

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»**

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

А.И. Смирнова

М.М. Ишанходжаева

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть 2

Учебное пособие

Санкт-Петербург

2018

УДК 541.1 (075)

ББК 24.5 я 7

С 507

Смирнова А.И., Ишанходжаева М.М. Физическая химия: учебное пособие / ВШТЭ СПбГУПТД. - СПб., 2018. Часть 2 – 70 с.

Настоящее пособие содержит краткую теоретическую часть по темам учебного курса физической химии, включенным в учебные программы студентов ВШТЭ СПбГУПТД, и порядок выполнения лабораторных работ; имеет целью закрепление и развитие способности студентов применять знания теоретического материала на практике.

Пособие предназначается для бакалавров, студентов, обучающихся по программе безотрывного метода обучения, а также магистрантов института технологии ВШТЭ СПбГУПТД.

Рецензенты: профессор кафедры физической химии СПбТИ,
д-р хим. наук А.А. Слободов;
доцент кафедры физики ВШТЭ СПбГУПТД,
канд. хим. наук О.Ю. Деркачева.

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом ВШТЭ СПбГУПТД в качестве учебного пособия.

© Смирнова А.И.,

Ишанходжаева М.М., 2018

© Высшая школа технологии

и энергетики СПбГУПТД, 2018

Редактор и корректор Н.П. Новикова

Техн. редактор Л.Я.Титова

Темплан 2018 г., поз. 56

Подп. к печати 13.06.18. Формат 60x84/16. Бумага тип. № 1. Печать офсетная. Объем 4,5 печ. л.; 4,5 уч.-изд. л. Тираж 100 экз. Изд. № 56. Цена «С». Заказ

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД, 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. Общие указания по технике безопасности и правила поведения в лаборатории.....	5
2. Требования к оформлению лабораторных работ.....	6
3. Правила построения графиков.....	7
4. Ограниченно-смешивающиеся системы (ОСС).....	9
Лабораторная работа № 7. Ограниченно-смешивающиеся системы.....	20
5. Строение вещества.....	23
Лабораторная работа № 8. Измерение удельной рефракции жидкости.....	34
6. Электропроводность электролитов.....	36
Лабораторная работа № 9. Определение электропроводности электролитов.....	45
7. Числа переноса ионов в растворе.....	49
Лабораторная работа № 10. Определение числа переноса ионов в растворе.....	53
8. Окислительно-восстановительные реакции	58
Лабораторная работа № 11. Измерение ЭДС элемента Даниэля – Якоби.....	62
9. Электрохимические процессы.....	64
Лабораторная работа № 12. Потенциометрия.....	68
Библиографический список.....	70

ВВЕДЕНИЕ

Настоящее учебное пособие включает в себя теоретические сведения по разделам «Электрохимия», «Химическое и фазовое равновесия», а также основные методики физико–химических измерений (с использованием рН–метров, поляриметров, кондуктометров), проведения соответствующих расчетов и графического представления результатов эксперимента.

Разделы пособия сгруппированы в соответствии с программой по физической химии. В начале каждого раздела идет описание теоретической части, далее - непосредственно описание эксперимента с подробным изложением хода выполнения лабораторной работы, в заключении идут вопросы для коллоквиума с целью оценки знаний обучающегося.

1. Общие указания по технике безопасности и правила поведения в лаборатории

Перед началом работы в новом семестре студенты проходят инструктаж по технике безопасности у ведущего преподавателя и расписываются в специальном журнале.

1. Лабораторные работы выполняются студентом в застегнутом (включая рукава) халате и при включенной тяге.
2. Запрещается включать аппаратуру и производить химические опыты до получения инструктажа и разрешения преподавателя.
3. Перед началом работы студент обязан внимательно прочитать её описание. Возникшие затруднения необходимо разрешать с преподавателем.
4. Собрав прибор или подготовив аппаратуру для выполнения лабораторной работы, студент должен до начала работы пригласить преподавателя или лаборанта для проверки правильности и безопасности эксплуатации собранной установки. После этого разрешается приступать к работе.
5. Все лабораторные работы должны производиться в последовательности, предусмотренной в разделе **“Ход выполнения лабораторной работы”**. Студент обязан четко выполнять распоряжения и указания преподавателя и дежурного лаборанта, касающиеся выполнения работы.
6. При работе в лаборатории необходимо соблюдать тишину и порядок, выключить мобильную связь, поддерживать чистоту на рабочем месте.
7. При использовании реактивов необходимо обращать внимание на надписи на этикетках. Отмерять растворы следует отдельными пипетками.
8. Не допускать попадания кислот, щелочей, фенолов, органических растворителей, растворов солей на кожные покровы. При попадании –

смыть под обильной струей воды. При попадании в глаза – промыть водой и обратиться в лечебное учреждение.

9. В работе № 7 необходимо использовать резиновые перчатки, так как фенол – органическая кислота!!! Работу (в том числе взвешивание) необходимо выполнять под тягой.
10. В лаборатории категорически запрещается использовать открытое пламя, употреблять пищу и напитки, нарушать порядок проведения лабораторной работы. Все манипуляции с летучими, огнеопасными, остро пахнущими веществами (кислоты, органические растворители, фенолы) следует проводить только под тягой.
11. После выполнения лабораторных работ студент обязан показать результаты преподавателю и привести в порядок свое рабочее место, а именно: выключить из сети электрические приборы; вымыть и ополоснуть дистиллированной водой посуду своего комплекта, помыть руки; проверить выключение воды и газа; сдать свое рабочее место дежурному студенту или лаборанту.

2. Требования к оформлению лабораторных работ

При оформлении лабораторных работ к ним предъявляются следующие требования:

- Каждая лабораторная работа выполняется на отдельном листе, который будет представлять журнал эксперимента.
- Под датой четко пишется и подчеркивается название работы, цель работы, целевые задачи, методика выполнения эксперимента.
- Таблицы экспериментальных данных заполняются четко, без помарок и исправлений.
- Все графики должны быть выполнены на миллиметровой бумаге, далее они клеиваются в журнал таким образом, чтобы не закрывать имеющийся на этой странице текст.

- Все расчеты по уравнениям, включая промежуточные результаты, обязательно должны быть приведены после описания методики эксперимента.
- Работа должна завершаться формулируемым студентом выводом, кратко и четко отражающим приобретенные знания, умения и навыки, например:

Выводы:

- 1. Освоена методика поляриметрического определения при помощи прибора “Поляриметр СМ-2”.*
- 2. Измерены углы вращения плоскости поляризации для реакционной смеси, состоящей из 10 мл 1 н. HCl и 10 мл 20%-го раствора сахарозы в различные моменты времени.*
- 3. Рассчитана константа скорости реакции инверсии сахарозы при 24 °С.*
- 4. Рассчитана энергия активации этой реакции.*

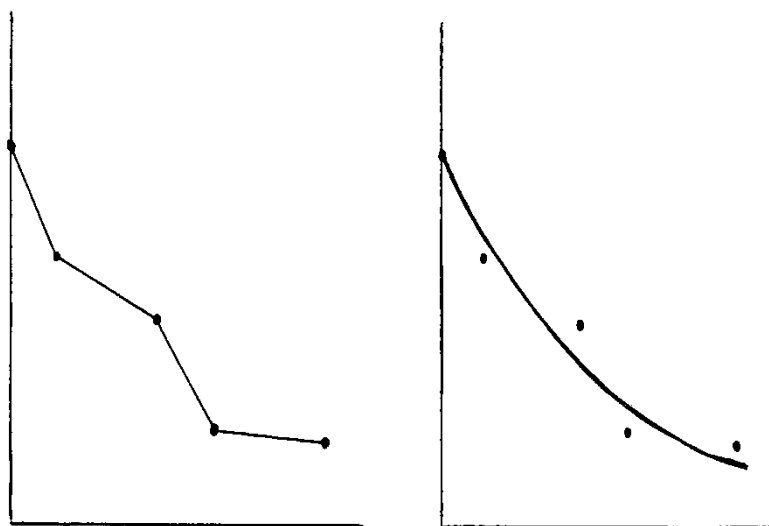
3. Правила построения графиков

В большинстве лабораторных работ по физической химии для получения необходимых для расчетов величин используется графический метод. Поскольку точность числовых величин, определяемых этим методом, зависит от правильности построения графика, рекомендуется руководствоваться следующими правилами:

- График строится, как правило, на миллиметровой (координатной) бумаге.
- Для обозначения осей координат должны использоваться общепринятые обозначения величин с обязательным указанием их размерности (если она имеется). Значение независимой переменной откладывается по оси абсцисс, зависимой – по оси ординат.
- Масштаб выбирается так, чтобы изображение (собственно график) по возможности занимало все координатное поле.

- На осях координат ставятся через равные промежутки отметки, соответствующие кратным масштабным числам. Во избежание неточностей при отсчете и загромождения графика на осях координат не отмечаются точки, соответствующие экспериментальным данным.
- Экспериментальные точки наносятся на координатное поле. Они должны быть ясно видны, даже если на них накладывается линия. Как правило, точки не соединяются посторонними линиями с осями координат.

Если это специально не оговорено или не диктуется характером исследуемой зависимости, экспериментальные точки соединяются плавными усредняющими кривыми, проводимыми с помощью лекал, или усредняющими прямыми, проводимыми по линейке. Пример построения графика зависимости поверхностного натяжения раствора от концентрации поверхностно-активного вещества (изотерма поверхностного натяжения):

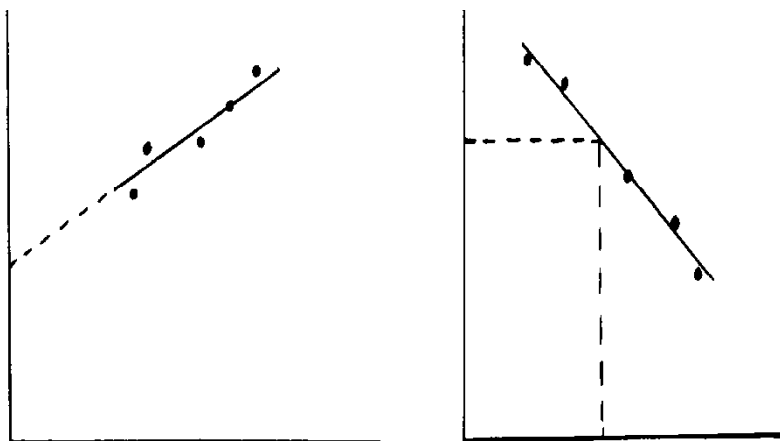


неправильно

правильно

Если искомая величина находится *экстраполяцией* прямолинейного графика, то линия продолжается до пересечения с осью координат по

линейке пунктиром. Если она определяется *интерполяцией*, то исходная и искомая точки соединяются с графиком также пунктиром.



экстраполяция

интерполяция

4. Ограниченно-смешивающиеся системы (ОСС)

Ограниченно - смешивающиеся системы – системы, образующие при определенном соотношении компонентов, температуры и давлении две фазы, имеющие границу раздела. Если смешивать две жидкости с ограниченной растворимостью, то в некотором интервале температур и концентраций они будут неограниченно смешиваться друг с другом с образованием одной гомогенной фазы (раствора). В других интервалах температур и концентраций система будет распадаться на две гомогенные фазы, находящиеся в равновесии: раствор первого компонента во втором и второго компонента в первом. Система в целом гетерогенна, при неизменной температуре состав каждого из равновесных слоев остается постоянным.

Температура, выше или ниже которой имеет место неограниченная взаимная растворимость компонентов, называется критической температурой растворения. Под критической температурой растворения понимают ту температуру, при которой составы двух равновесных жидких фаз одинаковы. Например, система А-В, состоящая из компонентов А и В (например, вода и фенол). При определенной температуре и соотношении

компонентов А и В четко наблюдается наличие двух фаз (например, жидкой и твердой фаз). Если нагреть систему, постоянно перемешивая, то исчезнет граница раздела фаз (например, вся система будет находиться в жидком состоянии). Эта температура называется **температурой исчезновения границы раздела фаз**. При дальнейшем повышении температуры раствор данной концентрации будет однофазным.

При охлаждении такого однофазного раствора при определенной температуре появится граница раздела двух фаз. Эта температура называется **температурой появления границы раздела фаз**.

Взаимная растворимость жидкостей. Все жидкости в той или иной степени растворимы друг в друге. Однако эта растворимость настолько различается, что системы можно разделить на несколько групп.

1. Жидкости, практически не растворимые друг в друге: бензол – вода, ртуть – вода и др.
2. Жидкости, ограниченно взаимно растворимые. Существуют следующие виды систем с ограниченной взаимной растворимостью жидкостей:
 - Системы с верхней критической температурой растворения (ВКТР) (фенол – вода, анилин – вода) (рис.1).

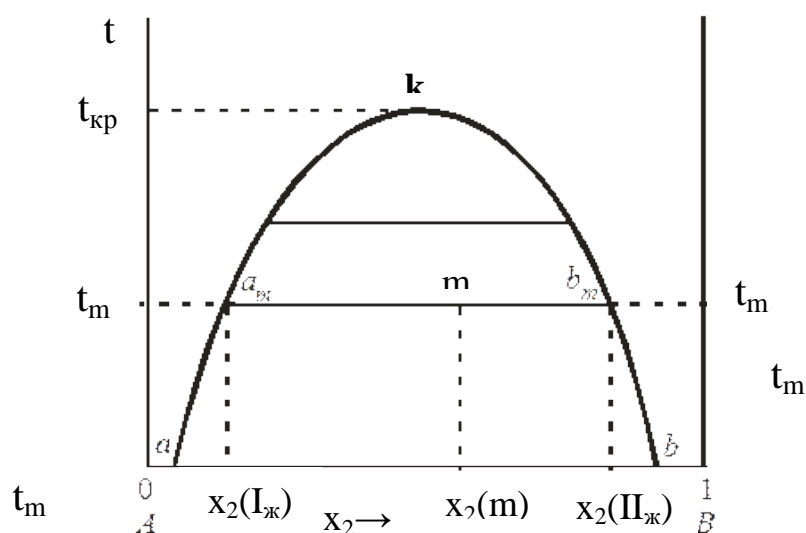


Рис.1. Диаграмма состояния системы ограниченно-смешивающихся жидкостей с верхней критической температурой растворения

На рассматриваемой диаграмме кривая akb , называемая кривой расслоения (ликвации), разделяет области существования гетерогенных (под кривой расслоения) и гомогенных (над кривой расслоения) систем. Составы равновесных жидких фаз находят по правилу соединительной прямой: фигуративные точки, изображающие состав всей системы и составы отдельных равновесных фаз, лежат на одной прямой, называемой нодой. Так, например, система состава $x_2(m)$, изображенная на диаграмме точкой m , при температуре t_m распадается на две равновесные фазы am и bm составов $x_2(Iж)$ и $x_2(IIж)$. Характерной особенностью расслаивающихся систем является то, что в гетерогенной области при заданной температуре с изменением состава всей системы составы отдельных фаз остаются постоянными, меняется только их количественное соотношение (определяется по правилу рычага). Повышение температуры ведет к увеличению взаимной растворимости жидкостей (составы жидких фаз сближаются), так что при некоторой температуре достигается полная взаимная растворимость жидкостей: например при $t_{кр} = 168\text{ }^\circ\text{C}$ для системы вода – анилин и при $t_{кр} = 65,8\text{ }^\circ\text{C}$ для системы фенол – вода (критические температуры растворения).

- Системы с нижней критической температурой растворения (НКТР) (триэтиламин – вода, диэтиламин - вода). Повышение температуры в таких системах приводит к уменьшению взаимной растворимости жидкостей. При температурах ниже критической температуры растворения наблюдается полная взаимная растворимость жидкостей, выше – система расслаивается.

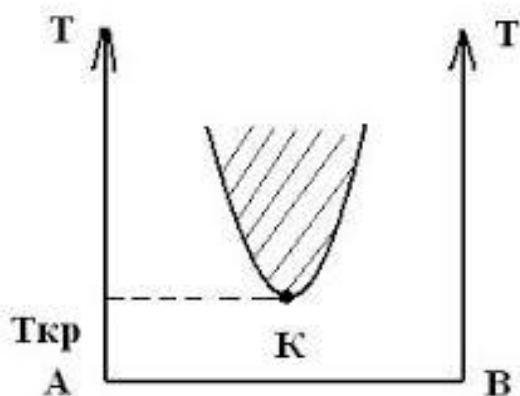


Рис. 2. Диаграмма состояния системы ограниченно - смешивающихся жидкостей с нижней критической температурой растворения

- Системы с верхней и нижней критическими температурами растворения (вода – никотин). Между двумя критическими температурами существует область, в которой система гетерогенна. Например, для системы никотин – вода критические температуры растворения равны 208 °С и 61 °С.

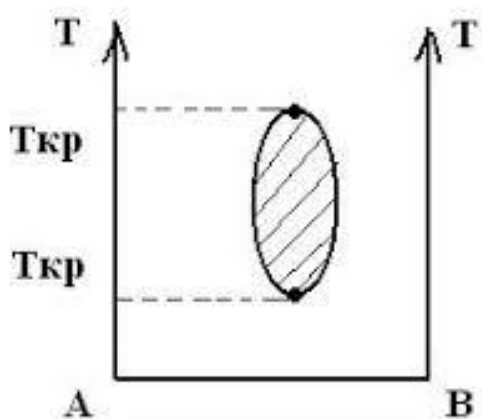


Рис. 3. Диаграмма состояния системы ограниченно - смешивающихся жидкостей с верхней и нижней критической температурами растворения

3. Жидкости, неограниченно растворимые друг в друге. Двухкомпонентные системы: метиловый спирт – вода, бензол – хлороформ и др. Трехкомпонентные системы: бензол – хлороформ – четыреххлористый углерод.

Рассмотрим растворимость на примере двойной системы анилин - вода, диаграмма состояния которой схематически приведена на рис.4. При

смешении воды и анилина в любых соотношениях образуются два слоя, один из которых представляет собой насыщенный раствор анилина в воде, а второй – насыщенный раствор воды в анилине. Кривая АК характеризует зависимость концентрации анилина в воде от температуры. Кривая ВК описывает изменение концентрации воды в анилине с изменением температуры.

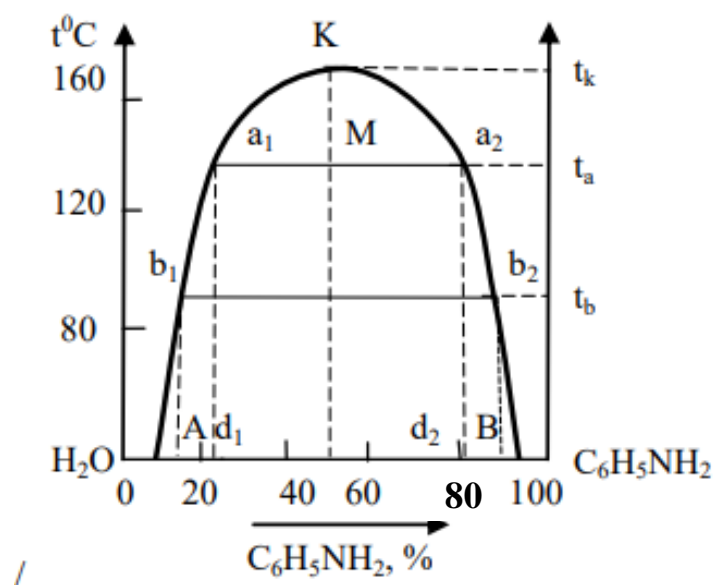


Рис. 4. Диаграмма состояния системы анилин-вода. Содержание анилина и воды в системе выражено в % (масс.)

Таким образом, с повышением температуры увеличивается взаимная растворимость компонентов, составы равновесных слоев сближаются, и при температуре t_k оба слоя становятся одинаковыми по составу: кривые АК и ВК сливаются. Температура t_k , выше которой жидкости смешиваются в любых соотношениях, образуя раствор, называют верхней критической температурой растворения. Кривую АКВ называют кривой расслоения, так как она разделяет диаграмму на две области – область существования гетерогенных систем (внутри кривой) и область существования гомогенных систем (вне кривой). Точки пересечения коннод (коннода (нода) – отрезок на фазовой диаграмме, соединяющий две точки, соответствующие равновесным при данных условиях фазам) a_1a_2 и b_1b_2 с кривой расслоения характеризуют составы находящихся в равновесии растворов (фаз).

Например, смесь анилина и воды при температуре t_a образует два слоя: анилиновый, состав которого характеризуется точкой d_2 , и водный, состав которого характеризуется точкой d_1 . Масса каждой фазы может быть найдена по правилу рычага как

$$\frac{\text{Масса раствора } C_6H_5NH_2 \text{ в } H_2O}{\text{Масса раствора } H_2O \text{ в } C_6H_5NH_2} = \frac{M_{a2}}{M_{a1}}.$$

Из изложенного выше следует, что добавление в систему при постоянной температуре некоторых количеств анилина и воды изменяет относительные количества находящихся в равновесии фаз при неизменном их составе. Известны также системы, имеющие нижнюю критическую точку растворения (кривая проходит через минимум), и системы, обладающие как верхней, так и нижней критической температурой. Для определения критической температуры растворения используют приближенное правило прямолинейного диаметра В.Ф. Алексева. Согласно этому правилу среднее арифметическое из состава равновесных жидких фаз является линейной функцией температуры, и точка пересечения этой прямой с кривой расслоения отвечает критической температуре растворения. Это правило, как и правило рычага, соблюдается, если состав выражен в массовых долях.

Одним из наиболее распространенных видов физико-химического анализа многокомпонентных систем является термический, сущность которого состоит в определении температур фазовых превращений путем анализа так называемых кривых охлаждения. **Кривыми охлаждения** называются кривые, изображающие зависимость температуры системы от времени охлаждения. Получаются они опытным путем. Для этого чистое вещество или смесь веществ определенного состава нагревают до жидкого состояния, а затем непрерывно и равномерно охлаждают, фиксируя температуру системы через равные промежутки времени. Полученные

данные изображаются в виде кривой, построенной в координатах «температура (T) – время (τ)».

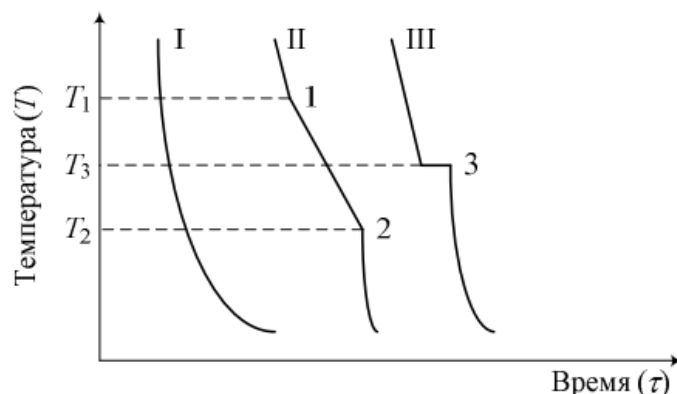


Рис.5. Различные виды простейших кривых охлаждения

Кривые охлаждения могут иметь различный вид; в одних случаях получаются простые кривые, в других – сложные. Различают три простейшие кривые охлаждения: плавную (кривая I, рис. 5), кривую с двумя точками перегиба (кривая II) и кривую с горизонтальным участком (кривая III).

Анализ кривых охлаждения основан на принципе непрерывности Н. С. Курнакова: при непрерывном изменении параметров системы свойства ее отдельных фаз изменяются также непрерывно, но лишь до тех пор, пока не изменится число или вид фаз. При появлении новых или исчезновении имевшихся фаз свойства системы изменяются скачкообразно.

С учетом этого принципа рассмотрим кривые на рис. 5.

Кривая I – температура при охлаждении системы снижается плавно, без скачков, следовательно, в данном температурном интервале в системе не происходит фазовых превращений, сопровождающихся тепловым эффектом.

Кривая II – до точки 1 идет охлаждение системы; в точке 1 (при T_1) наблюдается скачок, что свидетельствует о начале фазового превращения, сопровождающегося выделением тепла. Температура продолжает снижаться, но более медленно. В точке 2 (при T_2) выделение тепла прекращается, поэтому кривая вновь становится менее полой.

Следовательно, при температуре T_1 экзотермическое фазовое превращение началось, при T_2 закончилось.

Кривая III – до горизонтального участка охлаждение идет плавно, затем в точке 3 (при T_3) происходит фазовое превращение с выделением большого количества тепла, достаточного для полной компенсации тепла отводимого. Это фазовое превращение начинается и заканчивается при одной и той же температуре (T_3), которая остается постоянной до тех пор, пока это превращение не закончится. Затем охлаждение системы продолжается, температура снижается плавно.

Одной из наиболее простых диаграмм состояния двухкомпонентных конденсированных систем является диаграмма с простой эвтектикой, изображенная на рис. 6.

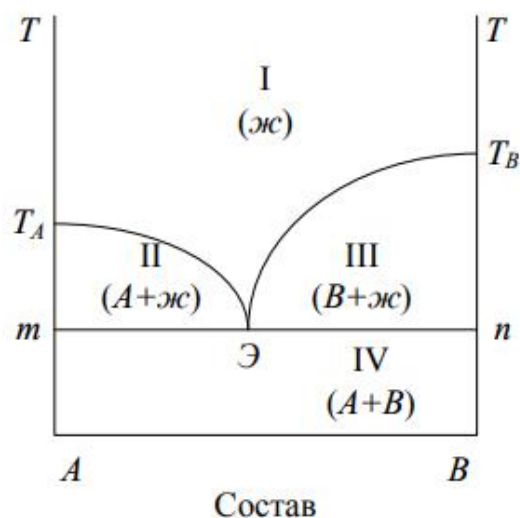


Рис.6. Диаграмма состояния с простой эвтектикой

Такая диаграмма характерна для систем, компоненты которых неограниченно растворимы в жидком состоянии и не растворимы в твердом состоянии. Такой характер взаимодействия веществ наблюдается, например, для систем: Au – Tl; Cd – Bi; KCl – NaCl; CaO – MgO и др.

Вся площадь диаграммы поделена линиями на четыре области (поля), которые имеют следующие значения:

I – область жидкого расплава; в любой точке этой области система гомогенна, состоит из одной жидкой фазы (расплава);

II – область существования системы в виде двух фаз: кристаллов компонента А и жидкого расплава, состав которого зависит от температуры;

III – область равновесия между кристаллами В и жидким расплавом;

IV – область, соответствующая механической смеси кристаллов А и В.

Значения линий: $T_A \text{Э} T_B$ – ликвидус, состоящий из двух частей – $T_A \text{Э}$ и $\text{Э} T_B$. $T_A \text{Э}$ – совокупность точек начала кристаллизации компонента А (T_A – температура кристаллизации чистого А).

Каждая точка этой кривой указывает температуру, при которой начинается кристаллизация компонента А из расплава определенного состава. Кроме того, эта же точка указывает состав жидкости, из которой начинается кристаллизация А при охлаждении расплава до заданной температуры, т.е. состав жидкой фазы, находящейся при определенной температуре в равновесии с кристаллами А.

Кривая $\text{Э} T_B$ имеет аналогичное значение, но твердая фаза представляет в этом случае кристаллы компонента В. Каждая точка на кривой $\text{Э} T_B$ отражает растворимость В в расплаве (или растворе). В любой точке линии ликвидус, кроме точки Э, система состоит из двух фаз – жидкой и твердой.

Точка Э пересечения кривых $T_A \text{Э}$ и $\text{Э} T_B$ указывает температуру и состав расплава, находящегося в равновесии как с кристаллами А, так и с кристаллами В. Эта точка называется эвтектической; соответствующая ей температура – эвтектической температурой; жидкость, отвечающая по составу точке Э, – жидкой эвтектикой; смесь кристаллов А и В, которая одновременно выпадает при эвтектической температуре – твердой эвтектикой. В каждой точке на прямой система состоит из трех фаз: жидкой состава точки Э, кристаллов А и кристаллов В. Линия называется эвтектической горизонталью, она же является линией солидуса на данной диаграмме.

Жидкость эвтектического состава затвердевает без изменения состава при постоянной температуре, подобно чистому веществу. Этим

эвтектическая смесь отличается от смесей любого другого состава, кристаллизующихся в некотором интервале температур.

Принцип построения диаграмм состояния двухкомпонентных систем поясняет рис. 7.

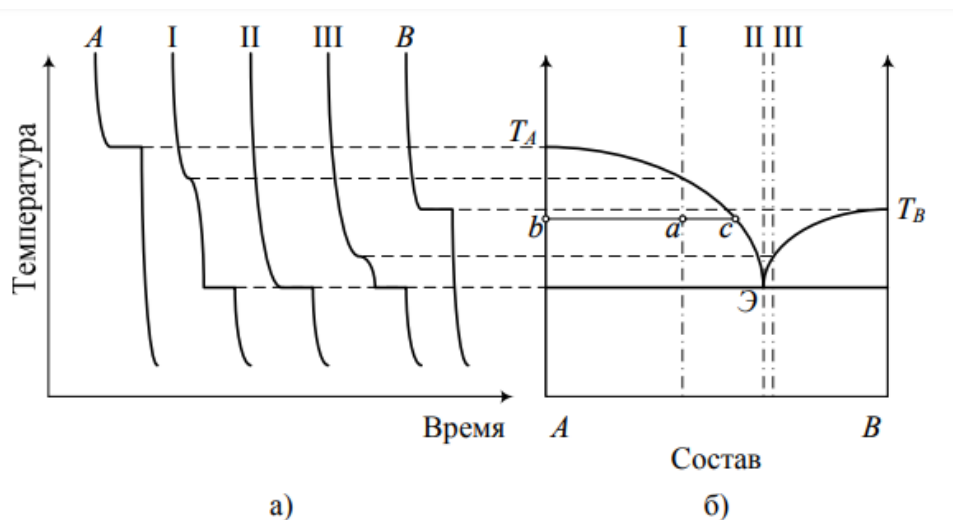


Рис. 7. Построение диаграммы состояния двухкомпонентной системы по кривым охлаждения: а – кривые охлаждения, б – диаграмма состояния

На рис. 7 приведены кривые охлаждения системы, состоящей из компонентов А и В, неограниченно растворимых в жидком состоянии и образующих сплав, представляющий собой механическую смесь кристаллов. Из рассмотрения кривых охлаждения видно, что для чистых компонентов (кривые А и В) и для смеси эвтектического состава (кривая II) они представляют собой плавные кривые с одним горизонтальным участком, соответствующим температуре кристаллизации (плавления). Кривые I и III неэвтектического состава имеют по одному перегибу, указывающему температуру начала кристаллизации, и по одной горизонтальной площадке на одном и том же уровне, соответствующем эвтектической температуре.

С помощью пунктирных линий на рис. 7 изображен принцип построения диаграммы по опытным кривым охлаждения, полученным для чистых веществ А и В и жидких расплавов I, II, III известного состава.

Значение диаграмм состояния заключается не только в том, что они дают наглядное представление о системе, находящейся в определенных условиях, но и в том, что они позволяют решать ряд практически важных вопросов. Одним из них является расчет массы отдельной фазы в гетерогенной системе. Для этого применяется так называемое правило рычага. Свое название это правило получило благодаря аналогии с рычагом первого рода в механике, изображенного на рис. 8.

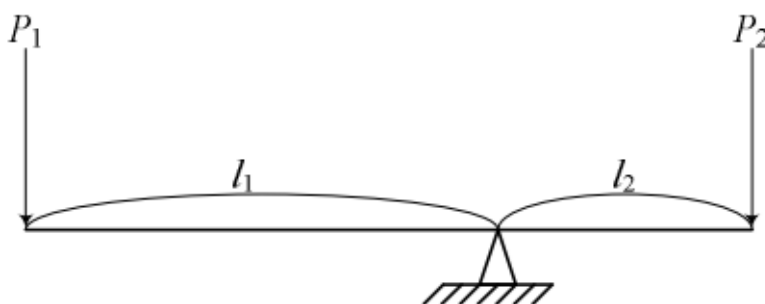


Рис. 8. Рычаг первого рода

Как известно, условием равновесия такого рычага является равенство:

$$P_1 \cdot l_1 = P_2 \cdot l_2 \quad \text{или} \quad \frac{P_1}{P_2} = \frac{l_2}{l_1} .$$

Рассмотрим гетерогенную систему, заданную фигуративной точкой *a* на рис. 7б. В этой точке система представляет собой две равновесные фазы: жидкую (состава точки *c*) и твердую (состава точки *b*). Обозначим массу жидкой фазы через $m_{\text{ж}}$, массу твердой фазы – $m_{\text{тв}}$. Наш «рычаг» будет находиться в равновесии при условии:

$$m_{\text{ж}} \cdot ac = m_{\text{тв}} \cdot ba \quad \text{или} \quad \frac{m_{\text{ж}}}{m_{\text{тв}}} = \frac{ba}{ac} .$$

Правило рычага: отношение масс двух равновесных фаз обратно пропорционально отношению отрезков, на которые фигуративная точка делит проходящую через нее ноду (конноду).

Нодой, или коннодой называется прямая, соединяющая точки, определяющие состав равновесных фаз (в данном случае это прямая *bc*). Зная общую массу системы и отношение отрезков (из диаграммы), составляем два уравнения с одним неизвестным:

$$m_{\text{ж}} = m - m_{\text{ТВ}}$$

$$m_{\text{ж}} = m_{\text{ТВ}} \frac{ba}{ac}$$

Затем, приравнивая правые части уравнений, находим массу кристаллов

$$m_{\text{ТВ}} = \frac{m}{1 + \frac{ba}{ac}}.$$

Аналогично рассчитывается и масса жидкой фазы.

Лабораторная работа № 7. Ограниченно-смешивающиеся системы

Цель работы: построить кривую зависимости температуры гомогенизации – гетерогенизации от весового состава системы фенол-вода.

Ход выполнения лабораторной работы:

1. Необходимо рассчитать навески фенола для приготовления растворов разной концентрации по заданию преподавателя. Объем воды составит 10 мл.

Пример: 6 % по фенолу, 11 % по фенолу и т. д.

А) 6 г фенола – 94 г H₂O

X г фенола – 10· 1г H₂O

$$X = \frac{6 \cdot 10}{94} = 0,64 \text{ г}$$

Б) 11 г фенола – 89 г H₂O

X г фенола – 10· 1г H₂O

$$X = \frac{11 \cdot 10}{89} = 1,24 \text{ г.}$$

2. Для приготовления второй навески нужно рассчитать массу добавки фенола к первому раствору.

Пример: для получения 11%-го раствора нужно добавить 0,6 г фенола (0,6=1,24-0,64) к первой пробе. И аналогично рассчитываем все остальные добавки фенола.

3. В пробирку поместить первую навеску фенола, добавить 10 мл воды, поставить на водяную баню.

Далее нужно осторожно перемешивать содержимое пробирки стеклянной палочкой, следить за температурой. Как только исчезает граница раздела двух фаз, замерить температуру исчезновения границы раздела фаз. Этот состав будет соответствовать раствору воды, насыщенной фенолом.

Затем нужно перегреть раствор на 2-5 °С и, охлаждая, замерить температуру, при которой произойдет расслоение жидкостей. Этот состав будет соответствовать раствору фенола, насыщенного водой. Температуры появления (исчезновения) границы раздела двух фаз не должны отличаться больше, чем на 1-2 °С. Если температуры резко отличаются, нужно повторить опыт, не вынимая сосуд из стакана.

При увеличении концентрации фенола нужно определить температуру появления (исчезновения) границы раздела двух фаз аналогичным образом.

4. По окончании эксперимента содержимое пробирки охладить и вылить в органический слив, расположенный под тягой.

5. Построить на миллиметровке график зависимости температуры появления (исчезновения) границы раздела двух фаз от массовой концентрации фенола. С увеличением концентрации фенола температура появления (исчезновения) границы раздела двух фаз сначала увеличивается, а затем уменьшается. Точка максимума (точка Алексеева) соответствует верхней критической температуре растворения (ВКРТ), выше которой система вода-фенол неограниченно растворима.

6. Имея данную диаграмму, решить практическую задачу, используя правило рычага: сколько фенола в равновесных фазах, если определенное количество раствора данной концентрации довести до значения температуры, находящегося внутри диаграммы.

Форма отчета:

Таблица 1. Обработка результатов

№ п/п	Содержание фенола, % масс.	Температура, °С	
		появление границы раздела двух фаз	исчезновение границы раздела двух фаз
1			
2			
...			

Построить диаграмму температура – состав.

7. Сделать выводы.

Вопросы к коллоквиуму:

1. Основные понятия и определения. Компонент, фаза, системы с ограниченной растворимостью, число степеней свободы, гетерогенная и гомогенная система.

2. Правило фаз Гиббса.

3. Критическая температура растворимости.

4. Состояние термодинамического равновесия.

5. Методы построения фазовых диаграмм. Кривые охлаждения.

Принцип Курнакова.

6. Парциальное давление пара компонентов смеси.

7. Диаграмма «давление пара – состав».

8. Принцип Ле-Шателье.

Фазовые диаграммы. Кривые охлаждения. Методы построения:

а) системы с неограниченной растворимостью в жидком состоянии и неограниченно-растворимые в твердом состоянии;

б) системы с неограниченной растворимостью в жидком состоянии и нерастворимые в твердом состоянии;

в) системы с неограниченной растворимостью в жидком состоянии и нерастворимые в твердом и образующие конгруэнтно-плавящиеся химические соединения;

г) системы неограниченно растворимые в жидком состоянии и нерастворимые в твердом и образующие неконгруэнтно – плавящиеся химические соединения;

д) системы неограниченно растворимые в жидком состоянии и ограниченно-растворимые в твердом состоянии.

Задача многовариантная: [1, с.247].

Литература: [2-9].

5. Строение вещества

Молекула состоит как из положительно заряженных частиц — ядра атомов, так из отрицательно заряженных — электронов. Для каждого рода частиц (или, вернее, зарядов) можно найти такую точку, которая будет их «электрическим центром тяжести». Эти точки называются полюсами молекулы. Если в молекуле электрические центры тяжести положительных и отрицательных зарядов совпадут, то молекула будет **неполярной**. Таковы, например, молекулы H_2 , N_2 , образованные одинаковыми атомами, у которых общие пары электронов в равной мере принадлежат обоим атомам, а также многие симметрично построенные молекулы с атомной связью, например, метан CH_4 , четыреххлористый углерод CCl_4 . Но если молекула построена несимметрично, например, состоит из двух разнородных атомов, то общая пара электронов может быть в большей или меньшей степени смещена в сторону одного из атомов. Очевидно, что в этом случае, вследствие неравномерного распределения положительных и отрицательных зарядов внутри молекулы, их электрические центры тяжести не будут совпадать, такая молекула является **полярной**.

Полярные молекулы являются диполями. Этим термином обозначают вообще всякую электронейтральную систему, т. е. систему,

состоящую из положительных и отрицательных зарядов, распределенных таким образом, что их электрические центры тяжести не совпадают. В двухатомной дипольной молекуле на одном из атомов имеется избыток отрицательных, а на другом – такой же избыток положительных зарядов. Суммарный заряд равен нулю. У многоатомных молекул существуют некоторые области с избытками положительных и отрицательных зарядов.

Дипольным моментом (μ , Кл·м) называют произведение заряда (q , Кл) на расстояние между зарядами (l , м):

$$\mu = q \cdot l, \quad (1)$$

Дипольный момент следует рассматривать как вектор, направленный от отрицательного заряда к положительному. Если молекула состоит из множества атомов, то ее дипольный момент определяется как векторная сумма:

$$\mu_{\text{сум}} = \sum q \cdot l. \quad (2)$$

В обычных условиях дипольные моменты молекул в веществе ориентированы произвольно и компенсируют друг друга.

При помещении вещества в электрическое поле (создаваемое конденсатором или полярной молекулой, ионом и т.п.) полярные молекулы стремятся ориентироваться вдоль направления поля. Суммарный дипольный момент молекул в этом случае $\mu > 0$, его называют **ориентационным дипольным моментом**.

При помещении как полярной, так и неполярной молекулы в электрическое поле происходит смещение зарядов друг относительно друга, что создает индуцированный (наведенный) дипольный момент μ_i . Его называют **деформационным дипольным моментом**.

Возникновение дипольного момента молекул вещества под действием электрического поля называется **поляризацией соединения**. Она является суммой деформационного и ориентационного дипольных моментов молекул. Другими словами, **поляризация** - это процесс

электростатического воздействия на частицу, в результате которого происходит смещение в ней электрических зарядов.

Поляризуемость характеризует способность молекулы становиться полярной в результате действия внешнего электрического поля. Соединение поляризуется также при действии молекул друг на друга, например, во время химических реакций. Результатом поляризации может стать полный разрыв связи. При этом осуществляется переход связывающей электронной пары к одному из атомов, и образуются разноименные ионы.

Поляризуемость может быть вызвана:

- смещением электронов или атомных ядер под действием электрического поля;
- изменением геометрии молекулы;
- поворотом молекулы;
- смещением иона в соседнюю свободную кристаллографическую позицию (поляризуемость Сканави) и др.

Поляризуемость ионов зависит от электронной структуры иона, его заряда и размера. В каждой подгруппе Периодической системы поляризуемость ионов элементов растет с увеличением их порядкового номера.

Поляризующее действие ионов тем значительнее, чем:

- устойчивее электронная оболочка иона;
- больше заряд;
- меньше радиус иона.

Поляризуемость возрастает:

- при увеличении размеров молекулы (атома);
- с возрастанием атомного номера;
- при увеличении легкости возбуждения атома.

Например: октан более поляризуем, чем гексан, так как имеет больше электронов. Но гексадиен тоже будет более поляризуем, чем гексан, что связано с наличием у гексадиена подвижных π -электроны. А π -электроны более чувствительны к изменению электрического поля, чем σ -электроны.

В зависимости от строения диэлектрика различают следующие основные виды поляризации: электронную, ионную, ориентационную.

Вид поляризации в первую очередь зависит от того, какие частицы диэлектрика, смещаясь, вызывают поляризацию, а также на какие расстояния они смещаются. Все частицы диэлектрика, способные смещаться (заряженные частицы) или ориентироваться (диполи) под действием внешнего электрического поля, вызывая при этом поляризацию, можно объединить в две группы: упруго (сильно) связанные и слабо связанные.

Упруго связанные частицы (заряды) имеют одно положение равновесия, около которого они совершают тепловые колебания, и под действием приложенного поля они смещаются на небольшие расстояния: электроны смещаются в пределах атома (иона), атомы — в пределах молекулы, ионы — в пределах элементарной ячейки и т.д.

Слабо связанные частицы (например, ионы в неплотно упакованной кристаллической решетке, в аморфном теле или на дефектах, а также диполи) имеют несколько положений равновесия, в которых они в отсутствие электрического поля могут находиться равновероятно. Переход слабо связанных частиц из одного равновесного положения в другое осуществляется под действием флуктуации теплового движения. Слабо связанная частица какое-то время колеблется около положения равновесия, затем под действием флуктуации скачком меняет это положение равновесия на другое. Время нахождения частицы в определенном положении равновесия зависит от высоты потенциального барьера между данными положениями равновесия.

Электрическое поле придает направленный характер этим переходам: положительно заряженные частицы смещаются по полю, а отрицательно заряженные — против поля. Смещение слабо связанных частиц происходит на большие расстояния, чем смещение упруго связанных частиц (зарядов).

Все виды поляризации подразделяются на упругие (деформационные) — обусловленные упруго связанными частицами (зарядами), и релаксационные — обусловленные слабо связанными частицами (зарядами).

К деформационным видам поляризации относятся электронная и ионная. Они устанавливаются упруго, практически мгновенно и без рассеяния энергии приложенного электрического поля — без диэлектрических потерь.

Деформационная поляризация молекулы (неполярные диэлектрики) пропорциональна напряженности поля (E , В/м). Возникающий в результате этого наведенный дипольный момент связан с величиной E соотношением

$$\mu = \alpha \cdot E, \quad (3)$$

в котором коэффициент пропорциональности (α , м³) называется деформационной ($\alpha_{\text{деф}}$) поляризуемостью молекулы. Деформационная поляризуемость молекулы является суммой электронного ($\alpha_{\text{эл}}$) и атомного ($\alpha_{\text{ат}}$) вкладов:

$$\alpha_{\text{деф}} = \alpha_{\text{эл}} + \alpha_{\text{ат}}, \quad (4)$$

обусловленных смещением из положений равновесия под действием внешнего электрического поля атомов и электронов. Чем более удалены внешние электроны молекулы (атома) от ядер, тем выше электронная поляризуемость. Смещение атомных ядер, тяжелых по сравнению с электронами, невелико, и $\alpha_{\text{эл}}$ составляет примерно от 5 до 10 % от α .

Электронная поляризация заключается в упругом смещении (деформации) электронных оболочек атомов (ионов) относительно ядра и

имеет место во всех диэлектриках. Время установления этой поляризации чрезвычайно мало ($\tau = 10^{-14}$ — 10^{-15} с), поэтому она наблюдается на всех частотах.

Например: неполярная молекула водорода (рис. 9).

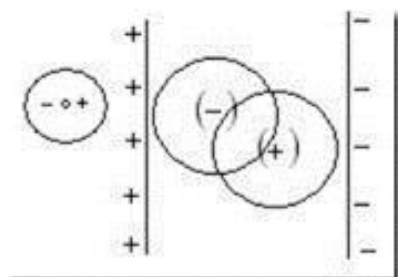


Рис. 9. Электронная поляризация

В электрическом поле электронное облако молекулы деформируется, вследствие чего «центры тяжести» положительных и отрицательных зарядов смещаются, и у молекулы появляется наведённый дипольный момент.

Ионная поляризация (кристаллы). Ионную поляризацию можно рассматривать как частный случай атомной поляризации. Наиболее часто молекула диэлектрика состоит из атомов различных химических элементов, имеющих соответственно различную электроотрицательность. Образующиеся ковалентные связи между этими атомами имеют различную полярность, а сами атомы фактически несут на себе положительный или отрицательный заряд той или иной величины. Поэтому под действием внешнего электрического поля все атомы молекулы смещаются из своих равновесных положений в пределах молекулы, обуславливая атомную поляризацию. Ионные кристаллы (например, кристаллы поваренной соли NaCl) построены из положительных и отрицательных ионов, образующих как бы две кристаллические решетки, сдвинутые одна относительно другой на половину периода. Такой кристалл можно рассматривать как одну большую «молекулу».

В электрическом поле ионы противоположного знака смещаются друг относительно друга в разные стороны, в результате чего кристалл приобретает макроскопический дипольный электрический момент.

Ориентационная поляризация соединения (полярные диэлектрики). Полярные молекулы в электрическом поле ориентируются вдоль силовых линий поля, стремясь в результате принять наиболее устойчивое положение, соответствующее минимуму потенциальной энергии. Это явление называется **ориентационной поляризацией $\alpha_{ор}$** :

$$\alpha_{ор} = \frac{\mu}{3kT}, \quad (5)$$

где k – постоянная Больцмана, Дж/К;

T – абсолютная температура, К.

Ориентационная поляризуемость обычно на порядок выше, чем деформационная поляризуемость. Из уравнения следует, что $\alpha_{ор}$ уменьшается с ростом температуры, так как тепловое движение препятствует ориентации молекул.

Полная поляризуемость молекулы является суммой трех величин:

$$\alpha = \alpha_{эл} + \alpha_{ат} + \alpha_{ор}. \quad (6)$$

Поляризуемость имеет размерность объема и выражается в м^3 .

Полная поляризация вещества (молярная поляризация P , $\text{м}^3/\text{моль}$) связана с относительной диэлектрической проницаемостью вещества уравнением Дебая:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N a \alpha, \quad (7)$$

где M – молярная масса вещества, г/моль;

ρ – его плотность, г/м³;

ε – относительная диэлектрическая постоянная среды.

Полная поляризация наблюдается только в статическом поле и в поле низкой частоты. В поле высокой частоты диполи не успевают ориентироваться. Поэтому, например, в поле инфракрасного излучения возникает электронная и атомная поляризация, а в поле видимого

излучения – только электронная поляризация, так как благодаря высокой частоте колебаний поля смещаются только наиболее легкие частицы – электроны. Для неполярных веществ ориентационная поляризация равна нулю.

На основании электромагнитной теории Максвелла для прозрачных неполярных веществ можно вывести соотношение:

$$\varepsilon = n^2, \quad (8)$$

где n – показатель преломления (для полярных веществ $\varepsilon > n^2$).

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N a \alpha = R. \quad (9)$$

Величина R называется **молекулярной рефракцией вещества**.

Из уравнения следует, что величина R , определяемая через показатель преломления вещества, служит мерой электронной поляризуемости его молекул.

В физико-химических исследованиях пользуются также **удельной рефракцией**:

$$r = \frac{R}{M} = \frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{1}{\rho}. \quad (10)$$

Когда свет как электромагнитное излучение проходит через вещество, то даже в отсутствие прямого поглощения он может взаимодействовать с электронными облаками молекул или ионов, вызывая их поляризацию. Взаимодействие электромагнитных полей светового пучка и электронного поля атома приводит к изменению поляризации молекулы и скорости светового потока. По мере возрастания поляризуемости среды возрастает и показатель преломления (n) – показатель, величина которого связана с молекулярной рефракцией. Указанное явление используется наряду с методом дипольных моментов для изучения структуры и свойств неорганических, органических и элементоорганических соединений.

Рефрактометрия широко применяется также для определения строения координационных соединений (комплексов молекулярного и хелатного типов), изучения водородной связи, идентификации химических соединений, количественного и структурного анализов, определения физико–химических параметров веществ.

В производственной практике показатель преломления света используется для контроля степени чистоты и качества веществ; в аналитических целях – для идентификации химических соединений и их количественного определения. Таким образом, **рефрактометрия** – это метод исследования веществ, основанный на определении показателя преломления (коэффициента рефракции) и некоторых его функций.

Удельная рефракция - это величина, характеризующая электронную поляризуемость единицы массы вещества в высокочастотном электромагнитном поле световой волны.

Рефракция имеет размерность объема, отнесенного к определенной порции вещества:

удельная рефракция – (см³/г);

молекулярная – (см³/моль).

Удельная и молярная рефракции не зависят от внешних условий – температуры, давления, агрегатного состояния вещества.

Рефракция подчиняется **правилу аддитивности**:

1. Правило аддитивности молярной рефракции для индивидуального вещества: рефракция молекулы равна сумме атомных рефракций или сумме рефракций связей:

$$R_{\text{молекулы}} = \sum R_{\text{атомов}};$$

$$R_{\text{молекулы}} = \sum R_{\text{связей}}.$$

С помощью этого правила проводится идентификация органических соединений.

2. Правило аддитивности молярной и удельной рефракции для растворов и смесей веществ: рефракция смеси равна сумме рефракций отдельных компонентов с учётом их концентрации:

$$R_{\text{смеси}} = R_1 \cdot x_1 + R_2 \cdot x_2; \quad (11)$$

$$r_{\text{смеси}} = r_1 \cdot \omega_1 + r_2 \cdot \omega_2 \quad \text{или} \quad r_{\text{смеси}} = r_1 \cdot \omega_1 + r_2(1-\omega_1) \quad (12)$$

где x – молярная доля компонента в смеси;

ω – массовая доля компонента в смеси.

С помощью этого правила проводится количественный анализ бинарных смесей.

Определение парахора. Кроме рефракции, аддитивной величиной, позволяющей экспериментально определить строение молекул, является **парахор**. Парахор – эмпирическая величина, отражающая некоторые физические свойства индивидуального вещества (главным образом неассоциированных органических жидкостей). Парахор предложен в 1924 г. английским учёным С. Сегденом как параметр, значения которого являются суммой парахоров инкрементов, составляющих сложную молекулу групп ($-\text{CH}_2-$, CH_3- и т.д.). Численные значения парахора можно рассматривать как эффективный молекулярный мольный объем с поправкой на коэффициент сжатия, обусловленный межмолекулярным взаимодействием. Благодаря этому свойству парахор ранее часто использовался для расчета значений поверхностного натяжения жидкостей, состоящих из сложных молекул.

Поверхностным натяжением σ , или свободной энергией единицы поверхности называют работу, которую необходимо затратить для создания единицы поверхности раздела фаз. Возникновение поверхностного натяжения обусловлено нескомпенсированностью межмолекулярных взаимодействий на поверхности раздела фаз. Единица измерения σ Дж/м² или Н/м. Подробно поверхностные свойства жидкостей будут изучаться в курсе коллоидной химии.

На основании большого экспериментального материала А.И. Бачинский установил, что поверхностное натяжение жидкостей σ с высокой

степенью точности пропорционально четвертой степени разности плотностей жидкости ρ_1 и ее насыщенного пара ρ_2 , а именно:

$$\sigma = C \cdot (\rho_1 - \rho_2)^4, \quad (13)$$

где C – коэффициент пропорциональности.

При температуре, существенно меньшей температуры кипения жидкости, ρ_2 весьма мало по сравнению с ρ_1 , поэтому можно по Бачинскому, записать:

$$\sigma = \frac{C}{V^2}, \quad (14)$$

где V – молярный объем жидкости.

Из этой формулы непосредственно получается уравнение для парохора Π :

$$\Pi = \sigma^{1/4} \cdot V, \quad \text{или} \quad \Pi = \frac{M\sigma^{1/4}}{\rho_x}. \quad (15)$$

Для определения структурной формулы соединения необходимо рассчитать по правилу аддитивности теоретическое значение парохора для всех его возможных изомеров и сравнить его с парохором данного вещества, рассчитанным по уравнению (15) на основании измеренных значений поверхностного натяжения σ и плотности ρ жидкости. Совпадение значений Π , полученных опытным и теоретическим путем, свидетельствует о правильности предположенной структурной формулы соединения.

Сталагмометрический метод. Сталагмометр – это толстостенная трубка с расширением, выше и ниже которого нанесены кольцевые метки. Нижний конец трубки отшлифован. Через резиновую трубку, надетую на верхний конец сталагмометра, его заполняют из подставленного снизу стаканчика с дистиллированной водой или растворами выше верхней метки, пока мениск не дойдет до нижней метки сталагмометра. Заполняют сталагмометр сначала дистиллированной водой, а затем – растворами исследуемого вещества (при использовании разных концентраций растворы исследуют по мере возрастания концентрации).

Принцип метода основан на том, что в момент отрыва масса капли практически соответствует силе поверхностного натяжения, приложенной к окружности наиболее узкой части капли.

Лабораторная работа № 8. Измерение удельной рефракции жидкости

Цель работы: изучить метод определения количественного состава бинарной смеси, состоящей из изопропилового спирта и хлороформа.

Ход выполнения лабораторной работы:

Для расчета удельной рефракции необходимо

1. Определить массу пустого пикнометра с помощью аналитических весов.
2. Определить массу пикнометра с изопропиловым спиртом с помощью аналитических весов.
3. Определить показатель преломления изопропилового спирта с помощью рефрактометра.
4. Определить массу пикнометра с хлороформом с помощью аналитических весов.
5. Определить показатель преломления хлороформа с помощью рефрактометра.
6. Определить массу пикнометра со смесью с помощью аналитических весов.
7. Определить показатель преломления смеси с помощью рефрактометра.
8. Определить массу пикнометра с водой с помощью аналитических весов.
9. Рассчитать плотность изопропилового спирта, хлороформа, смеси

по формуле:

$$\rho = \frac{g_2 - g_0}{g_1 - g_0} \cdot \rho_{H_2O} ,$$

где g_0 , g_1 , g_2 – массы пустого пикнометра, пикнометра с водой и исследуемой жидкостью, г;

ρ_{H_2O} – плотность воды при температуре термостата, г/см³.

10. Рассчитать на основе формулы (10) удельную рефракцию для изопропилового спирта, хлороформа, смеси.

11. Рассчитать на основе формулы (12) массовые доли компонентов, входящих в состав смеси.

Таблица. 2. Обработка результатов

№ п/п	Наименование	Масса, m, г	Показатель преломления, n
1	Пустой пикнометр		-
2	С изопропиловым спиртом		
3	С хлороформом		
4	Со смесью		
5	С водой		

Для определения парахора необходимо:

12. При помощи прибора сталагмометра подсчитать число капель воды (повторить три раза).

13. Заполнить сталагмометр раствором исследуемого вещества (изопропиловый спирт или хлороформ) и посчитать число капель (повторить три раза).

Среднее арифметическое число капель заносят в таблицу:

Число капель	1-е измерение	2-е измерение	3-е измерение	Среднее значение
Вода				
Исследуемое вещество				

14. Рассчитать поверхностное натяжение для исследуемого вещества:

$$\sigma_x = \frac{\rho_x n_0 \sigma_0}{\rho_0 n_x},$$

где σ_0 - поверхностное натяжение воды при температуре опыта;

n_0 и n_x - число капель воды и раствора;

ρ_0 и ρ_x - плотности воды и раствора.

15. Рассчитать парахор по формуле (15).

16. Сделать выводы по результатам работы.

Вопросы к коллоквиуму:

1. Полярные и неполярные молекулы.
2. Дипольный момент. Диэлектрическая проницаемость.
3. Поляризация. Определение, классификация. Поляризуемость.
4. Рефракция. Мольная, удельная рефракция. Их свойство аддитивности.
5. Пикнометрия как метод определения плотности жидкости.
6. Практическое применение рефракции.
7. Поверхностное натяжение. Понятие и методы определения.
8. Парахор. Определение, практическое применение.

Задача многовариантная: [10].

Литература: [2-8].

6. Электропроводность электролитов

Электролиты – это химические соединения, которые в растворе самопроизвольно диссоциируют на ионы, согласно теории электролитической диссоциации Аррениуса, основные положения которой приведены ниже:

– соли, кислоты и основания при растворении в воде и некоторых других полярных растворителях диссоциируют на ионы;

– ионы существуют в растворе независимо от того, проходит через раствор электрический ток или нет, вследствие этого число независимо

движущихся частиц растворенного вещества больше, чем при отсутствии диссоциации;

– процесс диссоциации протекает обратимо и описывается законом действующих масс;

– при уменьшении концентрации электролита диссоциация достигает практически предельной величины.

Сванте Аррениус в своей теории утверждал, что свойства отдельных ионов не зависят от концентрации, а некоторые свойства раствора в целом, например, электропроводность, пропорциональны числу ионов. Согласно этим представлениям, подвижность ионов не должна зависеть от концентрации раствора, а электропроводность сильного электролита должна возрастать с увеличением концентрации раствора, что противоречит экспериментальным данным. При наложении электрического поля на ионный раствор возникает упорядоченное движение ионов к противоположно заряженным электродам, что отражает электрический ток. Тела, проводящие электрический ток, называются **проводниками**. Растворы электролитов обладают ионной проводимостью и относятся к проводникам 2-го рода.

Русские физико-химики И.А. Каблуков и В.А. Кистяковский заложили основу современной теории растворов и показали, что в процессе электролитической диссоциации определяющую роль играет взаимодействие ионов (молекул) с растворителем. При переходе ионов в раствор энергия электролитического взаимодействия ионов в решетке противопоставляется энергии взаимодействия ионов с дипольными молекулами растворителя, который втягивает ионы в раствор. Ионы (молекулы) электролита оказываются связанными с молекулами растворителя, образуя сольватные структуры или гидратные, когда растворителем является вода.

Для оценки полноты диссоциации электролитов С. Аррениус ввёл понятие **степени диссоциации (α)** – величина, которая равна отношению

числа молекул электролита, распавшихся в растворе на ионы, к общему числу растворённых молекул. По этому признаку все электролиты условно разделяются на **сильные и слабые**. Теория Аррениуса не предусматривала деление электролитов на сильные и слабые. Считается, что сильные электролиты в растворе диссоциируют на ионы практически полностью ($\alpha \rightarrow 1$) при любой концентрации растворов электролитов, причем они диссоциируют необратимо. Экспериментально установлено, что недиссоциированные молекулы в растворах сильных электролитов отсутствуют. Слабые электролиты в растворе диссоциируют только частично (α – менее 10^{-4}), и в растворе устанавливается динамическое равновесие между ионами и недиссоциированными молекулами.

К сильным электролитам относятся вещества, у которых межчастичные связи преимущественно электростатические, к слабым электролитам – ковалентные. К слабым электролитам относятся почти все органические кислоты и основания: CH_3COOH , CH_3COONa и др., а также соли сильных кислот и слабых оснований и сильных оснований и слабых кислот.

Для разбавленных растворов слабых электролитов степень диссоциации является термодинамическим параметром, зависящим от природы электролита и растворителя, концентрации раствора, температуры и присутствия посторонних электролитов. Для растворов слабых электролитов степень диссоциации определяется законом действующих масс. Типичным примером диссоциации одновалентного слабого электролита ($\text{AB} \leftrightarrow \text{A}^+ + \text{B}^-$) является уксусная кислота: $\text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$. Процесс диссоциации слабых электролитов является обратимым (кинетически), и в системе существует динамическое равновесие, которое может быть описано константой равновесия через молярные концентрации реагентов:

$$K_p = (\text{C}_{\text{H}^+} \cdot \text{C}_{\text{CH}_3\text{COO}^-}) / \text{C}_{\text{CH}_3\text{COOH}}$$

Константа равновесия (K_p) слабого электролита называется "константой диссоциации" (K_d), которую определяют для данной химической реакции соотношением между термодинамическими активностями (a) продуктов реакции и исходных веществ в состоянии равновесия.

$$K_d = (a_{H^+} \cdot a_{CH_3COO^-})/a_{CH_3COOH} \quad \text{или}$$

$$K_d = (a^+ \cdot a^-)/a_n,$$

где a^\pm , a_n – активности ионов и недиссоциированных молекул.

Величина K_d зависит от природы электролита и растворителя, а также от температуры. Термодинамическая K_d , выраженная через активности ионов и молекул, не зависит от концентрации и определяет способность данного электролита распадаться в растворе на ионы. Чем больше величина K_d , тем полнее диссоциирует электролит в растворе.

Электропроводностью (W , Ом⁻¹) называется величина, обратная сопротивлению:

$$W = \frac{1}{R} \quad (16)$$

Сопротивление раствора R прямо пропорционально расстоянию между электродами l , обратно пропорционально поперечному сечению S раствора, находящегося между электродами:

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (17)$$

Коэффициент пропорциональности ρ (Ом·см), равный сопротивлению раствора при $l=1\text{см}$ и $S=1\text{см}^2$, называется **удельным сопротивлением**. Величина, обратная удельному сопротивлению, называется **удельной электропроводностью**:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (18)$$

Таким образом, **удельной электропроводностью** (Ом⁻¹·см⁻¹) раствора электролита называется электропроводность 1см³ раствора, помещенного между электродами площадью 1см², расположенными на расстоянии 1см. Электропроводность объёма раствора, содержащего 1 моль

эквивалента электролита и помещенного между параллельными электродами, называется **эквивалентной** или **молярной электропроводностью** λ ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{эКВ}^{-1}$):

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{C}, \quad (19)$$

где C – концентрация раствора, экв/л.

Электропроводность раствора зависит от размеров электродов, от расстояния между ними, от их формы, взаимного расположения.

Сопротивление растворов в измерительном сосуде определяется соотношением:

$$R_x = \frac{l}{\kappa \cdot S}. \quad (20)$$

Отношение $\frac{l}{S}$ называется постоянной сосуда. Обозначив постоянную сосуда k , получим:

$$R_x = \frac{1}{\kappa} k, \quad (21)$$

откуда

$$k = \kappa R_x. \quad (22)$$

Удельная и эквивалентная электропроводности зависят от температуры и концентрации для растворов слабых и сильных электролитов. Кривые зависимостей от концентраций имеют максимум (рис. 10). Концентрационную зависимость удельной электропроводности слабых и сильных электролитов определяют два фактора. Для сильных электролитов – это концентрация раствора и подвижность ионов. С увеличением концентрации увеличивается количество ионов, а подвижность ионов уменьшается. При небольших концентрациях растворов электролитов преобладающим является первый фактор – концентрация, что приводит к росту удельной электропроводности. В более концентрированных растворах главным фактором становится подвижность ионов, которая уменьшается с концентрацией и значения удельной электропроводности также снижаются.

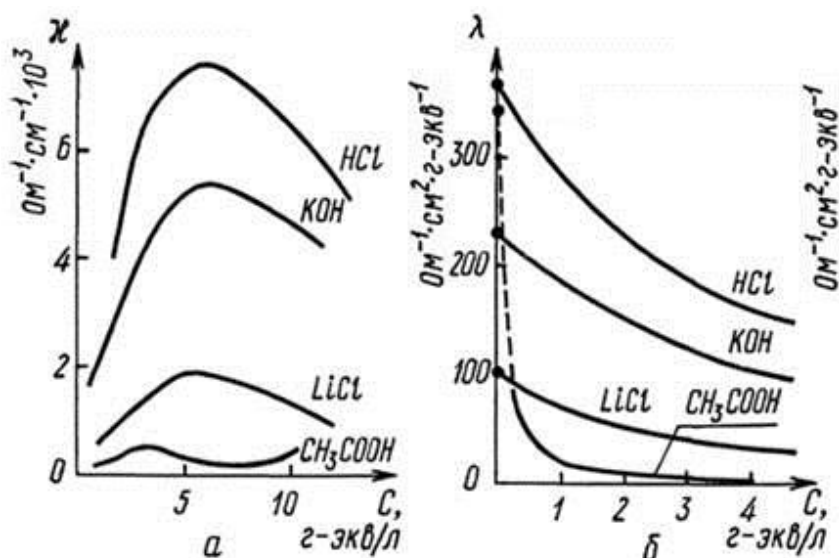


Рис. 10. Зависимость удельной (а) и эквивалентной (б) электропроводности от температуры и концентрации для растворов слабых и сильных электролитов.

Для слабых электролитов на концентрационную зависимость также влияют два фактора: концентрация (C) и степень диссоциации (α). Для разбавленных растворов, так же как и для сильных электролитов, главным фактором в этом случае, является концентрация, и с увеличением значений концентраций удельная электропроводность увеличивается. Для концентрированных растворов, основным фактором уже становится влияние степени диссоциации (α), и так как с увеличением концентрации (C) уменьшается (рис. 10а), то уменьшается и удельная электропроводность.

Эквивалентная электропроводность слабых и сильных электролитов увеличивается с разбавлением (рис. 10б). Для слабых электролитов это обусловлено в основном тем, что с увеличением разведения степень диссоциации электролита возрастает и в пределе стремится к 1. Рост эквивалентной электропроводности сильных электролитов связан в основном с увеличением подвижностей ионов. В области сильно разбавленных растворов подвижности ионов достигают своего предельного значения.

С позиций теории Дебая-Гюккеля уменьшение подвижности ионов с ростом концентрации обусловлено двумя эффектами торможения движения

ионов за счёт электростатического взаимодействия между ионом и ионной атмосферой (рис. 11, 12.).

1) Эффект электрофоретического торможения обусловлен торможением движения центрального иона встречным движением ионной атмосферы и имеет гидродинамическую природу. Поскольку ионы гидратированы, то движение центрального иона происходит не в неподвижной среде, а в среде, перемещающейся ему навстречу. Движущийся ион находится под влиянием дополнительной тормозящей силы (силы электрофоретического торможения), что приводит к снижению скорости его движения (рис.11).

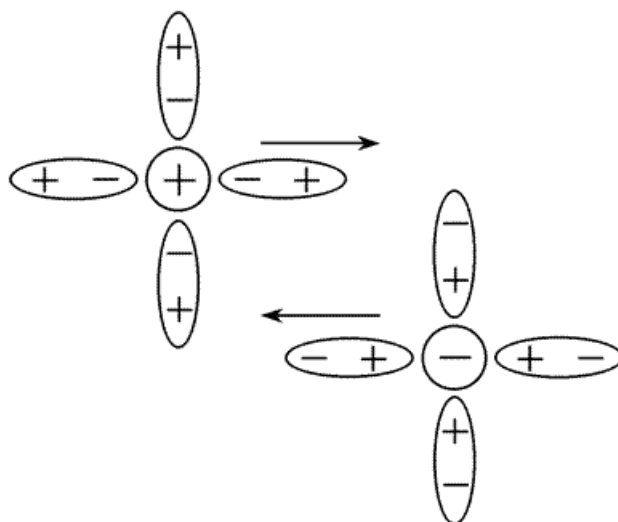


Рис. 11. Эффект электрофоретического торможения

2) Эффект релаксационного торможения. Ионная атмосфера обладает сферической симметрией до тех пор, пока отсутствует внешнее электрическое поле. Как только центральный ион начинает движение под действием электрического поля, симметрия ионной атмосферы нарушается. Перемещение иона сопровождается разрушением ионной атмосферы в одном положении иона и формированием ее в другом, новом. Этот процесс происходит с конечной скоростью в течение некоторого времени, называемого временем релаксации. В результате ионная атмосфера теряет центральную симметрию, и позади движущегося иона всегда будет

находиться некоторый избыток заряда противоположного знака, что и вызывает уменьшение его скорости движения (рис. 12).

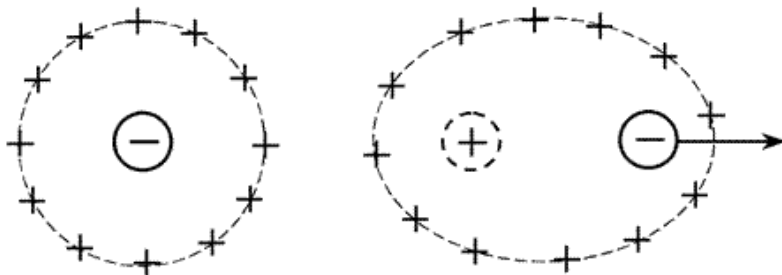


Рис. 12. Эффект релаксационного торможения

Мостик Кольрауша. Электрическую проводимость измеряют с помощью мостика Кольрауша (рис. 13). Источник тока замыкают на постоянное сопротивление, например, на однородную проволоку АВ, натянутую на линейку длиной 10 см. По закону Кирхгофа в точке А мостика ток разветвляется и идет по АСВ и АDB. Можно найти такое положение контакта С, при котором ток через ветвь CD (диагональ моста) не идет. Это происходит при равенстве потенциалов в точках С и D, чему отвечает условие равенства падения напряжения на участках АС и AD и, соответственно, на участках СВ и DB.

Сечение измерительной проволоки по всей длине одинаково, поэтому сопротивление любого ее отрезка пропорционально его длине. Отсюда

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{AC}{CB} = \frac{l_1}{l_2} ; \quad (23)$$

$$R_x = \frac{R_M \cdot l_2}{l_1} . \quad (24)$$

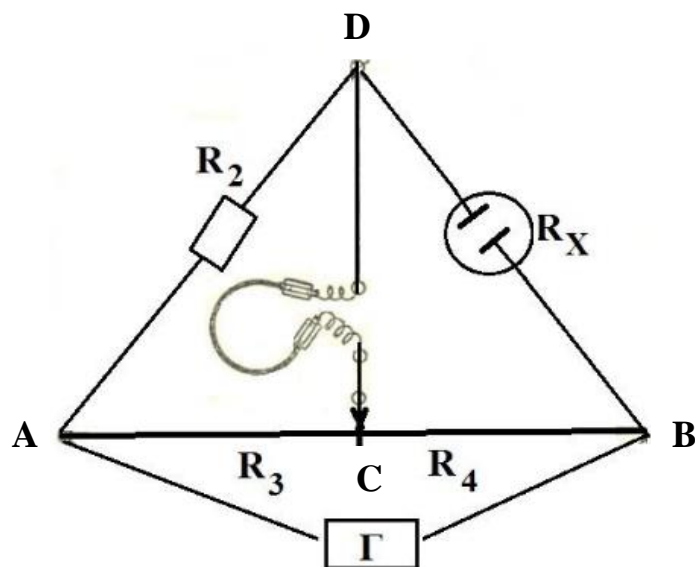


Рис. 13. Мостик Кольрауша: Г – генератор; R_x – сопротивление ячейки; R_2 (R_M) – магазин сопротивлений; R_3, R_4 – плечи мостика

Определение постоянной кондуктометрической ячейки. Для определения электрической проводимости растворов используют сосуды с прочно закрепленными электродами. Если бы электричество проводили только ионы, находящиеся в растворе между электродами с площадью 1 см^2 , и расстояние между электродами было бы равно 1 см , то измеряемая электрическая проводимость была бы удельной. В действительности же ток проводят не только ионы, заключенные в объеме между электродами. Поэтому удельная электрическая проводимость даже при $l = 1 \text{ см}$ и $s = 1 \text{ см}^2$ не равна электрической проводимости, а лишь пропорциональна ей:

$$\kappa = k \cdot \omega = \frac{k}{R} . \quad (25)$$

Коэффициент пропорциональности k называют константой сосуда, или постоянной кондуктометрической ячейки.

Кондуктометрическое титрование. Кондуктометрические измерения служат для дистанционного контроля состава раствора в химической технологии. Этим способом определяют концентрацию сильного электролита при титровании. Например, при титровании соляной кислоты едким натром происходит замещение ионов водорода менее подвижными ионами натрия, так как ионы водорода с гидроксильными ионами образуют

практически недиссоциированную соль. При продолжающейся нейтрализации электрическая проводимость раствора, содержащего кислоту, постепенно убывает, пока все ионы водорода не будут замещены ионами натрия, т.е. пока вся кислота не будет нейтрализована. При дальнейшем приливании щелочи электрическая электропроводимость снова возрастает вследствие увеличения общего числа ионов, и в особенности гидроксильных, обладающих значительной электрической проводимостью.

Лабораторная работа № 9. Определение электропроводности электролитов

Цель работы: определить удельную и эквивалентную электропроводности растворов сильных и слабых электролитов при различных концентрациях раствора; по величине эквивалентной электропроводности найти степень диссоциации слабого электролита, а затем по закону разведения вычислить константу диссоциации.

Ход выполнения лабораторной работы:

1. Экспериментально определить постоянную кондуктометрической ячейки k , измеряя сопротивление раствора (R), для которого удельная электропроводность известна. Для этой цели используют стандартный раствор KCl , который при температуре $20\text{ }^{\circ}C$ имеет удельную электропроводность равную $0,00278\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Сосуд для измерения и электроды промывают дистиллированной водой и исследуемым стандартным раствором KCl , далее заполняем ячейку раствором так, чтобы электроды были полностью покрыты раствором, их подсоединяют к измерительной цепи и определяют величину сопротивления (R_x) KCl раствора, согласно (21), при разных положениях движка (5-5, 3-7, 7-3).

2. Растворы (рабочие растворы KCl и $NaCl$) для измерения электрической проводимости следует готовить посредством последовательного разбавления. Например, если для измерения необходимы

растворы с концентрациями 0,5; 0,25; 0,05; 0,025 н, то следует приготовить самый концентрированный раствор 0,5 н, а из него - 0,25 н. При таком способе приготовления растворов отмеряемые объемы достаточно велики и ошибка при разбавлении существенно уменьшается.

3. Сосуд с исследуемым раствором подключить к измерительной схеме, подвижной контакт точно на середину линейки (5 см и 5 см) и подобрать сопротивление магазина R_m так, чтобы сила тока в диагонали CD стала наименьшей. Затем уменьшить сопротивление R_x на 10–15 % и найти положение движка, отвечающее наименьшей силе тока в диагонали CD (примерно 3 см и 7 см). Аналогично повторить при увеличенном на 10-15 % (примерно 7 см и 3 см) сопротивлении R_x . Для расчета электрической проводимости берут среднее из вычисленных R_m .

4. Необходимо провести измерения для сильного электролита (4 различные концентрации) и для слабого электролита (уксусная кислота) одной концентрации.

5. Кондуктометрическое титрование нужно провести в сосуде для измерения электрической проводимости. По заданию преподавателя в ячейку помещают некоторое количество кислоты HCl 0,1 н, а в биретку для титрования – раствор NaOH 0,1 н. После подключения сосуда к мостику движок точно поставить на середину линейки (5 см и 5 см) и подобрать сопротивление магазина R_x , при котором сила тока наименьшая. Затем равными порциями по 1 мл прилить из бюретки при постоянном перемешивании раствор щелочи, после каждого приливания определить сопротивление. Построить графики зависимости электропроводности R от объема прилитой щелочи. При этом получается ломаная линия с прямолинейными участками, точки пересечения которых отвечают точкам эквивалентности. В результате надо определить количество кислоты, выданное преподавателем.

Обработка результатов эксперимента

По полученным данным рассчитать и занести в табл.3.

1. Удельную теплопроводность предложенных растворов по формуле

$$\kappa = \frac{k}{R_x}, \quad (26)$$

где k - постоянная сосуда, рассчитанная в п.1.

2. Эквивалентную электропроводность λ данных растворов по уравнению (19)

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{c}. \quad (27)$$

3. Степень диссоциации по уравнению

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}, \quad (28)$$

где λ_{∞} - эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{эКВ}^{-1} \cdot \text{см}^2$;

λ - эквивалентная электропроводность раствора данной концентрации, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{эКВ}^{-1} \cdot \text{см}^2$.

4. Вычислить константу диссоциации $K_{\text{дисс}}$ по уравнению

$$K_{\text{дисс}} = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}, \quad (29)$$

где α – степень диссоциации электролита;

c – концентрация раствора, моль/л.

Таблица 3. Обработка результатов

№ п/ п	Раствор, концентрация	Плечи реохорда		$R_{изм}, Ом$	$R_x, Ом$	$R_{ср}, Ом$	k	$\varepsilon, Ом^{-1} \cdot см^{-1}$	$\lambda, Ом^{-1} \cdot см^2$	$\alpha (f_{эл})$	$K_{дисс}$
		l_1	l_2								
1	KCl (стандартный раствор)	5	5								
		3	7								
		7	3								
2	KCl 0,5 н	5	5								
		3	7								
		7	3								
3	KCl 0,25 н	5	5								
		3	7								
		7	3								
4	KCl 0,05 н	5	5								
		3	7								
		7	3								
5	KCl 0,025 н	5	5								
		3	7								
		7	3								
6	CH ₃ COOH ₃ 1 н	5	5								
		3	7								
		7	3								

Построить по данным табл.3 графические зависимости рассчитанных величин от концентрации раствора: $\varepsilon=f(C)$, $\lambda=f(C)$ и $R=f(V)$.

Сделать выводы по результатам работы.

Вопросы к коллоквиуму:

1. Основные определения: электропроводность, удельная и эквивалентная электропроводности, предельная электропроводность. Их размерность
2. Слабые и сильные электролиты. Константы диссоциации. Активность ионов.
3. Зависимость удельной и эквивалентной электропроводности от температуры и концентрации для растворов слабых и сильных электролитов.
4. Скорости движения ионов в растворах. Зависимость эквивалентной электропроводности растворов от скорости движения ионов.
5. Эквивалентные электропроводности ионов. Закон Кольрауша.
6. Кондуктометрия как метод физико-химического анализа. Сущность. Практическое применение.
7. Постоянная сосуда. Определение ее.
8. Мостик «Кольрауша» для измерения удельной электропроводности.
9. Произведение растворимости.

Задачи многовариантные: [1, №1 с.309, №2 с.310, №3 с.310].

Литература: [2-8].

7. Числа переноса ионов в растворе

Самопроизвольно протекающая окислительно-восстановительная реакция может быть химическим источником тока, для получения которого необходима электрохимическая цепь, называемая гальваническим элементом. При помощи электрохимической цепи и внешнего источника тока можно осуществлять различные химические превращения в растворе или расплаве электролита. В этом случае электрохимическая цепь работает как электролизер. При пропускании через раствор электролита постоянного электрического тока на катоде происходит восстановление катионов, а на

аноде - окисление анионов. Процесс электролиза можно описать объединенным уравнением Фарадея:

$$q = \frac{\mathcal{E} \cdot I \cdot t}{F}, \quad (30)$$

где q - масса выделившегося вещества, г;

\mathcal{E} - масса моля эквивалентов вещества, г/моль экв.;

I — сила тока, А;

t - время электролиза, с;

F - число Фарадея - 96500 Кл/моль экв.

При электролизе через каждый электрод проходит одинаковое количество электричества, но каждый вид ионов - катион или анион - проносит неодинаковую долю электричества из-за различия зарядов ионов.

Доля количества электричества, перенесенного ионами данного знака, называется числом переноса ионов. Если переносится Q кулонов электричества и ему соответствует ток I , то числа переноса катиона t_+ и аниона t_- определяются соотношениями:

$$t_+ = \frac{Q_+}{Q} = \frac{I_+}{I}, \quad (31)$$

$$t_- = \frac{Q_-}{Q} = \frac{I_-}{I}. \quad (32)$$

Так как $Q = Q_+ + Q_-$ и $I = I_+ + I_-$, то $t_+ + t_- = 1$.

Из теории электропроводности растворов электролитов известно, что

$$I_+ = \frac{U_+ \cdot S \cdot c_+ \cdot F \cdot E}{l}; \quad (33)$$

$$I_- = \frac{U_- \cdot S \cdot c_- \cdot F \cdot E}{l}, \quad (34)$$

где U_+ и U_- - электрические подвижности катиона и аниона соответственно, $\text{см}^2 / (\text{с} \cdot \text{в})$;

c_+ и c_- - концентрации катионов и анионов соответственно, моль экв./ см^3 ;

S - площадь поперечного сечения электродов, см^2 ;

l - расстояние между электродами, см;

E - приложенное напряжение, В.

Отсюда следует, что

$$t_+ = \frac{U_+}{U_+ + U_-}; \quad (35)$$

$$t_- = \frac{U_-}{U_+ + U_-}. \quad (36)$$

Произведение электрической проводимости на число Фарадея равно эквивалентной электропроводности иона λ_i

$$\lambda_+ = U_+ \cdot F; \quad (37)$$

$$\lambda_- = U_- \cdot F. \quad (38)$$

В этом случае числа переноса ионов выражаются уравнениями:

$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-}; \quad (39)$$

$$t_- = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}. \quad (40)$$

Сумма предельных эквивалентных электропроводностей ионов при бесконечном разбавлении λ_+^0 и λ_-^0 равна эквивалентной электропроводности электролита (слабого или сильного) при бесконечном разбавлении (закон Кольрауша):

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0. \quad (41)$$

Поскольку изменение количества электролита в анодном пространстве Δn_a пропорционально электрической подвижности катиона U_+ , а изменение количества электролита в катодном пространстве Δn_k пропорционально электрической подвижности аниона U_- , то получим следующие выражения:

$$t_+ = \frac{U_+}{U_+ + U_-} = \frac{\Delta n_a}{\Delta n_a + \Delta n_k} = \frac{\Delta n_a}{\Delta n}; \quad (42)$$

$$t_- = \frac{U_-}{U_+ + U_-} = \frac{\Delta n_k}{\Delta n_a + \Delta n_k} = \frac{\Delta n_k}{\Delta n}. \quad (43)$$

Экспериментально числа переноса можно определить тремя методами: методом Гитторфа, методом движущейся границы и по значению диффузионного потенциала.

В основе метода Гитторфа лежит определение общего количества электричества, проходящего через раствор, и концентрации электролита в катодном и анодном пространствах до и после электролиза.

В зависимости от типа анода измерение количества катионов и анионов в катодном и анодном пространстве при протекании через раствор электролита Q кулонов электричества может быть рассчитано из следующих соотношений, указанных в табл.4.

Таблица 4. Измерение количества катионов и анионов в катодном и анодном пространстве

Тип анода	Изменение количества катионов, моль экв.		Изменение количества анионов, моль экв.	
	катодное пространство	анодное пространство	катодное пространство	анодное пространство
Инертный	$\frac{Q_+}{F} - \frac{Q}{F} = -\frac{Q_-}{F}$	$-\frac{Q_+}{F}$	$-\frac{Q_-}{F}$	$\frac{Q_-}{F} - \frac{Q}{F}$ $= -\frac{Q_+}{F}$
Растворимый	$\frac{Q_+}{F} - \frac{Q}{F} = -\frac{Q_-}{F}$	$\frac{Q}{F} - \frac{Q_+}{F} = \frac{Q_-}{F}$	$-\frac{Q_-}{F}$	$+\frac{Q_-}{F}$

где Q_i/F – число эквивалентов ионов.

Ниже приводится пример расчета чисел переноса по изменению количества катионов в катодном пространстве. Пусть a и b - количество молей эквивалентов катионов до и после электролиза соответственно. Эти величины связаны между собой и количеством электричества Q_+ и Q следующим соотношением:

$$a + \frac{Q_+}{F} - \frac{Q}{F} = b; \quad (44)$$

$$a - b = \frac{Q - Q_+}{F} = \frac{Q_-}{F}, \quad (45)$$

т.е. изменение количества катионов в катодном пространстве такое же, как и изменение количества анионов и, следовательно, можно говорить об аналогичном изменении количества электролита в катодном пространстве:

$$\frac{a-b}{Q} = \frac{Q_-}{Q \cdot F} = \frac{t_-}{F} \quad \text{или} \quad t_- = \frac{(a-b) \cdot F}{Q}. \quad (46)$$

Если объем катодного пространства равен V_k , то $(a-b)/V_k = \Delta c_k$ - изменение концентрации электролита в этом пространстве. Отсюда

$$t_- = \frac{\Delta c_k F V_k}{Q}; \quad (47)$$

$$t_+ = \frac{\Delta n_a}{\Delta n}, \quad t_- = \frac{\Delta n_k}{\Delta n}, \quad (48)$$

где Δn - общая убыль электролита в катодном и анодном пространствах.

Общее количество прошедшего через раствор электричества определяют с помощью кулометра, который включается в цепь последовательно с прибором для определения чисел переноса. В этом случае через оба прибора проходит одно и то же количество электричества, и в них, согласно закону Фарадея, происходит разложение одинакового количества электролита (в моль экв.).

Лабораторная работа № 10. Определение числа переноса ионов в растворе

Цель работы: определить числа переноса ионов H^+ и SO_4^{2-} по методу Гитторфа, определить общее количество перенесенного ионами электричества (или разложенного электролита в моль экв.).

Ход выполнения лабораторной работы:

1. Приготовить 250 мл раствора серной кислоты заданной концентрации из 0,1 N раствора (например, 0,02N).

Пользуемся законом эквивалентов:

$$V_1 \cdot N_1 = V_2 \cdot N_2,$$

где $V_1 = 250$ мл,

N_1 - заданная концентрация серной кислоты,

V_2 - объем 0,1N раствора H_2SO_4 ,

N_2 - 0,1 N раствор H_2SO_4 .

Находим $V_2 = V_1 \cdot N_1 / N_2$.

В мерную колбу (250 мл) вносим рассчитанный объем 0,1N раствора H_2SO_4 и доводим до метки дистиллированной водой.

2. Собирают установку согласно рис. 14.

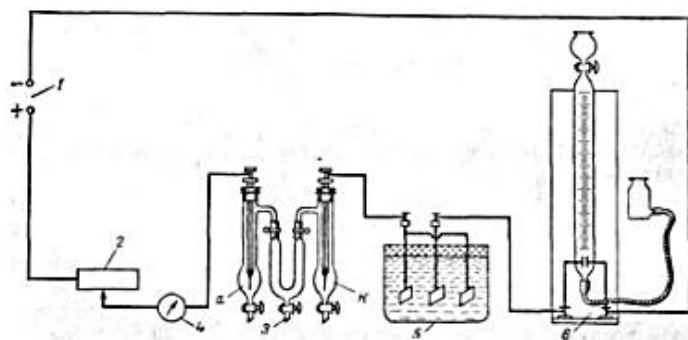


Рис. 14. Схема установки для определения чисел переноса ионов: 1— источник постоянного тока; 2 — реостат; 3 — электролизер для определения чисел переноса ионов (а - анодный сосуд; к- катодный сосуд); 4 — миллиамперметр; 5 — медный кулонометр; 6 — газовый кулонометр

3. Начиная с миллиамперметра от «+» или «-» при последовательном соединении, нужно определить «-» катод (медная пластинка) в весовом кулонометре. Альтернативным методом для определения катода может являться следующий способ: для этого к фильтровальной бумаге, смоченной раствором KCl и фенолфталеином, осторожно прикладывают провода от источника тока. У катода будет образовываться щелочь, вследствие чего бумажка окрасится в красный цвет.

4. Высушить и взвесить катод кулонометра.
5. Заполнить электролизер приготовленным раствором серной кислоты (рис. 15).

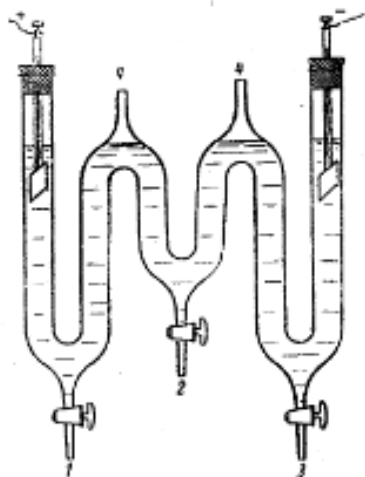


Рис. 15. Электролизер для определения чисел переноса:

1,2,3 – краны для сливания анодного, среднего и катодного слоев; 4 – воздушные патрубки

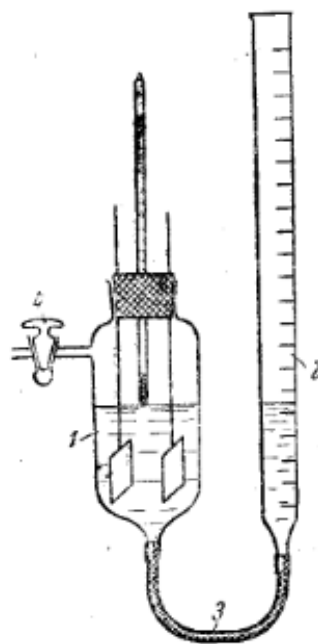


Рис. 16. Газовый кулонометр:

1 – медный кулонометр;
2 – бюретка; 3 – шланг

6. Подготовить газовый кулонометр (рис. 16), проверить кран так, чтобы гремучий газ, получающийся при электролизе воды, поглощался водяным столбом в бюретке.

7. Замерить уровень воды в бюретке.

8. Включить источник тока, в течение 1,5 ч проводить электролиз.

9. Определить более точную концентрацию серной кислоты, которую заливали в электролизер, методом титрования.

Для этого необходимо определить количество щелочи (0,05 N), пошедшей на титрование 10 мл приготовленной кислоты.

Индикатор - метилоранж (как минимум три пробы).

$$V_1N_1=V_2N_2.$$

10. После окончания электролиза нужно слить поочередно из анодного, среднего и катодного пространств в различные емкости, причем нужно определить количества раствора в мл (цилиндром) из анодного и катодного пространств (V_a , V_k). Далее мы определяем количество щелочи методом титрованием аналогично п. 9, пошедшей на титрование 10 мл раствора из среднего, анодного и катодного пространств. Минимум 3 раза. Количество щелочи, пошедшее на титрование 10 мл кислоты из среднего пространства, после электролиза должно быть такое же, как и до электролиза. Зная титр кислоты до и после электролиза и количество ее, рассчитывают n_a и n_k - изменение количества кислоты у катода и анода (в моль экв.):

$$\Delta n_k = \frac{(V_2 - V_1)gc10^{-3}}{20},$$

где

V_2 и V_1 — средние объемы щелочи, пошедшие на титрование 20 мл кислоты до и после электролиза, мл; g - масса кислоты в электродных пространствах, г; c - концентрация титрованного раствора щелочи, моль экв./л $t_{SO_4^{2-}}$

11. Числа переноса определяются по формулам:

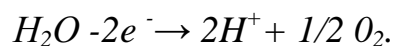
$$t_{SO_4^{2-}} = \frac{\Delta n_k}{\Delta n}, \quad t_{H^+} = 1 - t_{SO_4^{2-}}$$

12. Вынимаем катод (медную пластинку), высушиваем и взвешиваем на аналитических весах. По разности веса катода до и после электролиза определяют Δn , или количество прошедшего через раствор электричества.

13. Определяем уровень воды по бюретке газового кулометра.

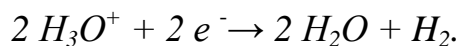
При электролизе серной кислоты происходят следующие реакции:

1. Ионы SO_4^{2-} из катодного пространства поступают к аноду, но разряжаются на нем молекулы воды:



Поэтому в анодном пространстве количество H_2SO_4 возрастает за счет подведенных ионов SO_4^{2-} .

2. У катода количество H_2SO_4 уменьшается вследствие отвода ионов SO_4^{2-} и разрядки на катоде ионов гидроксония с образованием водорода:



Результаты электролиза заносим в табл. 5-8.

Таблица 5. Параметры электролизера

Время электролиза			I, А	С (NaOH), моль экв/л
начало	конец	t, с		

Таблица 6. Обработка результатов

№ п/п	Объем титранта (0,02N NaOH) на 10 мл пробы, мл	
	до электролиза	после электролиза
1		
2		
3		
среднее		
Δn_k		

Таблица 7. Определение количества электричества

Масса медного катода, г		Масса осажденной меди, г	n, моль экв.
до электролиза	после электролиза		

Таблица 8. Вычисление чисел переноса

t_{H^+} по катодному пространству	$t_{SO_4^{2-}}$

Сделать выводы по результатам работы.

Вопросы к коллоквиуму:

1. Скорости движения ионов.
2. Числа переноса. Определение, способы расчета.
3. Эстафетный механизм передачи протона H^+ в воде. Причины возникновения.
4. Схема определения чисел переноса.
5. Экспериментальные методы определения чисел переноса.
6. Зависимость от различных факторов и практическое применение чисел переноса.
7. Электролиз водных растворов. Реакции, происходящие на электродах.
8. Законы Фарадея. Практическое применение.
9. Виды кулометров. Расчет чисел эквивалентов с их помощью.
10. Расчет нормальной и молярной концентрации.

8. Окислительно-восстановительные реакции

Гальванический элемент представляет собой электрохимическую систему, состоящую из двух электродов, растворы которых соединены с помощью солевого мостика.

Примером может служить гальванический элемент Даниэля–Якоби (рис. 17).

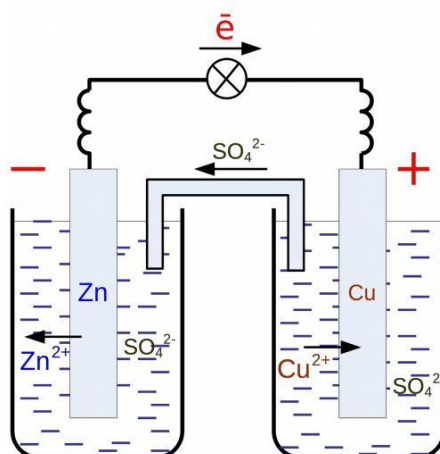


Рис. 17. Схема гальванического элемента Даниэля–Якоби

Он состоит из медной пластины, погруженной в раствор CuSO_4 , и цинковой пластины, погруженной в раствор ZnSO_4 . Растворы сульфатов цинка и меди соединены между собой **солевым мостиком** — стеклянной трубкой, заполненной раствором хлорида калия. Солевой мостик препятствует смешиванию растворов, но проводит электрический ток и обеспечивает ионную проводимость между растворами.

На поверхности цинковой пластины возникает двойной электрический слой и устанавливается равновесие:



В результате протекания этого процесса возникает электродный потенциал цинка. На поверхности медной пластины также возникает двойной электрический слой и устанавливается равновесие:

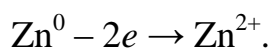


поэтому возникает электродный потенциал меди. Потенциал цинкового электрода имеет более отрицательное значение ($\varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 = -0,76 \text{ В}$), чем потенциал медного электрода ($\varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 = +0,34 \text{ В}$), поэтому при замыкании внешней цепи, т.е. при соединении цинка с медью стеклянной трубкой, заполненной раствором хлорида калия, электроны будут переходить от цинка к меди. В результате перехода электронов от цинка к меди равновесие на цинковом электроде сместится вправо, поэтому в раствор перейдет дополнительное количество ионов цинка. В то же время равновесие на медном электроде сместится влево, и произойдет разряд ионов меди.

Таким образом, при замыкании внешней цепи возникают самопроизвольные процессы растворения цинка на цинковом электроде и выделения меди на медном электроде. Данные процессы будут продолжаться до тех пор, пока не выровняются потенциалы электродов или не растворится весь цинк (или не высадится на медном электроде вся медь).

Итак, при работе элемента Даниэля–Якоби протекают следующие процессы:

- 1) реакции окисления цинка:



Процессы окисления в электрохимии получили название **анодных процессов**, а электроды, на которых идут процессы окисления, называют **анодами**;

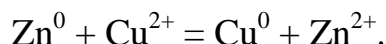
2) реакция восстановления ионов меди:



Процессы восстановления в электрохимии получили название **катодных процессов**, а электроды, на которых идут процессы восстановления, называют **атодами**;

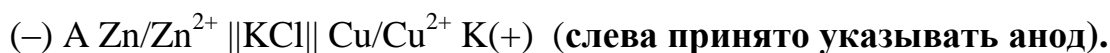
3) движение электронов во внешней цепи;

4) движение ионов в растворе: анионов (SO_4^{2-}) к аноду, катионов (Cu^{2+} , Zn^{2+}) к катоду. Движение ионов в растворе замыкает электрическую цепь гальванического элемента. Суммируя электродные реакции, получаем:



Вследствие этой химической реакции в гальваническом элементе возникает движение электронов во внешней цепи и ионов внутри элемента, т.е. электрический ток, поэтому суммарная химическая реакция, протекающая в гальваническом элементе, называется **токообразующей**.

Схема гальванического элемента, в том числе и элемента Даниэля–Якоби, записывается в виде:



Максимальная разность потенциалов электродов, которая может быть получена при работе гальванического элемента, называется **электродвижущей силой (ЭДС) элемента**.

Электродвижущей силой (ЭДС) называется разность потенциалов электродов в разомкнутом гальваническом элементе.

ЭДС всегда является величиной *положительной*.

Чтобы рассчитать (но не измерить) величину ЭДС, необходимо вычислить по **уравнению Нернста** потенциалы обоих электродов и вычесть

из потенциала положительного электрода величину более отрицательного потенциала:

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{А}} . \quad (49)$$

Уравнение Нернста выражает зависимость величины электродного потенциала от указанных факторов:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(\frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \right) , \quad (50)$$

где φ – электродный потенциал металла в растворе, содержащем катионы Me^{n+} , В;

φ° – стандартный электродный потенциал металла, В;

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль·К);

T – температура, К;

F – число Фарадея (единица количества электричества), равное 96500 Кл/моль экв.;

n – количество электронов, участвующих в электродном процессе;

a_{ox} , a_{red} – активности окисленной и восстановленной формы, соответственно. Активность чистых металлов равна 1.

Если в уравнение Нернста подставить числовые значения констант R и F и перейти от натуральных логарифмов к десятичным ($\ln N = 2,3 \lg N$), то при 298 К получим:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \left(\frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \right) . \quad (51)$$

Лабораторная работа № 11. Измерение ЭДС элемента Даниэля - Якоби

Цель работы: определить ЭДС цепи, составленной из цинкового и медного электродов; экспериментально определить электродные потенциалы данных электродов при помощи хлорсеребряного электрода.

Ход выполнения лабораторной работы:

1. Преподаватель задает концентрацию растворов ZnSO_4 и CuSO_4 (например, ZnSO_4 1н и CuSO_4 0,1н). Данные концентрации нужно перевести из нормальности к молярной концентрации ($C_{\text{м}} = C_{\text{н}}/z$, где z –

число эквивалентности).

2. Далее необходимо рассчитать ионную силу раствора:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C \cdot z^2, \quad (52)$$

где z - число эквивалентности (валентность ионов);

I – ионная сила раствора.

Например, для раствора NaCl с концентрацией 0,001 моль/л, в котором присутствуют два вида однозарядных ионов Na^+ и Cl^- с концентрациями также равными 0,001 моль/л, ионная сила будет вычисляться:

$$\begin{aligned} I(\text{NaCl}) &= 0,5(z^2(\text{Na}^+) \cdot C(\text{Na}^+) + z^2(\text{Cl}^-) \cdot C(\text{Cl}^-)) = 0,5(1^2 \cdot c(\text{NaCl}) + (-1)^2 \cdot c(\text{NaCl})) = \\ &= 0,5(1^2 \cdot 0,001 \text{ моль/л} + (-1)^2 \cdot 0,001 \text{ моль/л}) = 0,5(0,001 \text{ моль/л} + 0,001 \text{ моль/л}) = \\ &= 0,001 \text{ моль/л}. \end{aligned}$$

3. Рассчитать коэффициент активности электролита теоретически из предельного закона Дебая-Хюккеля:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A \cdot z_+ \cdot z_- \sqrt{I}, \quad (53)$$

где A – константа, для водных растворов при 25 °C равна +0,51.

4. Рассчитать активность ионов:

$$a = \gamma \cdot C_m. \quad (54)$$

5. Для расчета ЭДС необходимо вычислить значения электродных потенциалов при данной концентрации по уравнению Нернста (с учётом активностей растворов):

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right), \quad (55)$$

где n – количество электронов, участвующих в реакции (для процессов с ZnSO_4 и CuSO_4 , $n = 2$).

6. Для выполнения работы необходимо рассчитать теоретическое значение ЭДС:

$$E_{\text{Cu/Zn}} = \varphi_2 - \varphi_1, \quad (56)$$

где φ_1 , φ_2 – потенциалы отрицательного и положительного электрода,

соответственно;

7. Также необходимо определить ЭДС каждого электрода в цепи с хлорсеребряным электродом, потенциал которого равен 0,22 В, т.е. $E_{AgCl/Zn}$, $E_{Cu/AgCl}$.

8. Далее работа проводится на потенциометре, который необходимо проверить при помощи элемента Вестона (значение ЭДС присутствует на рабочем месте).

9. Электроды зачистить от оксидов наждачной бумагой.

10. Опустить электроды в сернокислые растворы их солей, согласно концентрации растворов, которые выдал преподаватель, п.1.

11. Подключить электрод с большим потенциалом к «+», а с меньшим – к «-».

12. Носики сосудов опустить в стакан с раствором KCl, также необходимо проследить, чтобы в носиках сосудов не было пузырьков воздуха.

13. Измерить ЭДС цепи для медного и цинкового электродов. Поочередно измерить ЭДС для цинкового и хлорсеребряного и для медного и хлорсеребряного электрода. (Хлорсеребряный электрод должен быть помещен в стакан с раствором KCl).

14. Результаты эксперимента оформить в таблицу:

Таблица 9. Обработка результатов

№ п/п	Схема цепи	$E_{\text{расчетное}}$	$E_{\text{экспериментальное}}$	Погрешность, %
1	$Zn ZnSO_4 CuSO_4 Cu$			
2	...			
3	...			

Сделать выводы по результатам работы.

Вопросы к коллоквиуму:

1. Реакции, происходящие на электродах.
2. Электродвижущая сила.
3. Гальванический элемент. Принцип работы и составления гальванической пары на примере гальванического элемента Даниэля-Якоби.
4. Гальванические цепи. Классификация и расчет их ЭДС.
5. Запись гальванической цепи, если даны два электрода.
6. Электрод. Определение, классификация и принцип работы.
7. Электродный потенциал. Уравнение Нернста.
8. Компенсационный метод измерения ЭДС.
9. Элемент Вестона. Принцип работы. Применение.
10. Концентрационные цепи. Определение. Классификация.

Задачи многовариантные: [1, №1 с. 334, №2 с. 335, №3 с.336, №4 с.337].

Литература: [2-8].

9. Электрохимические процессы

По свойствам веществ, участвующих в потенциалоопределяющих процессах, принята следующая классификация электродов: электроды первого и второго рода, окислительно-восстановительные (редокс-электроды) и ионообменные.

К **электродам первого рода** относятся, в первую очередь, металлические электроды, обратимые относительно катионов, и неметаллические, обратимые относительно анионов, а также газовые и амальгамные электроды:

1. Металл, погруженный в раствор, содержащий ионы этого металла.

Электродный потенциал определяется по формуле:

$$E_{M/M^+} = E^{\circ}_{M/M^+} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{M^+}. \quad (57)$$

2. Неметалл, погруженный в раствор, содержащий ионы этого неметалла $A|A^{n-}$ (например, $Se|Se^{2-}$).

Электродный потенциал такого электрода определяется по формуле:

$$E_{A-/A} = E^\circ_{A-/A} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{A-} . \quad (58)$$

3. Газовые электроды $H^+ | H_2, Pt$.

4. Амальгамные электроды (амальгама — раствор металла в ртути) $M^{n+} | M(Hg)$.

$$E = E^\circ_{M/M+} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(\frac{a_{M+}}{a_{M(Hg)}} \right) , \quad (59)$$

где $a_{M(Hg)}$ — активность металла в амальгаме.

Электроды второго рода представляют собой металл, покрытый слоем труднорастворимого соединения этого металла (хлоридами, оксидами, гидроксидами и др.) и погруженный в раствор, содержащий тот же анион, что и труднорастворимое соединение электродного металла: $A^n | MeA, Me$.

Уравнение для расчета электродного потенциала электрода второго рода:

$$E_{A-/A} = E^\circ_{A-|MA, Me} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{A-} . \quad (60)$$

Примеры электродов второго рода:

$Cl^- | AgCl, Ag$ — хлорсеребряный электрод;

$Cl^- | Hg_2Cl_2, Hg$ — каломельный электрод.

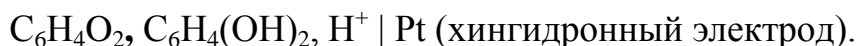
Электроды второго рода часто используются в лабораторной практике как электроды сравнения, это связано с надежностью их работы, хорошей воспроизводимостью потенциала и простотой изготовления.

Окислительно-восстановительные электроды. Окислитель и восстановитель, как правило, находятся в растворе, а электрод выполнен из инертного материала (например, Pt), который выступает в качестве контакта.

$Ox, Red | Pt$;

$Ox + ze^- \leftrightarrow Red$.

Примеры:



Ион-селективные электроды обратимы относительно некоторых специфичных ионов, находящихся в растворе.

Наибольшее применение в практике получили фтор-селективный и стеклянный электроды.

Стеклянный электрод изготавливается из специальных сортов стекла. Потенциал стеклянного электрода зависит от активности ионов водорода:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{\text{M}^+} = E^0 - \frac{RT \ln 10}{F} \text{pH} . \quad (61)$$

Обычно $RT \cdot \ln 10 / F$ объединяют в специальную переменную b :

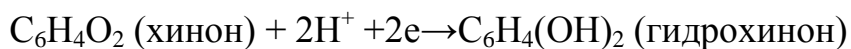
$$b = RT \cdot \ln 10 / F$$

Следует обратить внимание, что b не является константой, так как она зависит от температуры.

Потенциал индикаторного электрода связан с активностью определяемого иона.

Хингидронный электрод относится к редокс-электродам (окислительно-восстановительным).

Реакция на электроде:



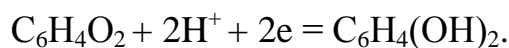
Окисленными формами являются хинон и H^+ , восстановленной – гидрохинон, значит:

$$E_{\text{ХГ}} = E^0_{\text{Х, ХГ}} + \frac{0,059}{2} \cdot \ln a_{\text{H}^+}. \quad (62)$$

Гидрохинон, являясь слабой двухосновной кислотой, диссоциирует с образованием аниона $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2^{2-}$, окисляющегося до хинона:



Суммарная реакция на хингидронном электроде:



Хингидронный электрод используют для определения рН растворов (до рН 8). Значения рН раствора определяют по ЭДС цепи, составленной из хингидронного электрода и электрода сравнения, потенциал которого не зависит от состава исследуемого раствора, например, каломельного.



ЭДС этой цепи:

$$\text{ЭДС (E)} = E_{\text{хин}} - E_{\text{кал}} = E_{\text{хин}}^{\circ} - 0,059\text{pH} - E_{\text{кал}},$$

откуда

$$\text{pH} = \frac{E_{\text{хин}} - E_{\text{кал}} - \text{ЭДС(E)}}{0,059}. \quad (63)$$

Потенциометрическое титрование основано на определении зависимости потенциала электрода, обратимого по отношению к ионам титранта, от состава раствора. Такие электроды называются индикаторными.

В качестве индикаторного электрода для кислотно-основного титрования используется хингидронный электрод.

Для проведения потенциометрического титрования раствора кислоты заданной концентрации (HCl 0,1 н) раствором гидроксида натрия (NaOH 0,1н) необходимо составить цепь из хингидронного электрода, помещенного в раствор кислоты, и каломельного. Измеряя потенциал индикаторного электрода, можно проследить за изменением концентрации ионов водорода. Полученные результаты зависимости электродного потенциала от объема добавленного раствора щелочи представляются в виде кривых титрования.

Для более точного определения точки эквивалентности удобнее следить не за изменением скачка ЭДС, а за отношением его изменения к соответствующему изменению объема титранта.

Лабораторная работа № 12. Потенциометрия

Цель работы: определить рН буферного раствора с помощью хингидронного электрода; провести потенциометрическое титрование сильной кислоты сильным основанием с целью определения количества выданной кислоты.

Ход выполнения лабораторной работы:

Определение рН буферного раствора

1. В выданный преподавателем стаканчик с буферным раствором опустить платиновый электрод и внести небольшое количество хингидрона (порошок коричневого цвета). Также поместить в стаканчик хлорсеребряный электрод. Подключить их согласно полярности к проводникам потенциометра и измерить ЭДС (E) в вольтах. Далее рассчитать согласно известным формулам (63) рН буферного раствора.

2. Результаты измерения ЭДС буферных растворов заносим в табл. 10:

Таблица 10. Обработка результатов

№ буферного раствора	ЭДС, В	рН исх.	рН расчет.
1	
...	
...	

Потенциометрическое титрование

3. Выданное количество кислоты (0,1 н HCl) разбавить водой и титровать раствором натриевой щелочи (0,1 н NaOH), добавляя каждый раз по 0,2 мл. При этом необходимо каждый раз измерять ЭДС (E) системы. Результаты потенциометрического титрования кислоты сильным основанием заносим в табл. 11.

Таблица 11. Обработка результатов

№ п/п	Объем щелочи, $V_{\text{щел}}$, мл	ЭДС (E), В
1		
2		
3		
...		

4. На миллиметровке построить 2 графика: зависимость рН от ЭДС и от объема щелочи.

5. Графически определить количество выданной кислоты с учетом, что концентрации щелочи и кислоты одинаковые.

6. Сделать выводы по результатам работы.

Вопросы к коллоквиуму:

1. Электроды. Реакции, происходящие на электродах.
2. Классификация электродов. Их электродные потенциалы.
3. Стандартные электродные потенциалы. Ряд напряжения металлов.
4. Водородный показатель. Определение рН раствора, зависимость рН воды от температуры.
5. Потенциометрия как метод физико-химического анализа. Практическое применение.
6. Потенциометрическое титрование. Виды кривых титрования.
7. Буферные растворы, их рН. Буферная емкость.

Библиографический список

1. Киселева Е.В., Каретников Г.С., Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высшая школа, 1991.- 527 с.
2. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. 3-е изд.- М.: Химия, 1991.- 432 с.
3. Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А. и др. Основы физической химии. Теория и задачи. - М.: Экзамен, 2005.- 480 с.
4. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии: учебник.- 4-е изд. - М.: Бинوم. Лаборатория знаний, 2014.- 407 с.
5. Практические работы по физической химии, /под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. - СПб.: Профессия, 2002. - 384 с.
6. Киреев А.В. Курс физической химии. - М.: Химия, 1975. - 776 с.
7. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя.- Л.: Химия, 1974.– 200 с.
8. Краснов К.С. Физическая химия. — М.: Высш. шк., 2001. — 512 с.
9. Липин А. Б., Липин В.А. Фазовые диаграммы: учебное пособие / СПбГТУРП. – СПб., 2015. – 106 с.
10. Задачи № 1,2 (коллоквиум 8): методические указания/ сост. Г.В. Ракитина; СПбГТУРП. – СПб., 2010. – 5 с.