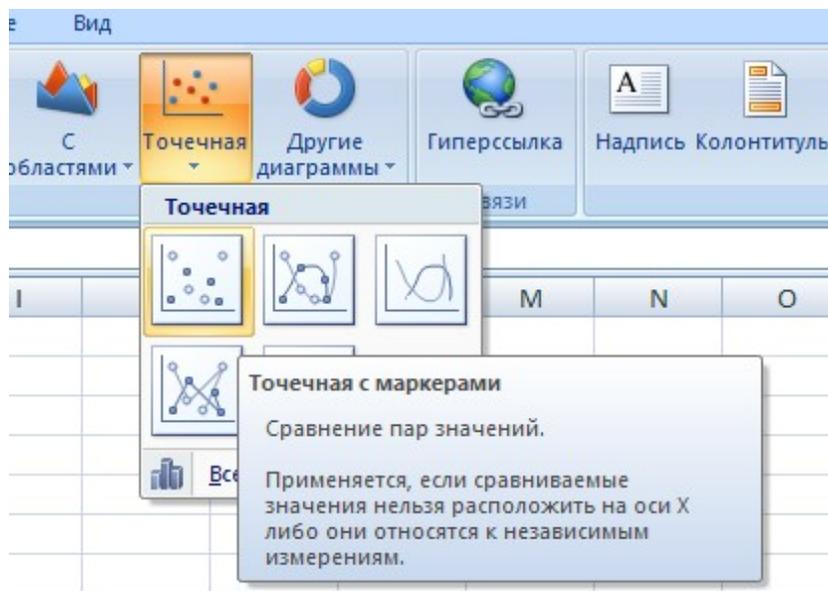


Рис. 5.11. Выбор точечной диаграммы

Проведите линию тренда (рис. 5.12). Для этого выделите график, нажмите правую кнопку мыши и во всплывающем окне выберите опцию «Добавить линию тренда».

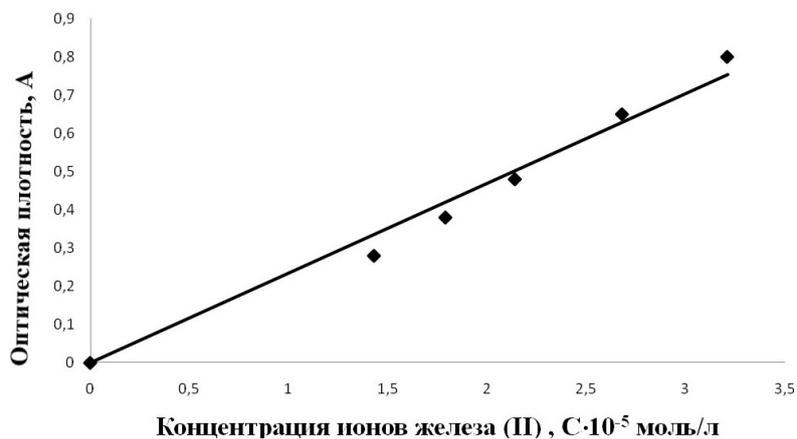


Рис. 5.12. Вид графика с линией тренда

Опыт 2. Определение концентрации ионов железа (II) в водном растворе

1. Получите у преподавателя раствор с неизвестной концентрацией ионов железа.
2. В пробирку объемом 12 мл с помощью мерного цилиндра поместите 10 мл анализируемого раствора.
3. Закрепите пробирку с раствором в лапке правого штатива, фотодатчик опустите в пробирку и закрепите его в левом штативе.
4. Проведите измерение оптической плотности анализируемого раствора, как описано в опыте 1, начиная с п. 3. Запишите полученное значение в отчет.
5. Используя градуировочный график, определите концентрацию ионов железа (II) в растворе (рис. 5.2).
6. Рассчитайте относительную погрешность измерения концентрации ионов железа (II) в анализируемом растворе:

$$\eta = \left| \frac{c_{\text{Fe(II)}}^{\text{эксп}} - c_{\text{Fe(II)}}^{\text{теор}}}{c_{\text{Fe(II)}}^{\text{теор}}} \right| \cdot 100 \% .$$

Истинное значение узнайте у преподавателя.

7. Сформулируйте вывод по результатам работы.

Описание и подготовка к работе учебно-лабораторного комплекса «Неорганическая химия»

Установка «Неорганическая химия» (рис. 5.13) представляет собой платформу 1. В отверстия задней части платформы вставлены два штатива с прикрепленными лапками 2, предназначенными для закрепления датчиков и пробирки. В правой части платформы имеется экран 3, на котором отражается вся информация о производимых действиях.

Запуск работы установки начинается с нажатия на клавишный переключатель на задней панели УЛК. При этом на экране появляется информация о готовности прибора к работе (рис. 5.14). Выберите тип эксперимента «Кинетика».



Рис. 5.13. Учебно-лабораторный комплекс «Общая и неорганическая химия»

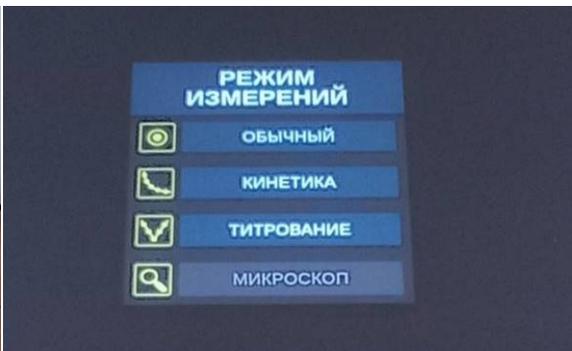


Рис. 5.14. Запуск установки

Калибровка фотоколориметра

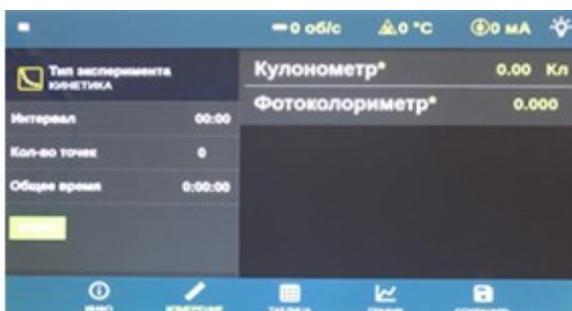
Перед началом работы установку необходимо откалибровать. Мерной пипеткой отмерьте 10 мл холостого раствора и поместите в пробирку для проведения эксперимента. В пробирку опустите датчик оптической плотности (фотодатчик) на 470 нм таким образом, чтобы он не касался стенок пробирки.

1. На экране выберите опцию «Фотоколориметр», откроется всплывающее окно с цифровой клавиатурой. В строке «крутизна» автоматически выставлено значение «1,000». В поле «сдвиг» установите нулевое значение, для этого кнопкой «Del» удалите текущее значение и введите «0», затем нажмите ↵.

2. Зафиксируйте в отчете текущее показание датчика в строке «Фотоколориметр» (например, датчик отображает $-0,136$) (рис. 5.15, а).



а



б

Рис. 5.15. Калибровка фотоколориметра

3. Снова нажмите на строку «Фотоколориметр» и введите в поле «Сдвиг» зафиксированное значение датчика с обратным знаком (сдвиг $b = 0,136$), подтвердите значение кнопкой «Ввод». В строке «Фотоколориметр» появится нулевое значение (рис. 5.15, б). Калибровка закончена.

Опыт 1. Построение градуировочного графика

1. В 5 пробирок на 12 мл с помощью мерных цилиндров на 10 мл поместите по 10 мл приготовленных эталонных растворов с разной концентрацией катионов железа. Перед вторичным использованием цилиндра ополосните его дистиллированной водой. Пробирки с эталонными растворами подпишите, указав концентрации раствора, и установите в штативе в последовательности от меньших концентраций к большим.

2. Задайте условия эксперимента (рис. 5.16): число точек измерения – 5, интервал измерения – 1 минута.

3. Закрепите пробирку с первым эталонным раствором ($C(\text{Fe}^{2+}) = 0,89 \cdot 10^{-5}$ моль/л) в лапке правого штатива, фотодатчик опустите в пробирку и закрепите его в левом штативе (рис. 5.17).

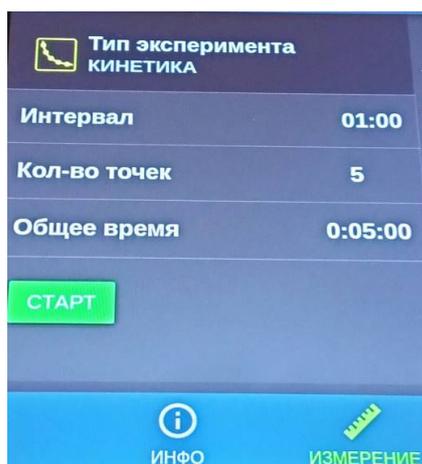


Рис. 5.16. Условия проведения эксперимента

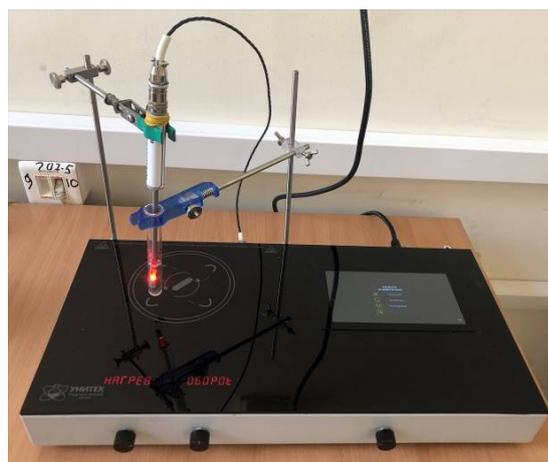


Рис. 5.17. Установка для изучения зависимости оптической плотности от концентрации ионов железа (II)

Внимание! Для получения корректных результатов, датчик необходимо располагать строго вертикально, так, чтобы он не касался стенок пробирки.

4. Нажмите на кнопку «Старт». На экране прибора появится значение оптической плотности первого эталонного раствора ионов железа (II) ($C(\text{Fe}^{2+}) = 0,89 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

5. После проведения эксперимента тщательно промойте пробирку и датчик, ополосните дистиллированной водой и спиртом. Осушите датчик фильтровальной бумагой.

6. Повторите эксперимент с оставшимися эталонными растворами начиная с п. 3.

7. Полученные данные запишите в таблицу.

№ пробирки	1	2	3	4	5
Концентрация Fe^{2+} , С, мг/л	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Концентрация Fe^{2+} , $\text{С} \cdot 10^{-5}$, моль/л	0,89	1,79	2,7	3,6	4,5
Оптическая плотность, А					

8. Постройте график зависимости оптической плотности от концентрации ионов железа (II) в Microsoft Excel, используя экспериментальные данные (см. раздел «Обработка экспериментальных данных опыта 1»).

Опыт 2. Определение концентрации ионов железа (II) в водном растворе

1. Получите у преподавателя раствор с неизвестной концентрацией ионов железа.

2. В пробирку объемом 12 мл с помощью мерного цилиндра поместите 10 мл анализируемого раствора.

3. Закрепите пробирку с раствором в лапке левого штатива, фотодатчик опустите в пробирку и закрепите его в правом штативе.

4. Проведите измерение оптической плотности анализируемого раствора, как описано в опыте 1, начиная с п. 3. Запишите полученное значение в отчет.

5. Используя градуировочный график, определите концентрацию ионов железа (II) в растворе (см. рис. 5.2).

6. Рассчитайте относительную погрешность измерения концентрации ионов железа (II) в анализируемом растворе по формуле

$$\eta = \left| \frac{c_{\text{Fe(II)}}^{\text{эксп}} - c_{\text{Fe(II)}}^{\text{теор}}}{c_{\text{Fe(II)}}^{\text{теор}}} \right| \cdot 100 \%$$

7. Сформулируйте вывод по результатам работы.

Контрольные вопросы и задания

1. Сформулируйте основной закон светопоглощения.
2. Что является источником железа в природных водах?
3. От чего зависит концентрация ионов железа в воде? При какой концентрации железа вода непригодна для питьевого и технологического применения?
4. Какие требования предъявляются к определяемым веществам в фотокolorиметрическом анализе?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Современное состояние экономики России требует серьезной модернизации производства на промышленных предприятиях, переориентации на перспективные конкурентоспособные технологии. Решение поставленной задачи невозможно без высококвалифицированных специалистов, способных творчески мыслить, владеющих современными методами исследования и обработки экспериментальных данных. Обучение специалистов нового уровня требует модернизации учебного процесса, внедрения современного высокотехнологичного оборудования.

Коллектив сотрудников Томского политехнического университета разработал цикл лабораторных работ для студентов первого курса, изучающих дисциплину «Химия». Впервые экспериментальные работы предлагается осуществлять не в пробирках, не в имитаторах, а с использованием лабораторных комплексов, оснащенных датчиками, термостатами, электронными сенсорами, программным обеспечением.

Такое выполнение лабораторных работ позволит актуализировать исследовательский потенциал студентов уже на младших курсах, ориентировать их на понимание современных методов организации эксперимента и его роли в научных исследованиях, сформировать навыки работы с оборудованием, обработки и анализа экспериментальных данных с использованием компьютерных технологий.

Настоящее пособие может быть использовано не только для проведения лабораторных занятий, но и при организации научно-исследовательской работы студентов, а также проектной деятельности школьников.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коровин Н.В. Общая химия : учебник / Н.В. Коровин. – 13-е изд., перераб. и доп. – Москва : Академия, 2011. – 489 с.
2. Глинка Н.Л. Общая химия : учебник для академического бакалавриата. В 2 томах / Н.Л. Глинка ; под ред. В.А. Попкова, А.В. Бабкова. – 19-е изд., перераб. и доп. – Москва : Юрайт, 2015. – 718 с.
3. Карапетьянц М.Х. Общая и неорганическая химия : учебник / М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. – 5-е изд. – Москва : Либроком, 2015. – 592 с.
4. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия : учебник / Н.С. Ахметов. – 8-е изд., стер. – Санкт-Петербург : Лань, 2014. – 743 с.
5. Мирошниченко Ю.Ю. Химические загрязнения в биосфере и их определение : учебное пособие / Ю.Ю. Мирошниченко, Т.А. Юрмазова, Н.Б. Шахова. – Томск : Изд-во НИТПУ, 2012. – 91 с.
6. Лабораторный практикум по курсу химии для бакалавров технических специальностей / С.Л. Березина, А.М. Голубев, В.М. Горшкова и др. – Москва : Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2014. – 116 с.
7. Алыкова Т.В. Аналитическая химия объектов окружающей среды. Лабораторные работы. Вопросы. Задачи : учебное пособие / Т.В. Алыкова. – Астрахань : Изд-во АГУ, 2016. – 196 с.
8. Коровин Н.В. Лабораторные работы по химии : учебное пособие / Н.В. Коровин, Э.И. Мигулина, Н.Г. Рыжова. – Москва : Высшая школа, 2001. – 256 с.
9. Стась Н.Ф. Лабораторный практикум по общей и неорганической химии : учебное пособие / Н.Ф. Стась, А.А. Плакидкин, Е.М. Князева. – Москва : Альянс, 2022. – 207 с.
10. Сталюгин В.В. Общая химия. Руководство к практическим и лабораторным занятиям : учебное пособие / В.В. Сталюгин, В.И. Михайлов, А.Г. Краснов. – Сыктывкар : Изд-во СГУ им. Питирима Сорокина, 2021. – 353 с.
11. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. – Санкт-Петербург : Иван Федоров, 2003. – 240 с.
12. Стась Н.Ф. Справочник по общей и неорганической химии: учебное пособие для вузов / Н.Ф. Стась. – 4-е изд. – Москва : Издательство Юрайт, 2022. – 96 с.
13. ПНД Ф 14.1:2:4.50–96. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации общего железа в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с

сульфосалициловой кислотой. Введ. 23.03.2011. – Москва : Федеральная служба по надзору в сфере природопользования, 2011. – 7 с.

14. ГОСТ 4011–72. Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа. – Москва : Изд-во стандартов, 1972. – 472 с.

15. Геохимические типы железосодержащих подземных вод с окислительно-нейтральной реакцией / С.Р. Крайнов, Г.А. Соломин, В.И. Василькова, Л.П. Крайнова и др. // Геохимия. – 1982. – № 3. – С. 400–420.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	1
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1	
Определение энтальпии растворения и энтальпии гидратации веществ	4
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2	
Определение кинетических параметров химической реакции	26
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3	
Гальванические элементы	51
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4	
Электролиз водных растворов солей	69
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5	
Фотоколориметрическое исследование водных сред	91
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	109
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	110

Учебное издание

АБРАМОВА Полина Владимировна
ВАЙТУЛЕВИЧ Елена Анатольевна
ГОЛУШКОВА Евгения Борисовна
КНЯЗЕВА Елена Михайловна
МАЧЕХИНА Ксения Игоревна
МИРОШНИЧЕНКО Юлия Юрьевна
ПЕРЕВЕЗЕНЦЕВА Дарья Олеговна
РООТ Людмила Олеговна
СМИРНОВА Валентина Владимировна
УСТИНОВА Эльвира Маратовна

ПРАКТИКУМ ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебно-методическое пособие

Корректурa *Д.В. Заремба*
Компьютерная верстка *Д.В. Сотникова*
Дизайн обложки *Т.В. Буланова*

Подписано к печати 04.03.2024. Формат 60×84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать CANON. Усл. печ. л. 6,57. Уч.-изд. л. 5,94.
Заказ 65-24. Тираж 100 экз.



ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ