

**А. И. Смирнова
Ю. А. Петрова
В. А. Липин**

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть 2

Учебно-методическое пособие

**Санкт-Петербург
2025**

Министерство науки и высшего образования 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
Ю. А. Петрова
В. А. Липин**

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
Часть 2

Учебно-методическое пособие

Утверждено Редакционно-издательским советом ВШТЭ СПбГУПТД

Санкт-Петербург
2025

УДК 541.1 (075)
ББК 24.5 я 7
С 506

Рецензенты:

кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии Санкт-Петербургского государственного химико-фармацевтического университета

В. И. Кучук;

доктор химических наук, профессор кафедры охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов Высшей школы технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна

А. Б. Дягилева

Смирнова, А. И.

С 506 Физическая химия. Часть 2: учебно-методическое пособие /
А. И. Смирнова, Ю. А. Петрова, В. А. Липин. — СПб.: ВШТЭ
СПбГУПТД, 2025. — 76 с.

Учебно-методическое пособие соответствует программе и учебному плану дисциплины «Физическая химия» для студентов, обучающихся по направлениям подготовки: 18.03.01 «Химическая технология»; 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»; 29.03.03 «Технология полиграфического и упаковочного производства».

В учебно-методическое пособие включены основные разделы: двухкомпонентные системы, равновесия в растворах электролитов, явления переноса массы и заряда в электролитических средах, электрохимическое равновесие в системах «электрод – электролит». Рассматривается физическое понимание и природа параметра электропроводности растворов электролитов, методы её оценки и влияющие на эту оценку факторы. Обсуждаются законы Кольрауша и Оствальда, теория сильных электролитов Дебая и Хюккеля, соотношения термодинамики растворов электролитов.

Учебно-методическое пособие предназначено для бакалавров очной и заочной форм обучения.

УДК 541.1 (075)
ББК 24.5 я 7

© ВШТЭ СПбГУПТД, 2025

© Смирнова А. И., Петрова Ю. А.,
Липин В. А., 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

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.....	6
4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ.....	8
Лабораторная работа № 6. Изучение равновесия жидкий раствор – пар в бинарных системах.....	15
5. ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ	19
Лабораторная работа № 7. Двухкомпонентные системы с ограниченной растворимостью.....	26
6. ИЗМЕРЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ РЕФРАКЦИИ ЖИДКОСТИ.....	29
Лабораторная работа № 8. Определение состава бинарной смеси рефрактометрическим методом	33
7. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	34
Лабораторная работа № 9. Определение электропроводности растворов электролитов	45
8. ЭЛЕКТРОЛИЗ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА ПЕРЕНОСА ИОНОВ В РАСТВОРЕ.....	48
Лабораторная работа № 10. Определение числа переноса	55
9. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ. СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ.....	59
Лабораторная работа № 11. Определение ЭДС гальванического элемента Даниэля–Якоби.....	66
10. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ	68
Лабораторная работа № 12. Потенциометрическое титрование	74
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	76

ВВЕДЕНИЕ

Все известные химические реакции независимо от природы реагирующих веществ сопровождаются различными физическими явлениями – выделением или поглощением теплоты, света, изменением объема, возникновением электрического тока. В свою очередь, на химические реакции влияют и физические факторы – температура, давление, свет, радиация и т. д. Так, например, химические реакции в гальванических элементах являются причиной появления электрического тока, горение сопровождается выделением теплоты и света. Пример действия электрического тока – различные химические реакции при электролизе. Все это указывает на тесную взаимосвязь физических и химических явлений. Установление этой связи – основная задача физической химии.

Современная физическая химия разделяется на практически самостоятельные области: химическую термодинамику, химическую кинетику, электрохимию, фотохимию, учение о газах, растворах, химических и фазовых равновесиях, катализ.

Практические задания учебного пособия охватывают следующие разделы: «Термодинамические свойства растворов», «Двухкомпонентные системы», «Рефракция», «Электропроводность растворов электролитов», «Электродвижущая сила электрохимической цепи» и «Электролиз». Описание методик эксперимента по каждому из разделов предваряется изложением соответствующего теоретического материала в объёме, достаточном для осознанного выполнения студентами лабораторных работ.

По завершении каждой лабораторной работы студенты должны оформить и представить преподавателю письменный отчёт, включающий название работы, её цель, перечень использованных приборов и материалов, описание хода работы, позволяющее воспроизвести эксперимент и в отсутствие методических разработок, основные формулы, используемые в расчётах, а также уравнения реакций, протекающих в той или иной исследуемой системе. Отчёт должен завершаться выводами и, при необходимости, объяснением результатов, не вполне соответствующих теоретическим.

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.

2. ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

При оформлении лабораторных работ к ним предъявляются следующие требования.

1. Каждая лабораторная работа выполняется на отдельном листе, который будет представлять журнал эксперимента.
2. Под датой четко пишется и подчеркивается название работы, цель работы, задачи, методика выполнения эксперимента.
3. Таблицы экспериментальных данных заполняются четко, без помарок и исправлений.
4. Все графики должны быть выполнены на миллиметровой бумаге, далее они вклеиваются в журнал таким образом, чтобы не закрывать имеющийся на этой странице текст.
5. Все расчеты по уравнениям, включая промежуточные результаты, обязательно должны быть приведены после описания методики эксперимента.
6. Работа должна завершаться формулируемым студентом выводом, кратко и четко отражающим приобретенные знания, умения и навыки, например:

Выводы:

1. *Освоена методика поляризметрического 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 °C.*
4. *Рассчитана энергия активации этой реакции.*

3. ПРАВИЛА ПОСТРОЕНИЯ ГРАФИКОВ

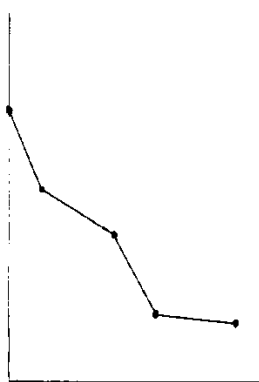
В большинстве лабораторных работ по физической химии для получения необходимых для расчетов величин используется графический метод. Поскольку точность числовых величин, определяемых этим методом, зависит от правильности построения графика, рекомендуется руководствоваться следующими правилами:

1. График строится, как правило, на миллиметровой (координатной) бумаге.
2. 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.
3. Масштаб выбирается так, чтобы изображение (собственно график) по возможности занимало все координатное поле.
4. На осях координат ставятся через равные промежутки отметки, соответствующие кратным масштабным числам. Во избежание неточностей

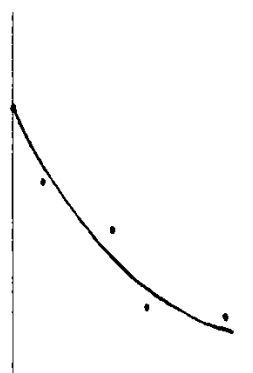
при отсчете и загромождения графика на осях координат не отмечаются точки, соответствующие экспериментальным данным.

5. Экспериментальные точки наносятся на координатное поле остро заточенным карандашом. 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):

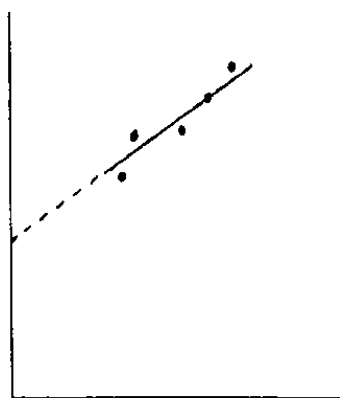


неправильно

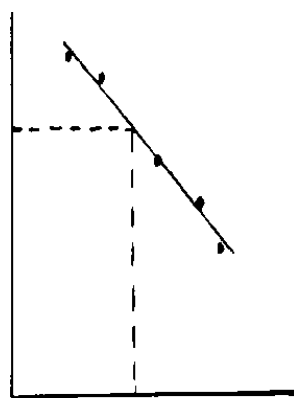


правильно

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. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Раствор – это гомогенная двух- или многокомпонентная система, состав которой может непрерывно изменяться в определенных пределах. Взаимная растворимость в растворе веществ бывает полной или ограниченной. При полной взаимной растворимости гомогенные системы образуются при смешении компонентов в любых соотношениях. При ограниченной взаимной растворимости компонентов растворы в некоторой области составов расслаиваются, и система становится гетерогенной. Свойства растворов зависят от их качественного и количественного состава.

Одним из важнейших свойств растворов является давление насыщенного пара, то есть пара, находящегося в равновесии с жидкостью. Парообразная фаза над раствором в общем случае содержит все летучие компоненты раствора.

Опытным путем Рауль установил, что парциальное давление насыщенного пара компонента раствора P_i пропорционально его мольной доле в растворе X_i :

$$P_i = P_i^o \cdot X_i^{\text{ж}}, \quad (1)$$

где P_i^o – давление насыщенного пара над чистым компонентом i при $X_i^{\text{ж}}=1$.

Формулировка закона Рауля: *парциальное давление насыщенного пара компонента раствора прямо пропорционально его мольной доле в растворе, причём коэффициент пропорциональности равен давлению насыщенного пара над чистым компонентом.*

Растворы, для которых закон Рауля выполняется при всех концентрациях и температурах, называются идеальными. Они образуются веществами, близкими по свойствам. Примерами растворов, близких к идеальным, могут служить смеси: бензол-толуол, гексан-гептан, хлорбензол-бромбензол и др.

Большинство растворов отклоняется от закона Рауля, т. е. они являются неидеальными. Очень многие растворы подчиняются закону Рауля лишь при малых концентрациях.

Для газовой (паровой фазы) над идеальным раствором соблюдается закон Дальтона, в соответствии с которым:

$$P_i = P \cdot X_i^{\text{п}}, \quad (2)$$

где P – общее давление; $X_i^{\text{п}}$ – мольная доля компонента i в паровой фазе.

Общее давление насыщенного пара над раствором равно сумме парциальных давлений компонентов смеси.

Если раствор образован из двух летучих жидкостей, то пар, находящийся в равновесии с жидким раствором, будет содержать оба компонента. В общем случае состав пара отличается от состава идеального жидкого раствора, из которого он получен.

Для нахождения взаимосвязи между ними используют уравнения Дальтона и Рауля. Выражение для давления насыщенного пара одного из компонентов идеального бинарного раствора, например, В имеет вид:

$$P_B = P \cdot X_B^п;$$

$$P_B = P_B^o \cdot X_B^ж.$$

Отсюда:

$$P \cdot X_B^п = P_B^o \cdot X_B^ж,$$

тогда мольная доля компонента В в паре:

$$X_B^п = \frac{P_B^o \cdot X_B^ж}{P}. \quad (3)$$

Состав пара равен составу жидкости ($X_B^п = X_B^ж$) для идеальных растворов лишь при равенстве давлений насыщенного пара обоих чистых компонентов ($P_A^o = P_B^o$). Это наблюдается очень редко, т. к. каждое вещество имеет свое давление насыщенного пара, которое является индивидуальной характеристикой этого вещества. В поведении растворов отклонения от идеальности выражаются в неодинаковом взаимодействии между частицами растворителя, растворителя и растворённого вещества. Они обусловлены как физическими, так и химическими причинами (дипольные взаимодействия, поляризация, образование водородных связей, ассоциация, диссоциация, сольватация, комплексообразование и др.). Равенство давлений паров чистых веществ характерно лишь для оптических изомеров. Во всех остальных случаях составы пара и жидкости различны. Если, например, компонент В более летучий, то пар по сравнению с жидкостью содержит больше более летучего компонента.

Для реальных растворов диаграммы состояния «свойство – состав» построить расчётным путем нельзя, так как поведение растворов не подчиняется закону Рауля. Диаграммы состояния для реальных растворов строят только на основе экспериментальных данных.

Существует два вида систем:

– **Неконденсированная система** (газ – жидкость) находится при относительно высоких температурах, в таких системах отсутствуют твёрдые фазы. Для изучения неконденсированных систем используют изобарические сечения диаграмм состояния (переменные – температура и состав), а также изотермические сечения в координатах давление – состав.

– **Конденсированная система** (жидкость – твердая фаза) характеризуется отсутствием газа. При изучении конденсированных систем применяют изобарические сечения: одно при заданном постоянном давлении или несколько при различных давлениях, если нужно рассмотреть влияние давления помимо температуры и состава системы.

Таким образом, основное различие заключается в том, что в неконденсированных системах преобладают газовые фазы, а в

конденсированных – жидкие и твёрдые. Такие диаграммы называют диаграммами кипения для жидких растворов или плавления для твёрдых растворов.

Для реальных растворов неконденсированных систем кривые общего давления насыщенного пара над раствором от состава жидкой и паровой фаз имеют вид парабол (рисунок 1).

Диаграммы фазового состояния бинарных растворов для неконденсируемых систем, приведённые на рисунке 1, равноценны, однако чаще используются диаграммы « $T = f(x)$ » при $p = \text{const}$, так как экспериментально их построить легче.

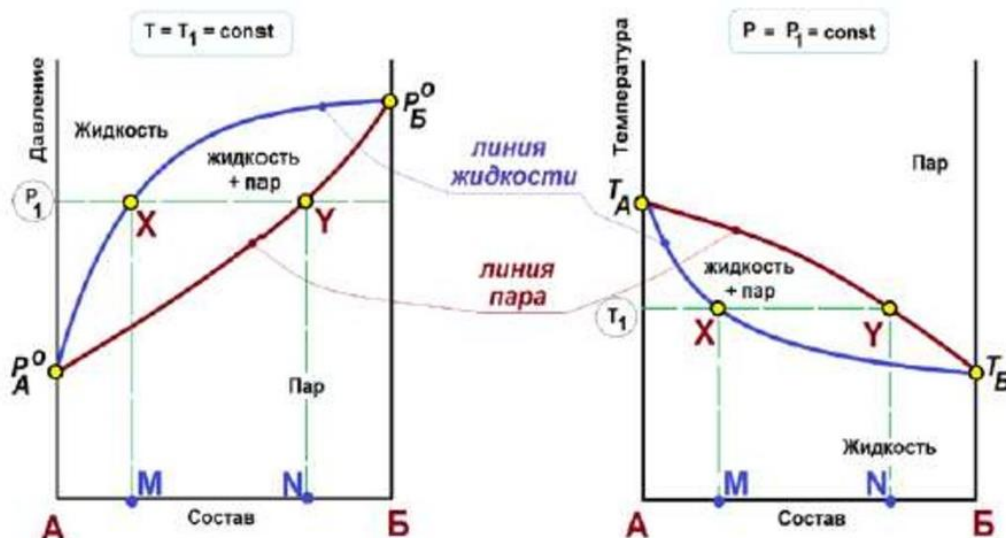


Рисунок 1 – Взаимосвязь диаграмм «давление-состав» и «температура-состав»

Некоторые особенности таких диаграмм:

- каждое сечение соответствует постоянному значению одной из внешних переменных: температуры или давления;
- максимальное число фаз, находящихся в равновесии в неконденсированных системах, не превышает трёх;
- системы с двумя фазами имеют одну степень свободы, а с одной – две степени свободы;
- каждая точка внутри диаграммы характеризует свойства системы при заданном сочетании температуры, давления и исходного состава;
- любая вертикальная прямая на проекции диаграммы – это линия постоянного состава, соответствующая либо одному из компонентов, либо химическому соединению между ними;
- наклонные линии на изобарическом сечении диаграммы показывают зависимость температуры определённого фазового перехода от исходного состава системы и состава находящихся в равновесии фаз от температуры;

- на изотермических сечениях диаграммы наклонные линии характеризуют различные фазовые превращения в зависимости от состава системы, а также изменение состава фаз при изменении давления в системе.

С помощью диаграмм можно определить:

- температуры начала и окончания кипения жидкой смеси;
- температуры начала и окончания конденсации пара заданного состава;
- составы жидкой и газообразной фаз, находящихся в равновесии;
- вычислить относительное количество жидкой и парообразной равновесных фаз по правилу рычага;
- обосновать возможность разделения жидких смесей методом перегонки.

В идеальных системах общее давление пара над раствором является линейной функцией его состава. Наличие положительных отклонений приводит к нелинейности этой зависимости. При определенных условиях зависимость общего давления пара над раствором может стать экстремальной функцией состава. Состав, отвечающий экстремуму на кривой, выражающей зависимость общего давления пара над раствором или отвечающий экстремум на кривой температуры кипения раствора, называют **азеотропным** (рисунок 2, тип II и III). Причем кипение происходит, **когда давление паров жидкости равно атмосферному давлению**, оказываемому на жидкость.

При нагревании смеси двух веществ, образующих азеотроп с максимальной температурой кипения, сначала отгоняется компонент, присутствующий в избытке по отношению к составу смеси азеотропа. После этого отгоняется азеотроп с максимальной температурой кипения (имеющий минимальную упругость паров). При перегонке смеси, образующей азеотроп с минимальной температурой кипения, сначала отгоняется азеотропная смесь, а потом компонент, имеющийся в избытке.

Азеотропная смесь не является химическим соединением, а являются смесями с предельными отклонениями от идеальности. Эти диаграммы состояний можно представить как бы составленными из двух частей, каждая из которых аналогична диаграмме, рассмотренной выше (рисунок 1). Для каждой части этих диаграмм по-прежнему соблюдается первый закон Д. П. Коновалова. Однако для них выполняется и второй закон Коновалова.

Законы Коновалова описывают процессы, протекающие в системе «жидкость–пар» при изменении давления или температуры.

1-й закон Коновалова

1. Увеличение относительного содержания данного компонента в жидкой фазе всегда вызывает увеличение относительного содержания его в парах.

2. В системе пар, по сравнению с находящейся с ним в равновесии жидкостью, относительно богаче тем из компонентов, прибавление которого к системе увеличивает общее давление пара, то есть уменьшает температуру кипения смеси при данном давлении.

2-й закон Коновалова. Точки максимума и минимума на кривой общего давления пара отвечают растворам, состав которых одинаков с составом равновесного с ним пара. Азеотропный раствор – нераздельно или постоянно кипящий раствор, состав которого одинаков с составом равновесного с ними пара. Азеотропные растворы с положительными отклонениями в азеотропной точке имеют самую **низкую температуру кипения** (таблица 1).

Азеотропные растворы разделить на чистые компоненты путем фракционированной перегонки невозможно. Смесь состава, соответствующая азеотропной точке, кипит как одно целое. На чистые компоненты азеотропные растворы в отдельных случаях разделяют химическими методами.

При нагревании раствора, имеющего азеотроп с максимумом температуры кипения, жидкая фаза обогащается азеотропной смесью (высококипящая часть), а в паровую фазу в большей степени будет поступать компонент А или В в зависимости от состава исходной смеси.

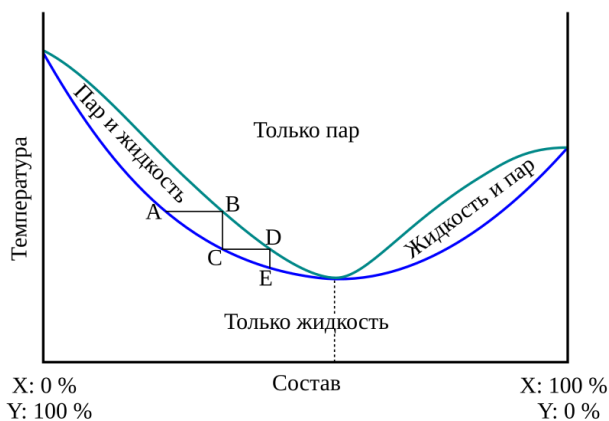


Рисунок 2 – Фазовая диаграмма двухкомпонентного положительного азеотропа (состав отмечен пунктирной линией)

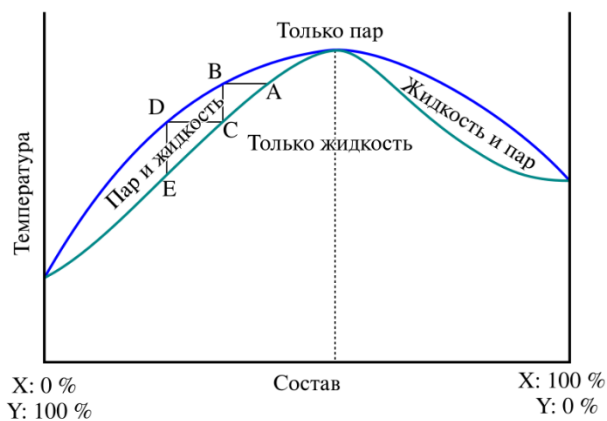


Рисунок 3 – Фазовая диаграмма двухкомпонентного отрицательного азеотропа (состав отмечен пунктирной линией)

Азеотропные растворы с отрицательными отклонениями в азеотропной точке (рисунок 4) имеют самую высокую температуру кипения (таблица 1). Перегонка растворов такого типа приводит к отделению чистого компонента (в отгоне), а в остатке будет находиться азеотропный раствор.

Таблица 1 – Температуры кипения азеотропных растворов

Компоненты		Температура кипения			Состав азеотропа, вес. %
А	В	А	В	Азеотроп	
Минимум температур кипения					
H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	100	78,30	78,15	95,57
CHCl ₃	C ₂ H ₅ OH	61,2	78,2	59,3	6,8
Максимум температур кипения					
H ₂ O	HNO ₃	100	86	120,5	68

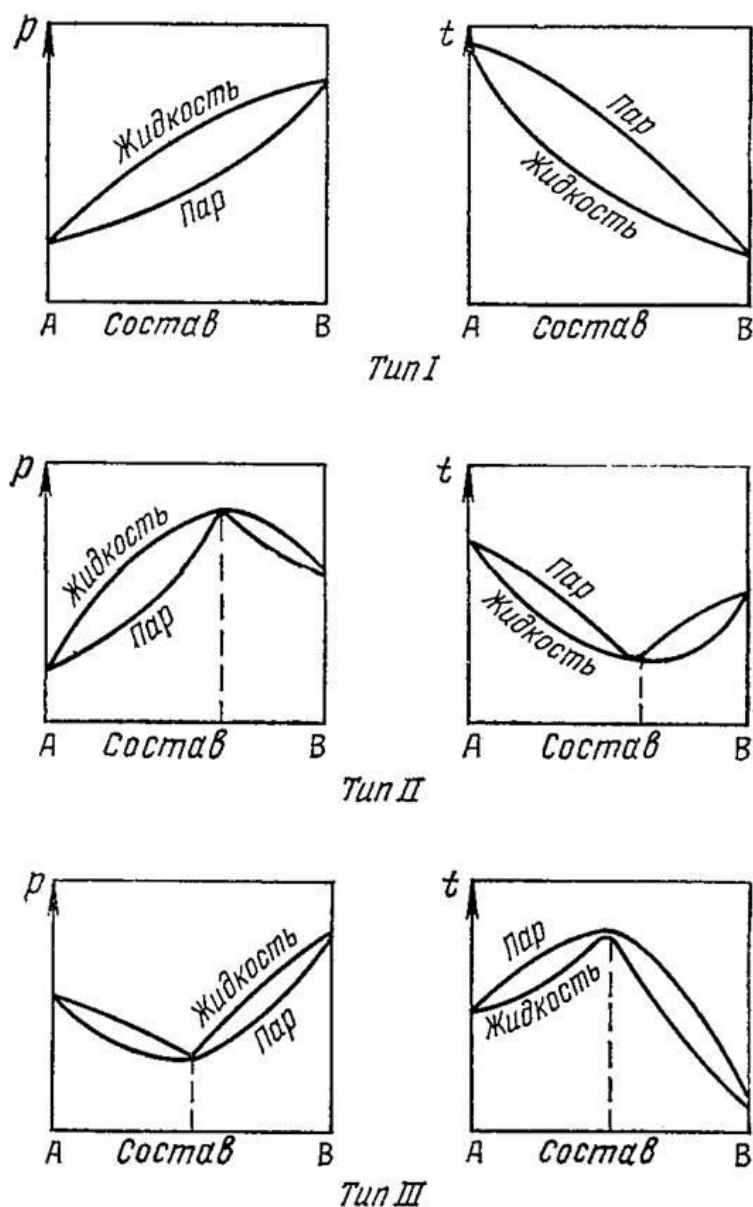


Рисунок 4 – Типы кривых «давление-состав» и «температура-состав»

Правило рычага – метод для количественных расчетов фазовых равновесий и др.: «Точка, отвечающая составу гетерогенной двойной системы, располагается на прямой, соединяющей точки, представляющие сосуществующие фазы. При этом отрезки, отсекаемые на прямой этой точкой, обратно пропорциональны количествам каждой из фаз».

Пусть в системе в целом содержится n молей компонентов 1 и 2, из них q молей находятся в паре и $(n - q)$ молей – в жидкости. Составим материальный баланс системы по компоненту 2. Мольную долю этого компонента в паре обозначим $x_2^{\text{п}}$, его мольную долю в жидкости запишем как $x_2^{\text{ж}}$, а в системе в целом – x_2^0 . Число молей компонента 2 в системе в целом $n \cdot x_2^0$ распределяется между жидкостью и паром:

$$n \cdot x_2^0 = q \cdot x_2^{\text{п}} + (n - q) \cdot x_2^{\text{ж}}.$$

Раскрывая скобки, найдем:

$$n \cdot x_2^0 = q \cdot x_2^{\Pi} + n \cdot x_2^{\text{ж}} - q \cdot x_2^{\text{ж}},$$

$$q \cdot (x_2^{\text{ж}} - x_2^{\Pi}) = n \cdot (x_2^{\text{ж}} - x_2^0).$$

Преобразуя выражение, найдём количество вещества в паре:

$$q = n \cdot \frac{x_2^{\text{ж}} - x_2^0}{x_2^{\text{ж}} - x_2^{\Pi}},$$

Тогда количество вещества в равновесной жидкой фазе:

$$n - q = n - n \cdot \frac{x_2^{\text{ж}} - x_2^0}{x_2^{\text{ж}} - x_2^{\Pi}} = n \left(1 - \frac{x_2^{\text{ж}} - x_2^0}{x_2^{\text{ж}} - x_2^{\Pi}} \right) = n \cdot \frac{x_2^0 - x_2^{\Pi}}{x_2^{\text{ж}} - x_2^{\Pi}}.$$

Из представленных выше соотношений получим главное выражение правила рычага:

$$\frac{q}{n-q} = \frac{x_2^{\text{ж}} - x_2^0}{x_2^0 - x_2^{\Pi}} = \frac{ao}{ob}. \quad (4)$$

Отношение количеств вещества в двух равновесных фазах системы равно отношению длин противолежащих отрезков, на которые делит конноду точка общего состава системы (рисунок 5, точка О).

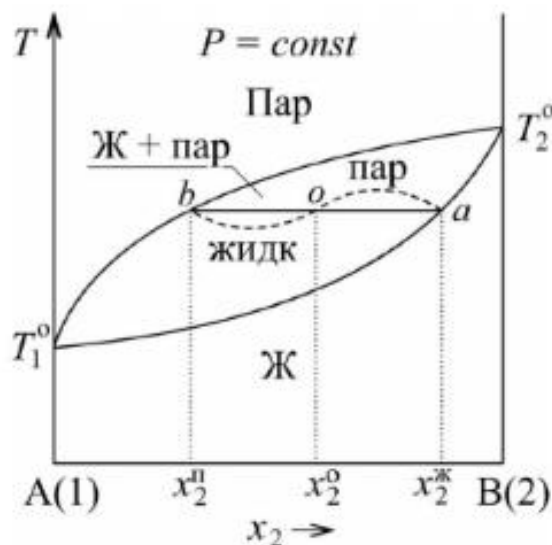


Рисунок 5 – Графическая иллюстрация правила рычага

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6. ИЗУЧЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКИХ РАСТВОРОВ - ПАР В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ

Цель работы: построение диаграммы равновесия «жидкость–пар» в координатах «состав–температура кипения» при атмосферном давлении для бинарной системы, состоящей из неограниченно смешивающихся жидкостей. Для этого следует:

- а) приготовить растворы заданных концентраций в необходимых количествах;
- б) определить температуры кипения чистых компонентов и растворов при атмосферном давлении;
- в) определить состав пара, находящегося при температуре кипения в равновесии с каждым из растворов.

Ход выполнения лабораторной работы

1. Приготовить в сухих колбах с притёртыми пробками по 15 мл растворов шести различных концентраций, смешивая отмеренные с помощью пипетки количества каких-либо органических растворителей (по указанию преподавателя). Колбы с растворами следует держать плотно закрытыми. В качестве органических растворителей используют циклогексан и изопропиловый спирт.

Объёмы компонентов для приготовления растворов указаны в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты эксперимента

№	V_A , мл	V_B , мл	$t_{\text{кип}}$, °C	n (р-р)	n (пар)	W_B (пар)	W_B (р-р)	X (пар)
1	15	0					0	
2	13	2					0,133	
3	11	4					0,267	
4	9	6					0,400	
5	7	8					0,533	
6	5	10					0,667	
7	3	12					0,800	
8	0	15					1	

Здесь W_B – объёмная доля компонента В соответственно в растворе и конденсате (определяем аналогично рис. 7); V_A и V_B – объёмы компонентов А и В, используемые для приготовления растворов;

$t_{\text{кип}}$ – температура кипения раствора при атмосферном давлении;

n – показатель преломления конденсата.

2. Определить на приборе Свентославского температуры кипения двух неограниченно смешивающихся органических растворителей и их смесей различных концентраций (согласно таблице); отобрать пробы конденсата.

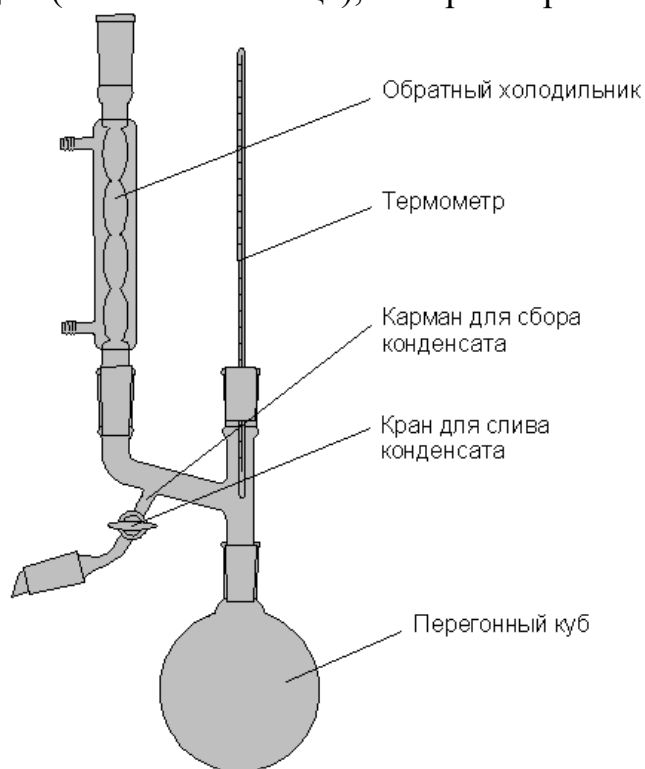


Рисунок 6 – Аппарат Свентославского

В перегонный куб помещают 15 мл исследуемой жидкости (раствора либо чистого компонента), в колбонагревателе нагревают жидкость до стабильного кипения. После появления жидкости в кармане для сбора конденсата записывают температуру кипения. Конденсат переливают из кармана в нумерованную пробирку с притёртой пробкой.

Кубовой остаток сливают под тягой в специально отведённую склянку, прибор тщательно продувают воздухом для удаления остатков жидкости.

После этого приступают к следующему опыту.

3. Определить показатели преломления чистых веществ, исходных растворов и проб конденсата.

4. Построить калибровочный график зависимости показателя преломления от состава раствора и с его помощью определить состав проб конденсата.

5. Построить диаграмму «температура кипения – состав жидкости и равновесного пара»; сделать вывод о наличии либо отсутствии отклонений от закона Рауля для изученной системы. В случае наличия экстремума на кривой «состав – температура кипения» определить состав азеотропной смеси.

Состав собранного конденсата, который принимают равным составу равновесного пара при температуре кипения раствора, определяют рефрактометрическим методом. Показатель преломления раствора линейно зависит от его концентрации, выраженной в объёмных долях W :

$$W_B = \frac{V_B}{V_A + V_B} \quad (5)$$

Определение состава конденсата производится по калибровочному графику. Для его построения измеряют показатели преломления чистых компонентов А и В (или, если нет уверенности в чистоте исходных растворителей, для конденсата, собранного при определении температур их кипения) и проводят на графике зависимости показателя преломления n от объёмной доли W_B компонента В прямую, соединяющую полученные значения (рисунок 7).

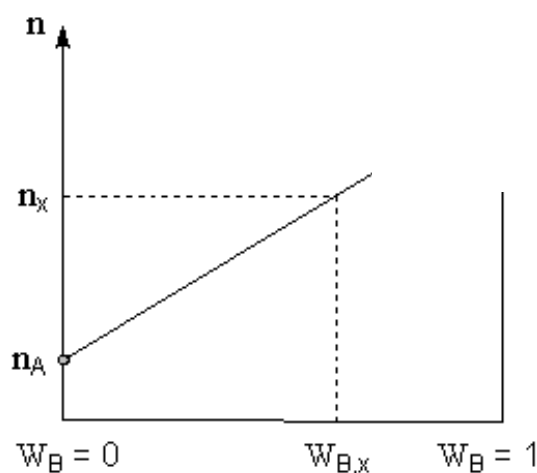


Рисунок 7 – Калибровочный график зависимости показателя преломления от состава

По величинам показателей преломления образцов конденсата n_x определяют с помощью калибровочного графика объёмную долю пара компонента В. Полученные результаты заносят в таблицу 2.

Построение диаграммы «температура кипения – состав»

Полученные данные позволяют построить диаграмму состояния системы в координатах температура – состав, выраженный в объёмных долях. Однако на практике, как правило, используются диаграммы состояния, в которых состав системы выражен в мольных долях. Поэтому для построения диаграммы состояния системы необходимо пересчитать содержание компонента В из объёмной доли W_B в мольную долю X_B по формуле:

$$X_B = \left(1 + \frac{M_B \rho_A}{M_A \rho_B} \cdot \frac{1 - W_B}{W_B} \right)^{-1}. \quad (6)$$

Здесь M_A и M_B – молярная масса компонента А и В соответственно; ρ_A и ρ_B – плотность компонентов А и В соответственно.

После пересчёта состава раствора и пара в мольные доли строят диаграмму состояния системы. На графике в координатах «состав – температура» наносят точки, образующие две зависимости: зависимость температуры кипения от состава раствора и зависимость температуры кипения раствора от состава равновесного пара (рисунок 7). Соединяя эти точки, получают диаграмму состояния системы.

6. Сделать выводы.

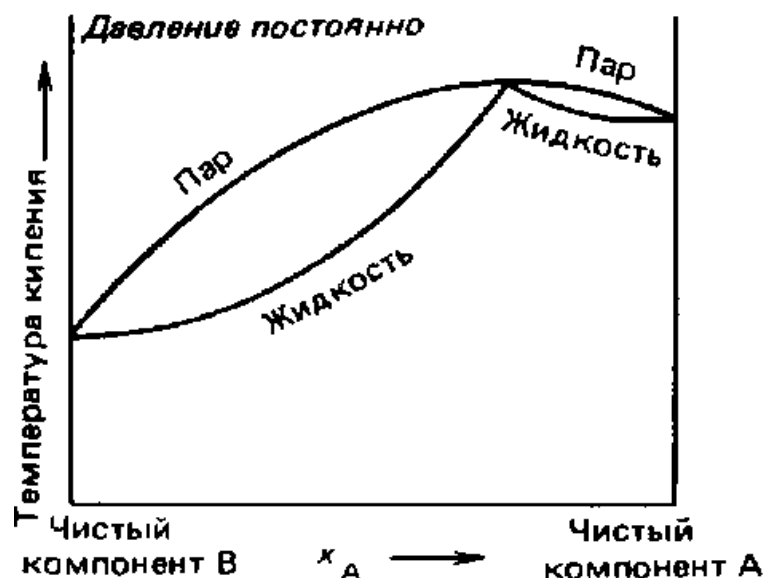


Рисунок 8 – Построение диаграммы состояния системы «раствор – пар»

Вопросы к коллоквиуму:

1. Идеальные и неидеальные растворы.
2. Закон Рауля и следствия из него.
3. Отклонения от идеальности (положительные и отрицательные).
4. Условие кипения любых жидких систем.
5. Законы Коновалова. Азеотропные растворы.
6. Температура кипения растворов. Диаграммы «давление – состав» и «температура – состав».
7. Правило рычага.
8. Способы разделения жидких систем на отдельные компоненты. Дистилляция. Ректификация.

Задачи многовариантные: № 1 ([4] с. 224).

Литература: [2-8].

5. ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

Свойства бинарных растворов зависят от величины межмолекулярного взаимодействия (ММВ) между однородными и разнородными молекулами в смеси. Обозначим через $F_{A...A}$, $F_{B...B}$ – силы ММВ между однородными молекулами, $F_{A...B}$ – силы ММВ между разнородными по природе молекулами.

По величине сил ММВ, по величине растворимости и зависимости давления насыщенного пара жидкостей, их температур кипения от состава жидкости подразделяют на 3 класса.

I класс составляют жидкости, не растворяющиеся друг в друге (бензол – вода, нефть – вода). С физической точки зрения в жидкостях такого класса силы ММВ между однородными молекулами не равны нулю, а между разнородными по природе молекулами равны нулю:

$$F_{A...A} \neq 0, F_{B...B} \neq 0 \text{ и } F_{A...B} = 0$$

II класс составляют смеси ограниченно растворимых жидкостей (анилин – вода, этанол – вода). Жидкости этого класса характеризуются тем, что силы ММВ между однородными молекулами гораздо выше сил ММВ между разнородными молекулами:

$$F_{A...A} \gg F_{A...B}, F_{B...B} \gg F_{A...B}, F_{A...B} = 0$$

III класс составляют смеси жидкостей, в которых компоненты неограниченно растворяются друг в друге. Ярким примером такого класса растворов являются нефть, представляющая собой смесь углеводородов разных классов. Жидкости III-го класса подразделяют на три подкласса.

1-й подкласс. Жидкости, растворимые в друг друга в любых соотношениях и не имеющие постоянной температуры кипения. Их подразделяют еще на смеси с идеальными и неидеальными (реальными) свойствами. Идеальные растворы характеризуются тем, что силы ММВ между однородными и разнородными молекулами равны:

$$F_{A...A} = F_{B...B} = F_{A...B}.$$

Реальные растворы могут проявлять положительные отклонения от свойств идеальных растворов, для которых:

$$F_{A...A} > F_{A...B}, F_{B...B} > F_{A...B},$$

т. е. в таких растворах происходит диссоциация ассоциатов, образованных из однородных молекул. Реальные растворы могут проявлять отрицательные отклонения от свойств идеальных растворов. Они характеризуются следующими силами ММВ:

$$F_{A...A} < F_{A...B}, F_{B...B} < F_{A...B}$$

В таких растворах создаются прочные сольваты.

2-й подкласс. Жидкости, неограниченно растворимые друг в друге и образующие смеси с минимумом $T_{\text{кип}}$ или максимумом давления насыщенного пара.

3-й подкласс. Жидкости, неограниченно растворимые друг в друге и образующие смеси с максимумом $T_{\text{кип}}$ или минимумом давления насыщенного пара.

Существует большой класс конденсированных бинарных систем, которые в жидком состоянии неограниченно растворимы, а в твёрдом состоянии они не образуют раствора. То есть при охлаждении они образуют гетерогенные смеси. В качестве примера можно привести смеси орто-, мета- и параксилолов, смеси дифениламина и нафталина, смеси металлов.

Для **конденсированных бинарных систем** обычно строят диаграммы плавкости. Здесь роль давления сравнительно невелика и в качестве параметров состояния обычно выбирают T и состав (концентрацию одного из компонентов). Такие диаграммы служат для установления условий равновесия между твердыми и жидкими фазами. Простейший вариант соответствует случаю, когда компоненты A и B образуют одну жидкую фазу (расплав или раствор), при охлаждении которой только выделяются (кристаллизуются) индивидуальные вещества (не образуются ни твердые растворы, ни химические соединения).

На рисунке 9 представлена характерная диаграмма плавкости двухкомпонентной системы.

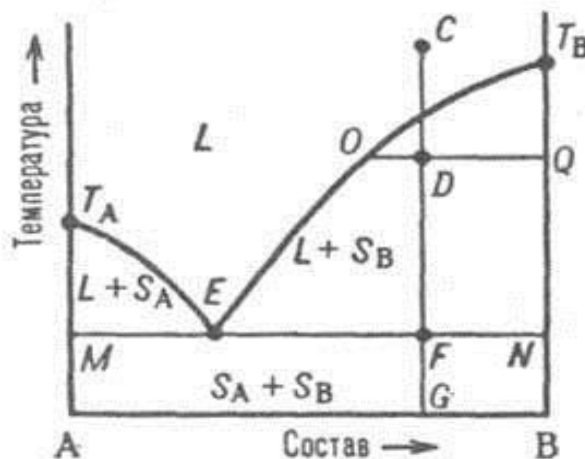


Рисунок 9 – Диаграмма плавкости двойной системы, компоненты которой A и B не образуют твердых растворов:

L – область существования жидкости (расплава), $(L + S_A)$ и $(L + S_B)$ – области сосуществования жидкой фазы и твердых A и B соответственно;

$(S_A + S_B)$ – область существования механической смеси твердых A и B ;

$T_A E T_B$ и $M E N$ – линии ликвидуса и солидуса соответственно;

E – эвтектическая точка; C, D, F, G, O и Q – фигуративные точки

На рисунке 9 линия, изображающая зависимость от состава температуры начала выделения из жидкой фазы твердого компонента (начала равновесной кристаллизации), называется линией ликвидуса. Она состоит из двух ветвей T_{AE} и T_{BE} , отграничивающих фазовое поле жидкости L от полей сосуществования жидкой фазы с твердыми A и B соответственно (поля $L + S_A$ и $L + S_B$). Линия, изображающая зависимость от состава температуры окончания равновесной кристаллизации при охлаждении (или начала плавления при нагревании), называется линией солидуса. Ниже нее расположено фазовое поле $S_A + S_B$ твердого состояния системы, отвечающее условиям сосуществования двух твердых фаз. Происходящие в системе фазовые изменения описываются следующим образом. При охлаждении жидкой фазы, например, из начального состояния C , фигуративная точка системы в целом движется вниз вдоль прямой CG . В точке ее пересечения с линией ликвидуса начинается кристаллизация компонента B , система становится двухфазной и дивариантной или, поскольку давление фиксированно, условно моновариантной. По мере кристаллизации B жидкость обогащается компонентом A , ее состав изменяется по ветви ликвидуса и по достижении системой состояния, изображаемого, например, фигуративной точкой D , жидкой и твердой фазам соответствуют фигуративные точки O и Q . Прямые, соединяющие фигуративные точки двух находящихся в равновесии фаз, называются нодами (или коннодами); горизонтальные ноды, подобные OQ , можно провести через любые точки фазовых полей, отвечающих гетерогенным состояниям системы. При выражении состава в массовых (молярных) долях отношение отрезков OD и DQ пропорционально отношению масс (чисел молей) твердой и жидкой фаз в соответствии с правилом рычага. Оно позволяет рассчитать здесь относительные количества фаз при любой температуре. Это позволяет определить полноту кристаллизации или степень извлечения данного компонента из жидкой фазы в твердую. В точке F пересечения прямой CG с линией солидуса начинается кристаллизация компонента A . Система становится трехфазной (жидкость и две твердые фазы A и B) и моновариантной (условно нонвариантной), т. е. при постоянном давлении совместная кристаллизация двух твердых фаз (так называемая эвтектическая кристаллизация) протекает при постоянных температуре и составе жидкой фазы, отвечающих координатам эвтектической точки E . После завершения эвтектической кристаллизации система состоит из двух твердых фаз и является дивариантной (условно моновариантной). В обсуждаемом случае система после затвердевания состоит из относительно крупных кристаллов B и мелкодисперсной смеси совместно возникших при эвтектической кристаллизации кристаллов A и B ; такую смесь называют **эвтектикой**. Если исходная жидкость имела эвтектический состав, продукт ее затвердевания – мелкодисперсная эвтектика без примеси крупных кристаллов какого-либо из компонентов. При нагревании смеси твердых A и B описанные явления протекают в обратной последовательности: изотермическое образование

жидкости эвтектического состава вплоть до истощения какого-либо из твердых компонентов и растворение в жидкости оставшегося твердого компонента при дальнейшем повышении температуры, которое завершается по достижении фигуративной точкой системы линии ликвидуса. Подобного типа диаграммы можно построить методом термического анализа, который основан на изучении изменения температуры нагреваемой или охлаждаемой системы. Кривые, изображающие зависимость температуры системы от времени, например, при охлаждении системы, **называются кривыми охлаждения**. Такие изменения температуры через определенные условные промежутки времени фиксируются при помощи термометра (для систем, образованных из компонентов с низкой температурой плавления) или при помощи термопары, которая предварительно калибруется.

На рисунке 10 представлено построение диаграммы плавкости по кривым охлаждения системы (рис. 10 а), состоящей из компонентов А и В. При исследовании этой диаграммы определяют кривые охлаждения расплавов различного состава и чистых компонентов. Кривые охлаждения чистых компонентов обладают горизонтальными участками при температурах плавления (рис. 10 а, кривая для компонента А), так как выделяющаяся скрытая теплота отвердевания будет компенсировать отвод теплоты. В остальной части кривые охлаждения показывают плавное изменение температуры со временем. Кривые охлаждения растворов обладают более сложной формой, например, выпуклостью (рис. 10 а, кривые 1-4). Рассмотрим кривую 1 охлаждения расплава (рис. 10 а) с определенным содержанием компонента В, соответствующее точке 1 на линии ликвидуса (рис. 10 б). До температуры, отвечающей точке 1 (рис. 10 а), падение температуры протекает равномерно. Затем образование кристаллов, сопровождающееся выделением теплоты, замедляет изменение температуры и, следовательно, уменьшает наклон, не приводя, однако, к образованию горизонтальной площадки. После этого кривая охлаждения раствора обладает выпуклостью. При достижении эвтектической температуры (точка Е на рис. 10 б) образуется горизонтальная площадка, так как кристаллизуются одновременно оба компонента расплава и температура остается постоянной. Длительность температурной остановки, а тем самым размер горизонтального участка на кривой охлаждения, зависит от количества вещества и от скорости отвода теплоты. В момент исчезновения последней капли жидкости (точка Е на рис. 10 б) температура вновь начинает падать, так как с этого момента потеря теплоты в окружающую среду уже ничем не возмещается. Дальнейшее понижение температуры протекает плавно до достижения температуры какого-нибудь другого фазового превращения. Подобный вид имеют кривые охлаждения расплавов другого состава (рис. 10 а, кривые 2-4), за исключением эвтектики Е, которая, кристаллизуясь при постоянной температуре, дает подобно чистым компонентам плавную кривую охлаждения с горизонтальным участком при эвтектической температуре (T_E).

Таким образом, построение кривых охлаждения для расплавов различного состава позволяет построить по ним диаграмму состояния (диаграмма плавкости).

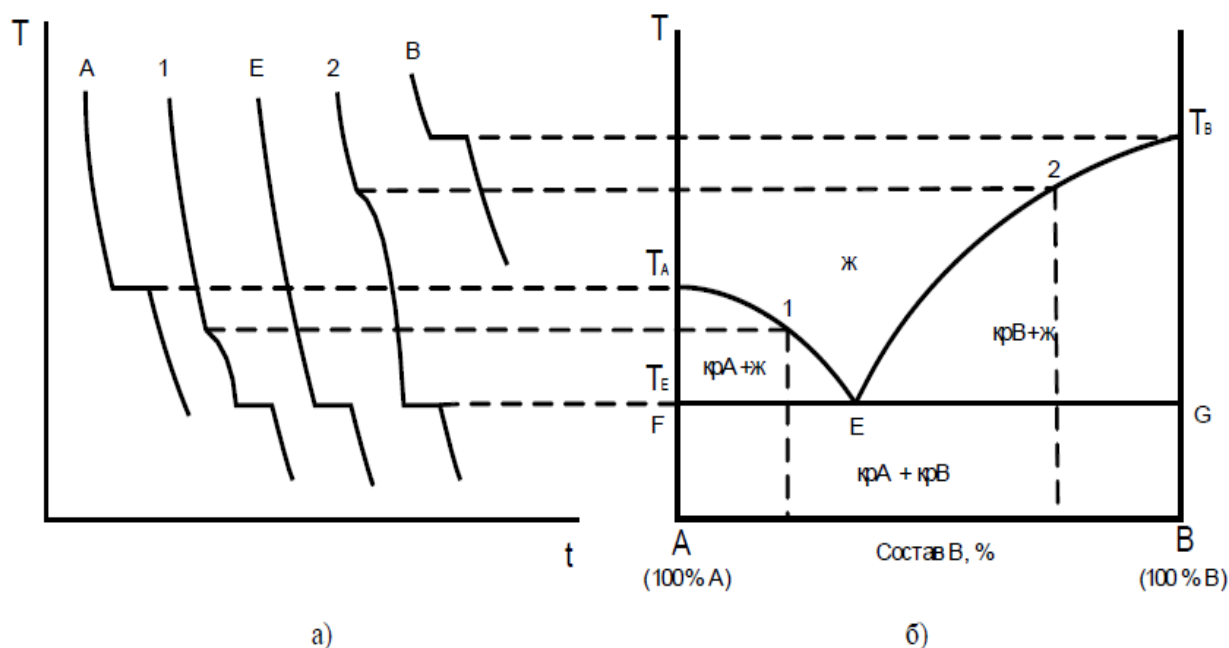


Рисунок 10 – Построение диаграммы плавкости двухкомпонентной системы по кривым охлаждения

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

3. Жидкости, ограниченно взаимно растворимые. Двухкомпонентные системы: анилин – вода, метиловый спирт – гексан и др. Трехкомпонентные системы: вода – эфир – нитрил янтарной кислоты, бензол – бромформ – муравьиная кислота, вода – ацетон – ксилол и др. При этом трехкомпонентные системы могут образовывать два или три равновесных жидких слоя.

Данные системы образуют при определенном соотношении компонентов, температуры и давлении две фазы, имеющие границу раздела. 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 **температура исчезновения границы фаз (температурой**

гомогенизации). При дальнейшем повышении температуры раствор данной концентрации будет однофазным.

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

Рассмотрим растворимость на примере двойной системы анилин – вода, диаграмма состояния которой схематически приведена на рисунке 11. 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.

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. При приближении к критической температуре жидкость опалесцирует (критическая опалесценция). Это явление связано с тем, что вблизи критической температуры растворения возникают значительные местные периодические изменения плотности, так называемые флуктуации плотности, приводящие к неоднородности вещества. Это вызывает сильное рассеивание света в веществе и своеобразный оптический эффект.

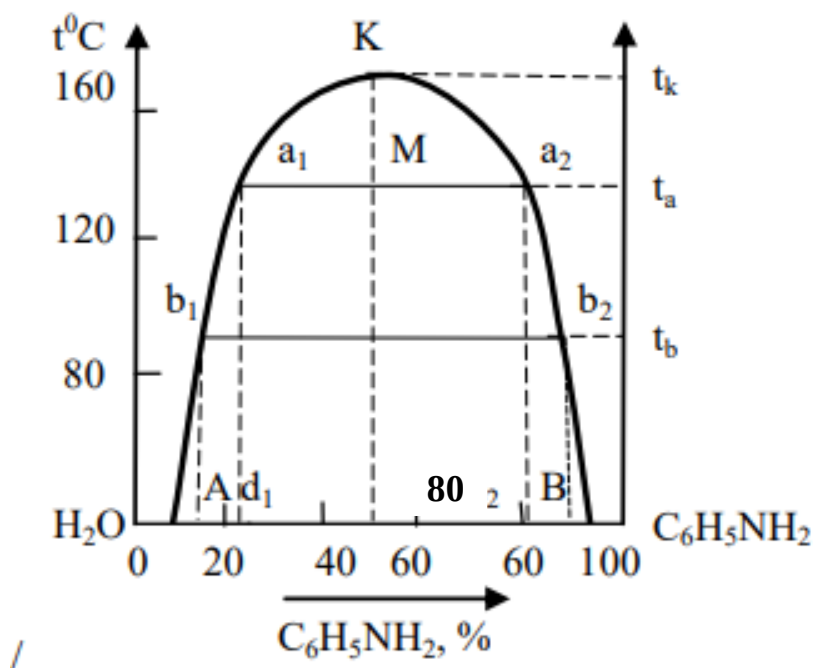


Рисунок 11 – Диаграмма состояния системы анилин – вода. Содержание анилина и воды в системе выражено в % (масс.)

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), которые называют сопряженными. 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. Алексеева**. 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.

В основе теории современного физико-химического анализа лежат два принципа Н. С. Курнакова: принцип непрерывности и принцип соответствия, с помощью которых необходимо проводить геометрический анализ получаемых диаграмм.

Принцип непрерывности. При непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы (давление, температура, состав), свойства отдельных её фаз также меняются непрерывно; при этом свойства системы в целом изменяются также непрерывно при условии, что в системе не возникают новые фазы и не исчезают существующие.

При появлении новых фаз или исчезновении существующих фаз свойства системы в целом изменяются скачком. Появление новой фазы или исчезновение имеющейся фазы вызывают излом или остановку на кривой зависимости изучаемого свойства от выбранного параметра равновесия.

Например, при образовании жидкости из насыщенного пара давление в новой, теперь уже двухфазной, системе перестает зависеть от объёма и на кривой $p = f(V)$ в некотором интервале значений V давление остается постоянным и на графике появляется горизонтальный участок кривой.

Принцип соответствия. Каждому комплексу фаз, находящихся в данной системе в равновесии, соответствует на диаграмме определенный

геометрический образ (плоскость, точка, линия). Оба принципа – геометрические правила, которые служат для чтения диаграмм.

Практическое применение диаграмм состояния двухкомпонентных систем широко распространено в прикладных науках, таких как химическая технология, металлургия, петрология, минералогия, гидрогеология.

Изучение диаграмм состояния позволяет:

- определить взаимную растворимость компонентов системы в различных агрегатных состояниях;
- выявить наличие у них полиморфных превращений;
- узнать состав и свойства химических соединений, образованных компонентами;
- определить температуру и давление всех фазовых превращений в системах заданного состава;
- проследить за изменением состава и относительного количества находящихся в равновесии фаз при изменении температуры или давления;
- выбрать состав наиболее легкоплавкой или тугоплавкой системы.

Например, в минералогических системах диаграммы состояния позволяют судить о внутренней структуре минерала, об образовании различных соединений между компонентами и их составе, об образовании смешанных кристаллов, полиморфных превращениях и многих других особенностях внутреннего строения минерала.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7. ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ С ОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ

Цель работы: исследование взаимной растворимости системы фенол – вода, построение фазовой диаграммы и нахождение верхней критической температуры растворения.

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 H_2O

X г фенола – 10 · 1г H_2O

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

Б) 11 г фенола – 89 г H_2O

X г фенола – 10 · 1г H_2O

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

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. Этот состав будет соответствовать раствору воды, насыщенному фенолом.

Затем нужно перегреть раствор на $2-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ и, охлаждая, замерить температуру появления границы раздела фаз (визуально в пробирке будет образовываться муть). Этот состав будет соответствовать раствору фенола, насыщенного водой. Температуры появления и исчезновения границы раздела фаз не должны отличаться больше, чем на $1-2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Если температуры резко отличаются, нужно повторить опыт, не вынимая сосуд из стакана.

При увеличении концентрации фенола нужно определить температуру появления и исчезновения границы раздела фаз аналогичным образом.

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

5. Построить на миллиметровой бумаге график зависимости температуры появления и исчезновения границы раздела фаз от весовой концентрации фенола. С увеличением концентрации фенола температура появления и исчезновения границы раздела фаз сначала увеличивается, а затем уменьшается. Пересечение левой и правой ветвей даст верхнюю критическую температуру растворения (ВКРТ), выше которой система вода – фенол неограниченно растворима (аналогично системе анилин – вода).

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. Сделать выводы.

Таблица 3 – Обработка результатов

№ п/п	Содержание фенола		Температура, $^{\circ}\text{C}$	
			Температура исчезновения границы раздела фаз	Температура появления границы раздела фаз
	%	г		
1	12			
2	18			
3	26			
4	35			
5	46			
6	54			
7	65			
8	72			

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. Диаграмма «давление пара – состав».
7. Принцип Ле-Шателье.
8. Фазовые диаграммы. Кривые охлаждения. Построение:
 - Системы с неограниченной растворимостью в жидком состоянии и неограниченно-растворимые в твердом состоянии;
 - Системы с неограниченной растворимостью в жидком состоянии и нерастворимые в твердом состоянии;
 - Системы с неограниченной растворимостью в жидком состоянии и нерастворимые в твердом и образующие конгруэнтно-плавящиеся химические соединения;
 - Системы неограниченно-растворимые в жидком состоянии и нерастворимые в твердом и образующие неконгруэнтно-плавящиеся химические соединения;
 - Системы неограниченно-растворимые в жидком состоянии и ограниченно-растворимые в твердом состоянии;
 - Практическое применение фазовых диаграмм.

Задача многовариантная: [1, с. 247].

Литература: [2-7].

6. ИЗМЕРЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ РЕФРАКЦИИ ЖИДКОСТИ

Молекула (атом, ион) состоит из нейтральных, положительно и отрицательно заряженных частиц. Различают два вида частиц – с симметричным распределением заряда (H_2 , CH_4 , C_6H_6 и др.) и несимметричным (HX , CH_3X , C_6H_5X : X – галоген). Это неполярные и полярные молекулы. Полярную молекулу называют также **диполем, или дипольной молекулой**.

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):

$$\mu = q \cdot l. \quad (7)$$

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:

$$\mu_{\text{сум}} = \sum q \cdot l. \quad (8)$$

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.

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

$$\mu = \alpha \cdot E, \quad (9)$$

в котором коэффициент пропорциональности (α , м³) называется деформационной поляризуемостью молекулы. Деформационная

поляризуемость молекулы является суммой электронного $\alpha_{эл}$ и атомного $\alpha_{ат}$ вкладов:

$$\alpha_{деф} = \alpha_{эл} + \alpha_{ат}, \quad (10)$$

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 $\alpha_{эл}$ составляет примерно от 5 до 10 % от α .

Ориентационная поляризация соединения. 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** $\alpha_{ор}$:

$$\alpha_{ор} = \frac{\mu}{3kT}, \quad (11)$$

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:

$$\alpha = \alpha_{эл} + \alpha_{ат} + \alpha_{ор}. \quad (12)$$

Поляризуемость имеет размерность объема и выражается в м³.

Полная поляризация вещества (молярная поляризация P , м³/моль) связана с относительной диэлектрической проницаемостью вещества уравнением Дебая:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \cdot \alpha, \quad (13)$$

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:

$$\varepsilon = n^2, \quad (14)$$

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

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha = R \quad (15)$$

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:

$$r = \frac{R}{M} = \frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{1}{\rho}. \quad (16)$$

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:

$$\begin{aligned} R_{\text{молекулы}} &= \sum R_{\text{атомов}}; \\ R_{\text{молекулы}} &= \sum R_{\text{связей}}. \end{aligned}$$

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:

$$R_{\text{смеси}} = R_1 \cdot x_1 + R_2 \cdot x_2; \quad (17)$$

$$r_{\text{смеси}} = r_1 \cdot \omega_1 + r_2 \cdot \omega_2, \quad (18)$$

где x – молярная доля компонента в смеси;

ω – массовая доля компонента в смеси.

С помощью этого правила проводится количественный анализ бинарных смесей.

Практическое применение рефракции заключается в идентификации химических соединений, количественном и структурном анализе, определении физико-химических параметров веществ. Некоторые области применения рефракции:

- Медицина. Определение количества глюкозы в биологических жидкостях и лекарственных средств в растворах, белка в моче, сыворотке в крови, плотности мочи, анализ мозговой и суставной жидкости, плотности субретинальной и других жидкостей глаза.
- Фармация. Анализ лекарственных средств.
- Пищевая промышленность. Определение влажности мёда (до 30 %).
- Измерение концентрации и чистоты сахара в сахарной свёкле или сахарном тростнике на этапе приёмки сырья.
- Определение доли сухих веществ в различных суслах, сахароагаровом сиропе, сиропе для мармелада, зефира, кремов и пряников.
- Определение массовой доли растворимых сухих веществ по сахарозе (% Brix) в продуктах переработки плодов и овощей.
- Определение процентного содержания жира в твёрдых продуктах питания (пряниках, вафлях или хлебобулочных изделиях).
- Определение влаги в ячмене при контроле пивоваренного производства. Для этого навеску ячменя растирают с глицерином, и содержание влаги определяют по изменению величины показателя преломления глицерина.
- Идентификация органических веществ. Показатель преломления характеризует природу жиров, эфирных масел и других органических веществ.
- Контроль качества и состава различных продуктов в химической, фармацевтической, пищевой и других отраслях промышленности.
- Проверка однородности твёрдых образцов и жидкостей в аэро- и гидродинамических исследованиях.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА БИНАРНОЙ СМЕСИ РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

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

Ход выполнения лабораторной работы:

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 на основе формулы (16) удельную рефракцию.

Таблица 4 – Обработка результатов

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

10. 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. Молярная, удельная рефракция. Их свойство аддитивности.
5. Пикнометрия как метод определения плотности жидкости.
6. Практическое применение рефракции.
7. Поверхностное натяжение. Понятие и методы определения.

Литература: [2-7].

7. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ 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.

Наличие вокруг иона сольватной оболочки и высокая диэлектрическая проницаемость растворителя препятствует рекомбинации (объединению в молекулу) ионов (рисунок 12).

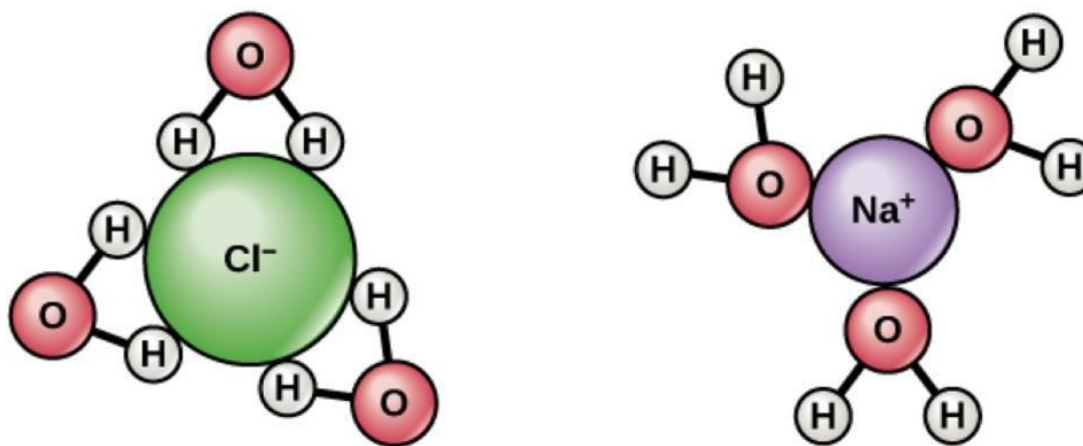


Рисунок 12 – Сольватная (гидратная) оболочка ионов хлора и натрия

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:

$$\alpha = \frac{n}{n_0}. \quad (19)$$

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 (з.д.м.). 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:

$$K_p = \frac{c_{CH_3COO^-} \cdot c_{H^+}}{c_{CH_3COOH}}.$$

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.

$$K_d = \frac{a_{H^+} \cdot a_{CH_3COO^-}}{a_{CH_3COOH}},$$

где a – активности ионов и недиссоциированных молекул.

Активность электролитов в растворах – это эффективная или условная концентрация ионов, согласно которой они участвуют в реакциях, происходящих в растворе электролита.

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.

Чем слабее электролит (т. е. чем сильнее связаны между собой ионы), тем меньше константа диссоциации K , и тем больше смещено влево равновесие реакции диссоциации. Значения K различных электролитов приводятся в справочниках при $T=298\text{ K}$.

Таблица 5 – Константы диссоциации различных электролитов

Электролит	Константа диссоциации K (при 25°C)
HNO_2	$K=4 \cdot 10^{-4}$
H_2O_2	$K_I=10^{-12}$ $K_{II}=10^{-25}$
H_2SiO_3	$K_I=10^{-10}$ $K_{II}=10^{-22}$
H_2SO_3	$K_I=2 \cdot 10^{-2}$ $K_{II}=10^{-14}$
H_2S	$K_I=6 \cdot 10^{-8}$ $K_{II}=10^{-14}$
CH_3COOH	$K=1,74 \cdot 10^{-5}$
HCOOH	$K=1,8 \cdot 10^{-4}$
H_2CO_3	$K_I=4,5 \cdot 10^{-7}$ $K_{II}=4,7 \cdot 10^{-11}$

При диссоциации слабых электролитов концентрация ионов мала, и для количественной характеристики диссоциации используют концентрацию



Пусть HA – слабый электролит, т. е. $\alpha_{\text{HA}} \ll 1$. Его начальная концентрация C_0 , моль/л. Процесс диссоциации равновесен и в соответствии с законом действующих масс (ЗДМ) константа диссоциации

$$K_d = \frac{[\text{H}^+]^* \cdot [\text{A}^-]^*}{[\text{HA}]^*}, \quad (20)$$

где K_d – константа диссоциации;

$[\text{H}^+]^*$, $[\text{A}^-]^*$, $[\text{HA}]^*$ – равновесные концентрации соответствующих компонентов, моль/л.

Поскольку $[\text{H}^+]^* = [\text{A}^-]^* = \alpha_{\text{HA}} \cdot C_0$, а $[\text{HA}]^* = C_0(1 - \alpha_{\text{HA}})$,

то, подставляя в уравнение (20), получим:

$$K = \frac{\alpha_{\text{HA}}^2 \cdot C_0}{C_0 \cdot (1 - \alpha_{\text{HA}})} = \frac{\alpha_{\text{HA}}^2}{1 - \alpha_{\text{HA}}}. \quad (21)$$

Для слабых электролитов по условию $\alpha_{\text{HA}} \ll 1$, поэтому $1 - \alpha_{\text{HA}} \approx 1$.

$$\alpha_{\text{HA}} = \sqrt{\frac{K_d}{C_0}}. \quad (22)$$

Соотношения (21) и (22) известны как **закон разведения** ($\frac{1}{C_0}$ – разведение) **Оствальда**: чем слабее электролит (чем меньше) и чем выше его концентрация, тем меньше степень электролитической диссоциации.

Уравнение, описывающее закон разведения Оствальда, позволяет определять степень диссоциации при разных концентрациях электролита, если определена его константа диссоциации; также константу диссоциации электролита, если известна его степень диссоциации при какой-либо концентрации.

Из уравнения (22) следует, что степень диссоциации возрастает при разбавлении раствора, достигая в области бесконечных разбавлений значения, близкого к единице, т. е. уменьшается вероятность ассоциации ионов в молекулу из-за уменьшения степени вероятности их столкновения.

Но для растворов **сильных электролитов**, даже разбавленных, определенную роль играют дальнотействующие электростатические силы, которые достаточно медленно убывают с расстоянием. Для описания этих сил межчастичного взаимодействия была разработана **теория Дебая-Хюккеля**.

Согласно представлениям этой теории, электролит в растворе диссоциирован полностью, и концентрация ионов определяется только аналитической концентрацией электролита. Из всех свойств ионов теория учитывает только заряд, а такие характеристики иона, как его радиус, поляризуемость и т. д. не учитываются. Каждый ион окружен сферической ионной атмосферой (сольватной оболочкой), в которой преобладают заряды

противоположного знака. Ионные атмосферы перекрываются, так что центральный ион одной ионной атмосферы сам входит в состав ионной атмосферы другого центрального иона. Реальное расположение ионов в объеме раствора является следствием двух противоположных тенденций: упорядоченное расположение ионов под действием электростатических сил, подобное расположению в узлах ионного кристалла, нарушается хаотическим тепловым движением частиц в растворе. Растворителю отводится роль среды с некоторой диэлектрической проницаемостью, которая принимается равной диэлектрической проницаемости чистого растворителя. Молекулярная структура растворителя и его роль в образовании сольватов во внимание не принимается.

При рассмотрении свойств растворов электролитов, когда необходимо учитывать не только число частиц, но и их заряд, широко используется понятие ионной силы I . Ионной силой называется полусумма произведений молярных концентраций всех ионов в растворе на квадрат их заряда:

$$I = \sum_{i=1}^n (c_i \cdot z_i^2), \quad (23)$$

где I – ионная сила раствора, моль/л;

c – молярная концентрация данного иона, моль/л;

z – заряд иона.

Сделанные упрощающие допущения существенно ограничивают область применения этой теории, но позволяют на основании законов электростатики непрерывных сред получить (в первом приближении) уравнение, связывающее коэффициент активности f_a электролита с ионной силой раствора и дающее теоретическое обоснование эмпирическому закону ионной силы:

$$\lg f_a = -A \cdot |z_+ \cdot z_-| \cdot \sqrt{I}. \quad (24)$$

Это уравнение носит название предельного закона Дебая. Здесь z^+ и z^- – заряды катиона и аниона, A – коэффициент, зависящий от диэлектрической проницаемости раствора и температуры, f_a – коэффициент активности, включает в себя поправку на силы взаимодействия. Из уравнения (24) видно, что логарифм коэффициента активности линейно зависит от I . Коэффициент активности уменьшается увеличением ионной силы.

Активность (a) отличается от концентрации тем, что в нее входят силы взаимодействия, существующие в растворе.

$$a = f_a \cdot c \quad (25)$$

При бесконечном разбавлении раствора: $a = c$; $f_a = 1$.

Если $f_a < 1$, то есть взаимодействие между ионами, приводящее к их взаимному связыванию.

Если $f_a \approx 1$, то взаимодействие между ионами носит слабый характер.

Коэффициенты активности, определенные различными методами, хорошо совпадают. В разбавленных растворах всех электролитов $f_a = 1$, так как силы притяжения и отталкивания уравниваются. Зависимость его от концентрации описывается кривой с минимумом, при этом в концентрированных растворах коэффициент активности может быть больше единицы.

Таблица 6 – Зависимость концентрации раствора от коэффициента активности

$c_{\text{MgCl}_2}, \text{Г-ЭКВ/Л}$	0,1	0,4	0,8	1	2	3	5
f_a	0,516	0,442	0,445	0,479	0,668	0,934	1,55

Эти результаты не противоречат физическому смыслу f_a .

При увеличении концентрации раствора расстояния между ионами уменьшаются, возникают силы притяжения, коэффициент активности уменьшается. При дальнейшем росте концентрации появляются силы отталкивания, f_a начинает расти. В более концентрированных растворах силы отталкивания преобладают, и коэффициент активности имеет значения больше единицы. При изучении зависимости коэффициентов активности было установлено, что в разбавленных растворах их значения зависят от общей концентрации всех присутствующих ионов и их валентности, и не зависят от химической природы вещества.

Электропроводностью (W , Ом^{-1}) называется величина, обратная сопротивлению:

$$W = \frac{1}{R}. \quad (26)$$

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

$$R = \rho \frac{l}{S}. \quad (27)$$

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

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (28)$$

Таким образом, **удельной электропроводностью ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$)** раствора электролита называется электропроводность 1см^3 раствора, помещенного

между электродами площадью 1 см^2 , расположенными на расстоянии 1 см . Электропроводность объёма раствора, содержащего $1 \text{ моль эквивалента}$ электролита и помещенного между параллельными электродами, называется **эквивалентной электропроводностью** λ ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{эquiv}^{-1}$):

$$\lambda = \frac{\kappa \cdot 1000}{C}, \quad (29)$$

где C – концентрация раствора, экв/л.

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

Удельная и эквивалентная электропроводности зависят от температуры и концентрации для растворов слабых и сильных электролитов. Кривые зависимостей от концентраций имеют максимум (рисунок 13). 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 превалирующим 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.

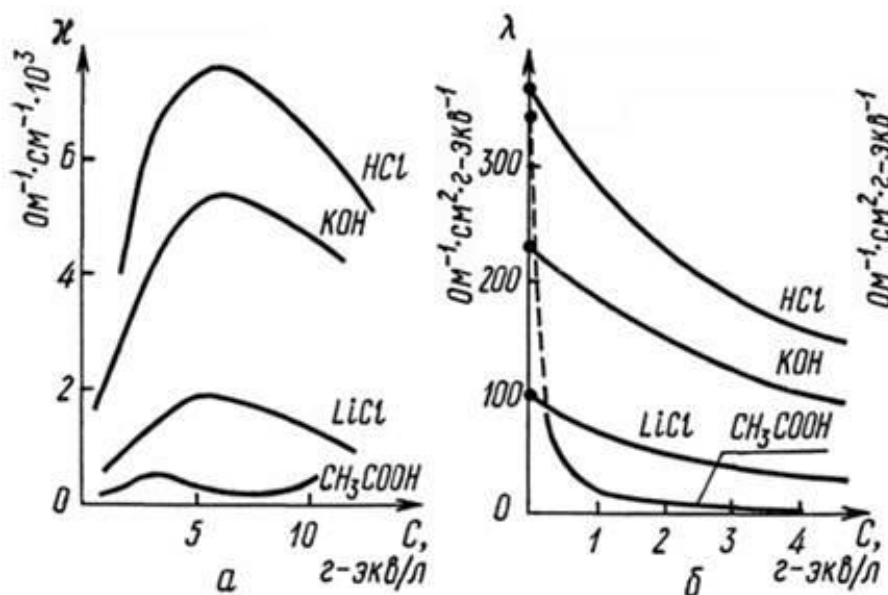


Рисунок 13 – Зависимость удельной (а) и эквивалентной (б) электропроводности от температуры и концентрации для растворов слабых и сильных электролитов

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. 13 а), то уменьшается и удельная электропроводность.

Эквивалентная электропроводность слабых и сильных электролитов увеличивается с разбавлением (рис. 13 б). 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. 14, 15).

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. 14).

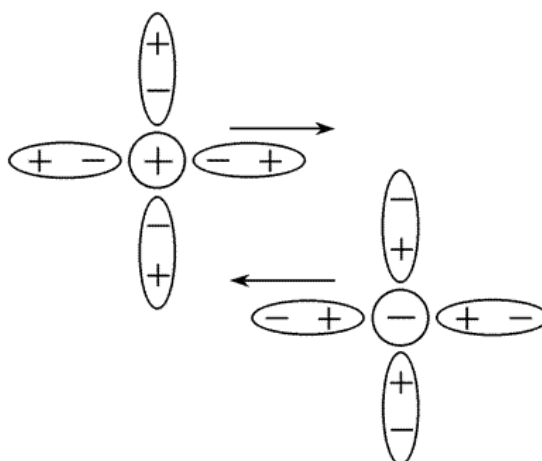


Рисунок 14 – Эффект электрофоретического торможения

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. 15).

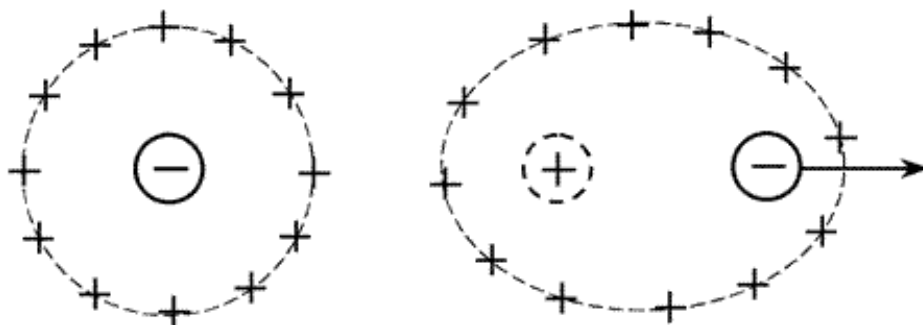


Рисунок 15 – Эффект релаксационного торможения

Эффект Вина. Убедительным подтверждением выводов теории сильных электролитов Дебая и Хюккеля является так называемый эффект Вина, сформулированный им в 1927 году. Если уменьшение подвижности ионов с увеличением концентрации объясняется наличием ионной атмосферы, то исчезновение последней должно привести к возрастанию подвижности, а следовательно, к повышению электропроводности до предельного значения. Скорость движения иона в растворе электролита пропорциональна напряженности поля, а скорость образования ионной атмосферы является конечной величиной. Поэтому, очевидно, что увеличивая напряженность поля, можно достичь такой большой скорости движения ионов, при которой ионная атмосфера уже не будет успевать образовываться. Тогда, покинув ионные атмосферы (которые немедленно разрушаются), ионы в растворе будут двигаться уже без них. При этом исчезают два описанных выше эффекта торможения, и ионы будут обладать максимальной скоростью и предельной подвижностью. Это явление впервые было установлено Вином, который, повысив напряженность электрического поля до 200000 В/см, получил увеличение эквивалентной электропроводности до предельного значения. Интересно отметить, что в растворах слабых электролитов эффект Вина оказался гораздо выше, чем в растворах сильных электролитов. Это обстоятельство указывает на увеличение степени диссоциации растворённых молекул под влиянием электрического поля большей напряженности.

Мостик Кольрауша. Электрическую проводимость измеряют с помощью мостика Кольрауша (рис. 16). Источник тока замыкают на постоянное сопротивление, например, на однородную проволоку АВ, натянутую на линейку длиной 50 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 AC и AD и, соответственно, на участках CB и DB.

Обозначив силу тока в ветви ADB через I_1 , а ветви ACB через I_2 , и выразив падение напряжения на участках цепи через произведение силы тока на соответствующие сопротивления, получаем $I_1 \cdot R_M = I_2 \cdot R_1$ и $I_1 \cdot R_x = I_2 \cdot R_2$, откуда $R_M/R_x = R_1/R_2$.

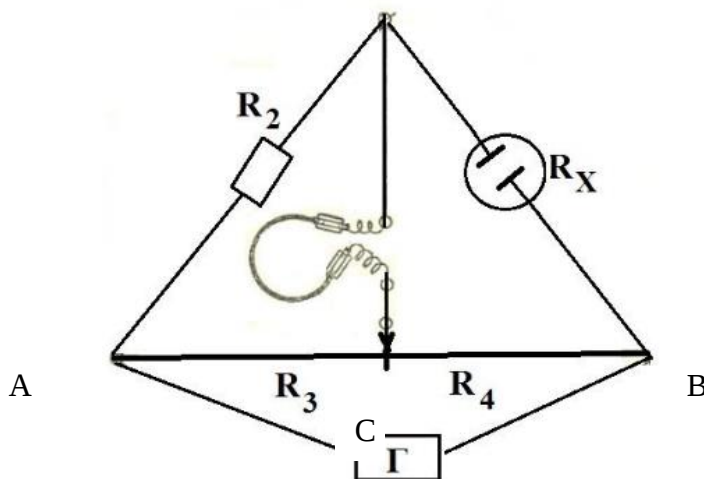


Рисунок 16 – Мостик Кольрауша:

Γ – генератор; R_x – сопротивление ячейки; R_2 (R_M) – магазин сопротивлений;
 R_3, R_4 – плечи мостика

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

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{AC}{CB} = \frac{l_1}{l_2} ; \quad (30)$$

$$R_x = \frac{R_{изм} \cdot l_2}{l_1} . \quad (31)$$

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:

$$\kappa = k \cdot \omega = \frac{k}{R} \quad (32)$$

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.

Определение электропроводности растворов электролитов необходимо для **оценки различных физико-химических параметров**. Вот некоторые из них:

- **Растворимость малорастворимых электролитов.** По данным электропроводности растворов можно определить, насколько малорастворимые соединения растворяются в исследуемом растворе.

- **Степень диссоциации.** При кондуктометрическом измерении электропроводности растворов слабых электролитов определяется их степень диссоциации. Знание степени диссоциации электролитов на практике позволяет определить, насколько хорошо вещество проводит электрический ток. Чем больше молекул вещества распадается на ионы, тем лучше оно проводит электрический ток и является более сильным электролитом.

- **Константа равновесия.** Знание константы равновесия электролитов на практике необходимо для определения способности электролита распадаться в растворе на ионы. Чем больше величина константы, тем полнее диссоциирует электролит в растворе.

- **Коэффициенты диффузии.** Знание коэффициента диффузии электролитов помогает изучить основные закономерности этого физико-химического процесса. Измеряя и сравнивая скорости диффузии, можно понять, как она влияет на механизм и скорость химических реакций, на процессы испарения, конденсации, растворения, набухания, мембранные процессы.

- **pH растворов кислот и оснований.**

- Измерение электропроводности используется при анализе вод в процессах их кондиционирования и очистки. Сильно загрязнённые и минерализованные воды обладают очень высокой электропроводностью, и по этому показателю можно оценить эффективность их очистки.

- Ещё метод кондуктометрии помогает определить влажность зерна, почвы и других объектов. Полученные данные позволяют правильно управлять

природоохранной и сельскохозяйственной деятельностью. Кондуктометрический метод определения влажности зерна основан на измерении электрического сопротивления исследуемого вещества, которое зависит от содержания в нём воды.

– Принцип работы подразумевает изменение электрического сопротивления между игольчатыми электродами, находящимися в зерне. Значение сопротивления может варьироваться в зависимости от уровня влажности в образце. Влагомеры такого типа оснащены микропроцессором, в котором хранятся специальные формулы для вычисления процентного содержания влаги.

– **Контроль качества воды.** Электропроводимость измеряется для определения общего количества растворённых твёрдых веществ в средах и их солёности, что востребовано в различных отраслях промышленности. Чем выше проводимость, тем больше веществ растворено в воде, в том числе загрязняющих. Чистая дистиллированная вода практически не проводит ток. Жидкость становится проводником из-за растворённых субстанций, таких как хлориды, сульфаты и другие.

– **Сельское хозяйство.** Тестирование электропроводности почвы помогает производителям отслеживать количество всех питательных веществ, присутствующих в почве, и определять, требует ли она больше питательных веществ или же, наоборот, имеет место её перенасыщение.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ 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 0,01 М раствора KCl. При $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\kappa_{\text{KCl}} = 0,01278$, а при $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\kappa_{\text{KCl}} = 0,01413$. Сосуд для измерения и электроды промывают дистиллированной водой и исследуемым раствором. Затем в сосуд помещают 0,01 М раствора KCl так, чтобы электроды были полностью покрыты раствором, их подсоединяют к измерительной цепи и определяют величину R KCl раствора, согласно (31).

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

концентрациями 0,1; 0,05; 0,01 М, то следует приготовить самый концентрированный раствор 0,1 М, а из него – 0,01 М. 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 (положение 2)) и подобрать сопротивление магазина R_X 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 (положение 1)). Аналогично повторить при увеличенном на 10-15 % сопротивлении R_X (примерно 7 см и 3 см (положение 3)). Для расчета электрической проводимости берут среднее из вычисленных R_X .

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. 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 0,5 см³ прилить из бюретки при постоянном перемешивании раствор щелочи, после каждого приливания определить сопротивление. Построить графики зависимости электропроводности $1/R$ от объема прилитой щелочи. При этом получается ломаная линия с прямолинейными участками, точки пересечения которых отвечают точкам эквивалентности.

Обработка результатов эксперимента:

По полученным данным рассчитать и занести в таблицу 7.

1. Удельную теплопроводность предложенных растворов по формуле:

$$\kappa = \frac{k}{R_X},$$

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

2. Эквивалентную электропроводность λ данных растворов по уравнению (29):

$$\lambda = \frac{\kappa \cdot 1000}{C}$$

3. Степень диссоциации по уравнению:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}},$$

где λ_{∞} – эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении, Ом⁻¹·экв⁻¹·см²;

λ – эквивалентная электропроводность раствора данной концентрации, Ом⁻¹·экв⁻¹·см².

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

$$K_{\text{дисс}} = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha},$$

где α – степень диссоциации электролита; C – концентрация раствора, моль/л.

Таблица 7 – Обработка результатов

№ п/п	Раствор, концентрация %	Плечи реохорда		$R_{\text{изм,}}$ Ом	$R_{\text{х,}}$ Ом	$R_{\text{ср,}}$ Ом	k	$\alpha,$ Ом ¹ см ⁻¹	$\lambda,$ Ом ⁻¹ см ²	α	$K_{\text{дисс}}$
		l_1	l_2								
1	KCl (стандартный раствор)	5	5								
		3	7								
		7	3								
2	KCl, 1 н	5	5								
		3	7								
		7	3								
3	KCl, 0,5 н	5	5								
		3	7								
		7	3								
4	KCl, 0,25 н	5	5								
		3	7								
		7	3								
5	KCl, 0,05 н	5	5								
		3	7								
		7	3								
6	CH ₃ COOH, 1 н	5	5								
		3	7								
		7	3								
		3	7								
		7	3								
		3	7								
		7	3								

5. Построить по данным таблицы 7 графические зависимости рассчитанных величин от концентрации раствора: $\alpha = f(C)$, $\lambda = f(C)$ и $R = f(V)$.

6. Сделать выводы по результатам работы.

Вопросы к коллоквиуму:

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

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

Литература: [2-7].

8. ЭЛЕКТРОЛИЗ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА ПЕРЕНОСА ИОНОВ В РАСТВОРЕ

Электролиз – окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при пропускании постоянного тока через систему, включающую электролит.

Химические реакции, протекающие при электролизе, осуществляются при помощи энергии электрического тока, подведённого извне. Следовательно, при электролизе происходит преобразование электрической энергии в химическую. Процессы окисления и восстановления в этом случае протекают раздельно, т. е. на различных электродах. Электрод, на котором происходит восстановление, называется **катодом**, а электрод, на котором происходит окисление, – **анодом**. Катод подключён к отрицательному полюсу, и поэтому к нему движутся катионы, анод – к положительному полюсу, к нему движутся анионы. Минимальный потенциал (В), при котором процесс электролиза становится возможным, называется **потенциалом (напряжением) разложения**. Его находят вычитанием электродного потенциала катиона из соответствующего значения электродного потенциала аниона, единица измерения – вольт (В).

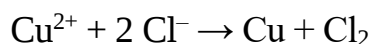
Электролиз расплава. Рассмотрим электролиз расплава CuCl_2 , который диссоциирует на ионы Cu^{2+} и Cl^- . При подключении напряжения к электродам через расплав начинает протекать электрический ток. Так, при электролизе

расплава хлорида меди (II) электродные процессы могут быть выражены полуреакциями:

на катоде (–): $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}^0$ – катодное восстановление

на аноде (+): $2\text{Cl}^- - 2\text{e} \rightarrow \text{Cl}_2$ – анодное окисление

Общая реакция электрохимического разложения вещества представляет собой сумму двух электродных полуреакций, и для хлорида меди она выразится уравнением:



Электролиз растворов осложняется участием в электродных процессах ионов H^+ и OH^- . Кроме того, молекулы воды сами могут подвергаться электродному окислению или восстановлению.

Катодные процессы в водных растворах при электролизе не зависят от материала катода, а только от природы катиона (таблица 7).

Анодные процессы в водных растворах зависят от материала анода и природы аниона. При рассмотрении анодных процессов следует иметь в виду, что материал анода в ходе электролиза может окисляться.

В связи с этим различают **электролиз с инертным анодом** и **электролиз с активным анодом (растворимым)**. Инертным называется анод, материал которого не претерпевает окисления в ходе электролиза.

Таблица 7 – Процессы, происходящие на катоде

Электрохимический ряд напряжений металлов		
Li, K, Ca, Na, Mg, Al	Mn, Zn, Fe, Ni, Sn, Pb	Cu, Hg, Ag, Pt, Au
Me^{n+} не восстанавливается (остаётся в растворе) $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{\text{e}} = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$	$\text{Me}^{n+} + n\bar{\text{e}} = \text{Me}^0$ $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{\text{e}} = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$	$\text{Me}^{n+} + n\bar{\text{e}} = \text{Me}^0$

Активным называется анод, материал которого может окисляться в ходе электролиза. В качестве материалов для инертных анодов чаще применяют графит, уголь, платину; для активных – медь, цинк, алюминий и т. д. (таблица 8).

Таблица 8 – Процессы, происходящие на аноде

Анод	Кислотный остаток A^{m-}	
	бескислородный	кислородсодержащий
Нерастворимый (инертный) уголь, графит, платина, золото	$\text{J}^-, \text{Br}^-, \text{S}^{2-}, \text{Cl}^-$ Окисление A^{m-} (кроме F^-) $\text{A}^{m-} - m\bar{\text{e}} = \text{A}^0$	$\text{OH}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{F}^-$ В щелочной среде: $4\text{OH}^- - 4\bar{\text{e}} = \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ в кислой и нейтральной среде: $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{\text{e}} = \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+$
Растворимый (металлы средней активности)	Окисление металла - анода (анод): $\text{Me}^0 - n\bar{\text{e}} = \text{Me}^{n+}$ (раствор)	

В случае электролиза растворов возможны конкурирующие реакции. Критерием, определяющим преимущество того или иного электродного процесса, служит величина его электродного потенциала. Чем выше потенциал, тем легче происходит восстановление на катоде и труднее осуществляется окисление на аноде.

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:

$$q = \frac{\mathcal{E} \cdot I \cdot t}{F}, \quad (33)$$

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:

$$t_+ = \frac{Q_+}{Q} = \frac{I_+}{I}; \quad (34)$$

$$t_- = \frac{Q_-}{Q} = \frac{I_-}{I}. \quad (35)$$

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

Из теории электропроводности растворов электролитов известно, что:

$$I_+ = \frac{U_+ \cdot S \cdot c_+ \cdot F \cdot E}{l}; \quad (36)$$

$$I_- = \frac{U_- \cdot S \cdot c_- \cdot F \cdot E}{l}, \quad (37)$$

где U_+ и U_- – электрические подвижности катиона и аниона соответственно, см²/(с·В);

c_+ и c_- – концентрации катионов и анионов соответственно, моль экв./см³;
 S – площадь поперечного сечения электродов, см²;
 l – расстояние между электродами, см;
 E – приложенное напряжение, в. Отсюда следует, что:

$$t_+ = \frac{U_+}{U_+ + U_-}; \quad (38)$$

$$t_- = \frac{U_-}{U_+ + U_-}. \quad (39)$$

Произведение электрической проводимости на число Фарадея равно эквивалентной электропроводности иона λ_i :

$$\lambda_+ = U_+ \cdot F; \quad (40)$$

$$\lambda_- = U_- \cdot F. \quad (41)$$

В этом случае числа переноса ионов выражаются уравнениями:

$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-}; \quad (42)$$

$$t_- = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}. \quad (43)$$

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

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^+ + \lambda_{\infty}^- . \quad (44)$$

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:

$$t_+ = \frac{U_+}{U_+ + U_-} = \frac{\Delta n_a}{\Delta n_a + \Delta n_k} = \frac{\Delta n_a}{\Delta n}; \quad (45)$$

$$t_- = \frac{U_-}{U_+ + U_-} = \frac{\Delta n_k}{\Delta n_a + \Delta n_k} = \frac{\Delta n_k}{\Delta n}. \quad (46)$$

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 таблице 9.

Таблица 9 – 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:

$$a + \frac{Q_+}{F} - \frac{Q}{F} = b; \quad (47)$$

$$a - b = \frac{Q - Q_+}{F} = \frac{Q_-}{F}, \quad (48)$$

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:

$$\frac{a-b}{Q} = \frac{Q_-}{Q \cdot F} = \frac{t_-}{F} \quad \text{или} \quad t_- = \frac{(a-b) \cdot F}{Q} \quad (49)$$

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

$$t_- = \frac{\Delta C_k F V_k}{Q}; \quad (50)$$

$$t_+ = \frac{\Delta n_a}{\Delta n}, \quad t_- = \frac{\Delta n_k}{\Delta n}, \quad (51)$$

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

Законы Фарадея. Общее количество прошедшего через раствор электричества определяют с помощью кулонометра, 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.).

Если замкнуть электрохимическую систему проводником первого рода или подключить ее к внешнему источнику тока, то через нее начнет проходить электрический ток. На границах изменения типа электрической проводимости происходят химические превращения веществ. Так как каждый элементарный акт электрохимической реакции сопровождается выделением или присоединением одного или нескольких электронов, то естественно, что чем большее число электронов пройдет через границу раздела проводник первого рода – проводник второго рода, тем больше будет прореагировавшая масса веществ – участников реакции.

Поскольку число прошедших через границу раздела электронов есть количество электричества, то изложенные выше соображения приводят к двум фундаментальным законам, открытым в 1833 – 1834 годах Фарадеем. **Первый закон Фарадея** может быть сформулирован так:

Если на границе раздела проводник первого рода – проводник второго рода при прохождении постоянного электрического тока протекает одна электрохимическая реакция, то масса каждого из участников реакции, претерпевших превращение, прямо пропорциональна количеству прошедшего через границу электричества.

Первый закон Фарадея, таким образом, можно представить уравнением:

$$m_i = g_i I \tau - g_i Q \quad (52)$$

где m_i – масса i -го вещества, претерпевшего превращение; $g_i = M / z$ – фактор пропорциональности, называемый *электрохимическим эквивалентом* и показывающий, какое количество вещества претерпело превращение при прохождении через границу единицы количества электричества; I – постоянный ток, проходящий через границу раздела; τ – продолжительность прохождения тока; Q – количество прошедшего электричества; M – молекулярный вес металла; z – число электронов, участвующих в реакции.

Электрический ток, проходящий через границу раздела и вызывающий электрохимическое превращение, называется *фарадеевским током*. В зависимости от того, в каких единицах выражены m_i и Q , электрохимический эквивалент имеет разные значения и единицы измерения. Если m_i выражена в граммах или молях, а Q – в кулонах, то электрохимический эквивалент – в граммах на кулон или молях на кулон. В прикладной электрохимии единицей количества электричества обычно является ампер-час, равный 3600 Кл. Тогда g_i будет выражено в граммах на ампер-час или молях на ампер-час.

Число молекул или ионов в одном моле вещества равно числу Авогадро ($N=6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$). Если каждая молекула или ион в электрохимической реакции вступает во взаимодействие с z электронами, то превращение одного моля вещества будет связано с затратой или освобождением $F_M = zeN$ количества электричества (где e – заряд электрона). Соответственно превращение, вызванное одним молем электронов, будет: $F_M/z = F = eN$. Величина F одна и та же для всех реакций и называется *константой Фарадея*. Численно она равна:

$$F = eN = 1,60219 \cdot 10^{-19} \cdot 6,022169 \cdot 10^{23} = 96487 \approx 96500 \text{ Кл на моль электронов.}$$

Первый закон Фарадея, базирующийся на атомистической природе вещества и электричества, является точным законом природы. Отклонений от него быть не может.

Если на электроде протекает несколько параллельных электрохимических реакций, то первый закон Фарадея будет справедлив для каждой из них (с учетом всех возможных побочных химических реакций, сопутствующих данной электрохимической реакции).

Для практических целей введено понятие **выхода по току (η)**, т. е. доли тока, приходящейся на данное вещество i . Следовательно, если на электроде протекает только одна электрохимическая реакция и нет побочных процессов, то выход по току η ; равен единице (или 100%). Если же на электроде протекают несколько параллельных реакций и имеются побочные процессы, то выход по току η меньше единицы и количественно определяется из выражений:

$$\eta = \frac{m_{i,\text{практ}}}{m_{i,\text{теор}}} \quad \text{или} \quad \eta = \frac{Q_{i,\text{практ}}}{Q_{i,\text{теор}}} \quad (53)$$

где $m_{i, \text{ практ.}}$ – масса i -го вещества, практически превратившегося в результате прохождения определенного количества электричества; $m_{i, \text{ теор.}}$ – масса i -го вещества, которая должна превратиться теоретически при прохождении того же количества электричества; $Q_{i, \text{ теор}}$ – количество электричества, практически необходимое для превращения той же единицы i -го вещества; $Q_{i, \text{ практ.}}$ – количество электричества, теоретически (по закону Фарадея) необходимое для превращения единицы i -го вещества (для которого рассчитывается выход по току).

При расчете на количество электричества, равное 1 Кл (или 1 А-ч), $m_{i,\text{практ.}}$ – количество электричества, теоретически (по закону Фарадея) необходимое для превращения единицы i -го вещества (для которого рассчитывается выход по току) становится равным электрохимическому эквиваленту.

Выходы по току для процессов, протекающих на катоде, как правило, не совпадают с выходами по току анодных процессов, поэтому введено понятие **катодного (η_k) и анодного (η_a) выходов по току.**

Второй закон Фарадея является непосредственным следствием первого закона. Согласно второму закону Фарадея:

Если на границе раздела проводник первого рода – проводник второго рода протекает одна, и только одна, электрохимическая реакция, в которой участвует несколько веществ, то массы участников реакции, претерпевших превращения, относятся друг к другу как их химические эквиваленты.

Электрохимические системы, в которых нет параллельных электрохимических и побочных химических реакций, используют для измерения количества прошедшего электричества. Тогда они называются кулонометрами или вольтаметрами. Наиболее точные результаты получают при использовании системы с серебряными электродами.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА ПЕРЕНОСА

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 рисунку 17.

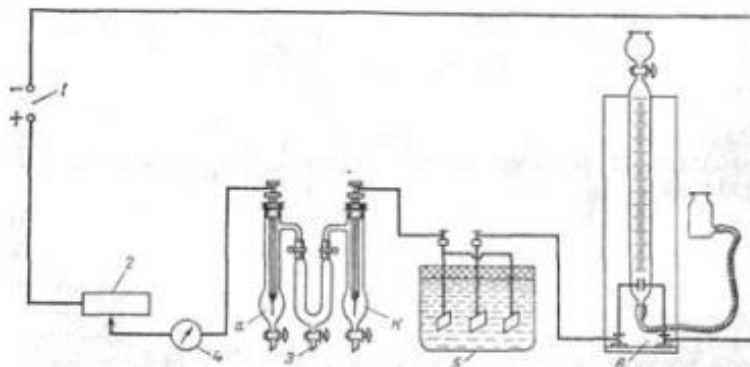


Рисунок 17 – Схема установки для определения чисел переноса ионов:

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. 18).

6. Подготовить газовый кулонометр (рис. 19), 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.

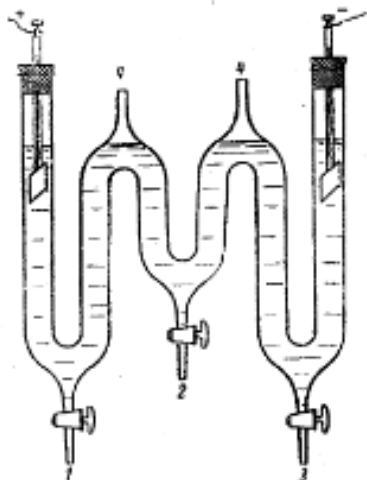


Рисунок 18 – Электролизер для определения чисел переноса:

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

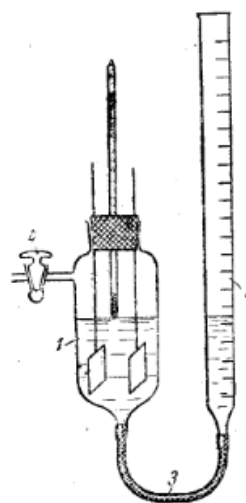


Рисунок 19 – Газовый кулонометр:

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

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 количество раствора в мл (цилиндром) из анодного, среднего

и катодного пространств (V_a , V_{cp} , 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.):

$$\Delta n_k = \frac{(V_2 - V_1)g \cdot C \cdot 10^{-3}}{10},$$

где V_2 и V_1 – средние объемы щелочи, пошедшие на титрование 10 мл кислоты до и после электролиза, мл; g – масса кислоты в электродных пространствах, г; C – концентрация титрованного раствора щелочи, моль экв./л.

11. Числа переноса определяются по формулам:

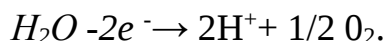
$$t_{SO_4^{2-}} = \frac{\Delta n_k}{\Delta n}, \quad t_H^+ = 1 - t_{SO_4^{2-}}$$

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.

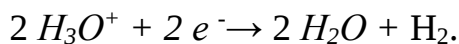
При электролизе серной кислоты происходят следующие реакции:

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 таблицы 10-13.

Таблица 10 – Параметры электролизера

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

Таблица 11 – Обработка результатов

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

Таблица 12 – Определение количества электричества

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

Таблица 13 – Вычисление чисел переноса

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

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.

9. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ. СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

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. 20).

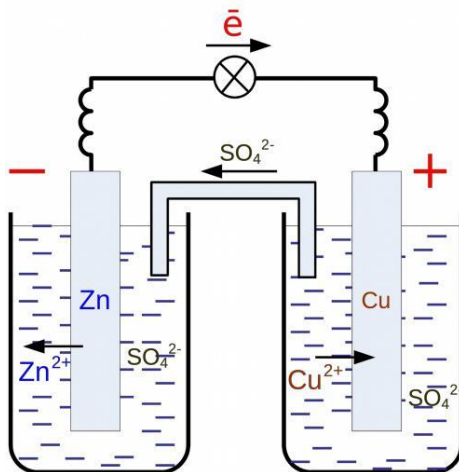


Рисунок 20 – Схема гальванического элемента Даниэля–Якоби

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:



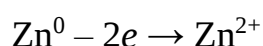
поэтому возникает электродный потенциал меди. Потенциал цинкового электрода имеет более отрицательное значение ($\varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 = -0,76 \text{ В}$), чем потенциал медного электрода ($\varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 = +0,34 \text{ В}$), поэтому при замыкании внешней цепи, т. 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).

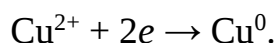
Итак, при работе элемента Даниэля–Якоби протекают следующие процессы:

1) реакции окисления цинка:



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

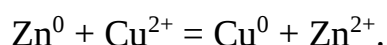
2) реакция восстановления ионов меди:



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

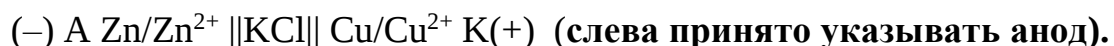
3) движение электронов во внешней цепи;

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:



При равновесии избыточный заряд не распределяется равномерно в объеме твердой или жидкой фазы.

Например, избыточные электроны в цинковой пластине под влиянием электростатического притяжения положительно заряженных ионов в

растворе сосредоточены вблизи поверхности электрода, а катионы Zn^{2+} скапливаются у поверхности электрода, образуя плотную часть *двойного электрического слоя*, за пределами которого существует *диффузная часть двойного электрического слоя*, образуемая вследствие теплового движения частиц. В результате между металлом и раствором, как между обкладками конденсатора, возникает скачок потенциала.

Строение двойного электрического слоя. Поверхностный слой частиц какой-либо фазы находится в иных физических и энергетических условиях, чем такие же частицы внутри объема данной фазы. Между поверхностными частицами возникает взаимодействие.

Если две фазы построены из «самостоятельно» существующих заряженных частиц, то при соприкосновении их возможен переход таких частиц в неэквивалентном количестве из одной фазы в другую. При этом в поверхностных слоях каждой из фаз возникают электрические заряды, равные по величине, но противоположные по знаку. Образуется так называемый *двойной электрический слой* (рис. 21), разность зарядов между обкладками которого определяет скачок потенциала.

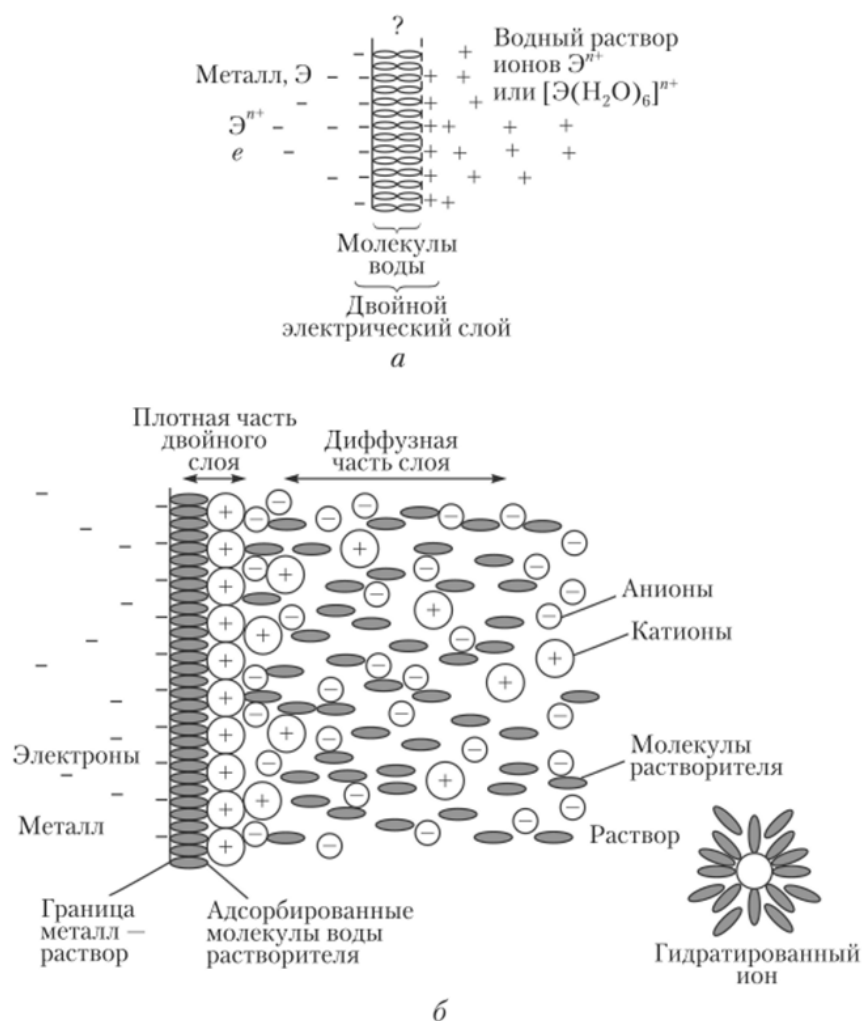


Рисунок 21 – Строение двойного электрического слоя

Примером может служить поверхность раздела между металлом и водным раствором. Ионы металла, покидая кристаллическую решетку и перейдя в раствор, приносят в него свои положительные заряды, то время как поверхность металла, на которой остается избыток электронов, заряжается отрицательно. При этом образуется двойной электрический слой за счет перехода заряженных частиц из одной фазы в другую.

При достижении определенной концентрации наступает состояние равновесия, характеризуемое макроскопической неизменностью системы во времени. Эта неизменность не означает, что в системе не протекают никакие процессы. Обмен частицами между твердой и жидкой фазами продолжается, но скорость растворения становится равной скорости осаждения, что и обуславливает макроскопическую неизменность системы во времени, отвечающую равновесию. Условие равновесия в таком случае выражается равенством химических потенциалов вещества в обеих фазах.

Схематически взаимодействие между металлом и раствором можно описать следующим образом. Кристаллическая решетка металла построена из его катионов, занимающих определенные места в узлах решетки, и относительно свободных валентных электронов, движущихся между катионами (так называемый электронный газ). В металлическом теле, не имеющем избыточного электрического заряда, число положительных заряженных катионов равно числу электронов электронного газа. Катионы и электроны, находящиеся на его поверхности, вследствие разности химических потенциалов между металлом и средой, могут покинуть поверхность.

При погружении металла в воду или другую жидкость с достаточно высокой диэлектрической проницаемостью, полярные молекулы, ориентируясь около катионов металла на поверхности, облегчают переход их в раствор. Этот процесс сопровождается освобождением энергии сольватации.

На равновесие, кроме концентрации катионов на поверхности металла и в растворе, влияет также электрический заряд поверхности металла и прилегающего к ней слоя раствора. Между ними существует разность потенциалов (скачок потенциала). Накопление зарядов приводит к изменению уровня энергии катионов на поверхности металла и в растворе. По мере накопления зарядов возрастает разность потенциалов между поверхностью металла и прилегающим слоем раствора. Когда точки a и l окажутся на одном уровне, скачок потенциала примет значение, отвечающее равновесию (равновесный потенциал), который соответствует работе A . Эта величина служит мерой работы, которую совершает 1 грамм-атом металла, переходя в окисленное состояние.

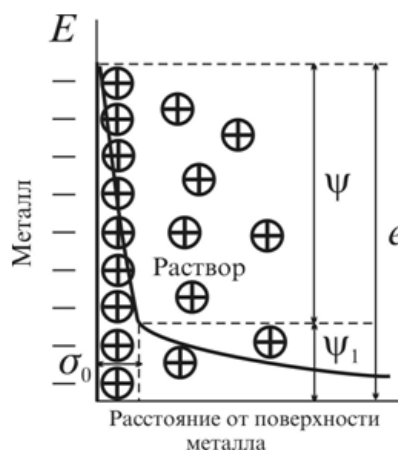


Рисунок 22 – Двойной электрически слой и распределение в нем потенциала

Катионы, скопившиеся у поверхности металла в концентрации, отвечающей равновесию, не могут удалиться от нее в глубь раствора. Этому препятствует электростатическое притяжение между катионами и избыточными электронами на поверхности металла. Вследствие притяжения образуется двойной электрический слой, схематически показанный на рисунке 22. Значительное количество катионов находится в первом ряду, непосредственно прилегающем к поверхности металла – плотная часть.

Дальше идет «размытая» – диффузная – часть. Расстояние от поверхности металла двойного слоя, где концентрация ионов постепенно падает, достигая концентрации, свойственной данному раствору в целом. На этом участке тоже имеется некоторое падение потенциала, но обычно меньшее по величине и с меньшим градиентом. Потенциал плотной части двойного слоя обозначим буквой ϕ , а диффузной части – ψ .

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:

$$\text{ЭДС} = \phi_K - \phi_A. \quad (54)$$

Уравнение Нернста выражает зависимость величины электродного потенциала от указанных факторов:

$$\phi = \phi^\circ + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right), \quad (55)$$

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

φ^0 – 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.;

z – количество электронов, участвующих в электродном процессе;

α_{ox} , α_{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:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0.059}{z} \cdot \lg \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right). \quad (56)$$

В электрохимических системах происходит взаимное превращение свободной энергии химических реакций и электрической энергии. Для термодинамически обратимой химической реакции, протекающей в электрохимической цепи (гальваническом элементе) при постоянных давлении и температуре, уменьшение энергии Гиббса равно максимальной полезной работе. Максимально полезная работа соответствует электрической работе (энергии) электрохимической цепи, ЭДС которой равна E :

$$A = -\Delta G = z \cdot F \cdot E, \quad (57)$$

где F – число Фарадея.

ЭДС какого-либо гальванического элемента определяется как разность электродных потенциалов:

$$E = \left(E_2^0 + \frac{RT}{z_{k2}} \ln a_2 \right) - \left(E_1^0 + \frac{RT}{z_{k1}} \right),$$

где $E^0 = E_1^0 - E_2^0$, и представляет ЭДС элемента при активности ионов a_1 в растворах $a_1 = 1$ и $a_2 = 1$, т. е. E^0 нормальная (или стандартная) ЭДС данного элемента. F – постоянная (число Фарадея). Если валентности ионов одинаковы, то уравнение упрощается и принимает вид:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}.$$

Для разбавленных растворов вместо активностей можно брать концентрации.

Практическое применение рН-метрии включает следующие области:

– **Диагностика заболеваний желудочно-кишечного тракта.**

pH-метрия помогает выявить гастроэзофагеальную рефлюксную болезнь, исследовать роль кислотных процессов в развитии бронхолёгочных и лор-заболеваний.

- **Оценка воздействия фармакологических препаратов.** pH-метрия используется для подбора препаратов и их дозировок, оценки эффективности воздействия препаратов на больных с определёнными заболеваниями.

- **Контроль качества пищевых продуктов.** Во время производства важно контролировать pH, чтобы конечный продукт соответствовал желаемым характеристикам.

- **Защита оборудования.** Производственное оборудование, входящее в контакт с реагентами во время производственного процесса, может коррозировать, если значение pH не находится в определённых пределах.

- **Научные исследования.** Значение pH является важным параметром для исследовательских целей – например, изучения биохимических процессов.

- Некоторые области практического применения ЭДС:

- **Электротехнические устройства.** ЭДС необходима для поддержания электрического тока и используется в различных устройствах, таких как электродвигатели, генераторы, трансформаторы.

- **Измерительные приборы.** Принцип работы некоторых из них основан на ЭДС, которая наводится в массиве электропроводящего вещества, движущегося в магнитном поле.

- **Индукционные печи.** В таких устройствах используются свойства электромагнитной индукции, которые проявляются внутри массивных металлических объектов.

- **Определение pH растворов.** Этот метод применяется в лабораторной практике и при автоматическом контроле и регулировании кислотности растворов в производстве.

- **Определение активности электролита.** Измерение ЭДС осуществляется с высокой точностью, что обеспечивает точность вычисленной активности.

- **Определение термодинамических характеристик химических реакций.**

Также ЭДС используется в таких областях, как радиовещание, магнитотерапия, создание фотоэлементов и изготовление датчиков и кварцевых генераторов.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭДС ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО 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 1N и CuSO_4 0,1N). Данные концентрации нужно перевести из нормальности к молярной концентрации ($C_m = C_n/z$, где z – число эквивалентности).

2. Далее необходимо рассчитать ионную силу раствора:

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

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:

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

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

4. Рассчитать активность ионов:

$$a = \gamma \cdot C_m.$$

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

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0.059}{z} \cdot \lg \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right),$$

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

6. Для выполнения работы необходимо рассчитать теоретическое значение ЭДС:

$$E_{Cu/Zn} = \varphi_2 - \varphi_1,$$

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. Электроды зачистить от оксидов наждачной бумагой. Опустить электроды в сернокислые растворы их солей согласно концентрации растворов, которые выдал преподаватель, п.1.

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

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

11. Измерить ЭДС цепи для медного и цинкового электродов. Поочередно измерить ЭДС для цинкового и хлорсеребряного и для медного и хлорсеребряного электрода.

12. Результаты эксперимента оформить в таблицу и сделать выводы:

Таблица 10 – Обработка результатов

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

Вопросы к коллоквиуму:

1. Реакции, происходящие на электродах.
2. Электродвижущая сила.
3. Гальванический элемент. Принцип работы и составления гальванической пары на примере гальванического элемента 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: [2-7].

10. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

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:

$$E_{M/M^+} = E^{\circ}_{M/M^+} + \frac{RT}{ZF} \cdot \ln a_{M^+} \quad (58)$$

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

Электродный потенциал такого электрода определяется по формуле:

$$E_{A-/A} = E^{\circ}_{A-/A} + \frac{RT}{ZF} \cdot \ln a_{A-} \quad (59)$$

3. Газовые электроды $H^+ | H_2, Pt$.

Водородный электрод – стандартный электрод, обратимый относительно ионов водорода. Водородный электрод широко применяют в лабораторной практике в качестве электрода сравнения, при измерении ЭДС какого-либо гальванического прибора, при измерении рН среды. Водородный электрод представляет собой платиновую пластинку или проволоку, насыщенную газообразным водородом и погруженную в раствор, содержащий ионы водорода. Водород, поглощенный платиной, частично диссоциирует на ионы по уравнению: $H_2 = 2H^+ + 2e^-$. В результате такая платиновая пластинка приобретает способность обмениваться с раствором ионами водорода. Величина возникающего при этом потенциала зависит от концентрации (точнее, активности) ионов водорода в растворе и от давления газообразного водорода, при котором происходит насыщение платины.

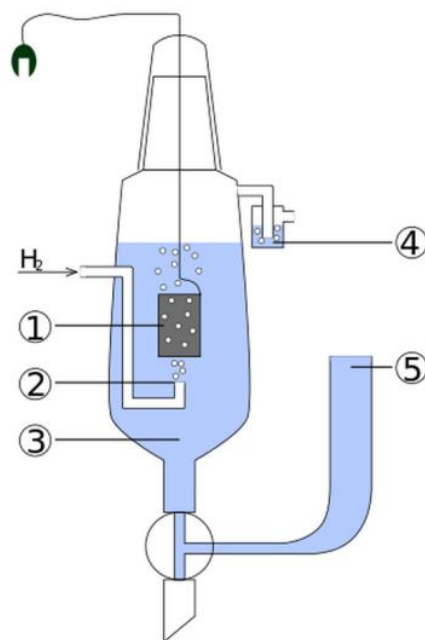


Рисунок 22 – Водородный электрод:

1 – платиновый электрод; 2 – водород; 3 – раствор кислоты с активностью $H^+=1$ моль/л; 4 – гидрозамок для предотвращения интерференции кислорода; 5 – резервуар для подключения второго элемента гальванической ячейки

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

$$E = E^\circ_{M/M^+} + \frac{RT}{ZF} \cdot \ln \left(\frac{a_{M^+}}{a_{M(Hg)}} \right) \quad (60)$$

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:

$$E_{A-/A} = E^\circ_{A-|MA, Me} + \frac{RT}{ZF} \cdot \ln a_{A-} \quad (61)$$

Примеры электродов второго рода:

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

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

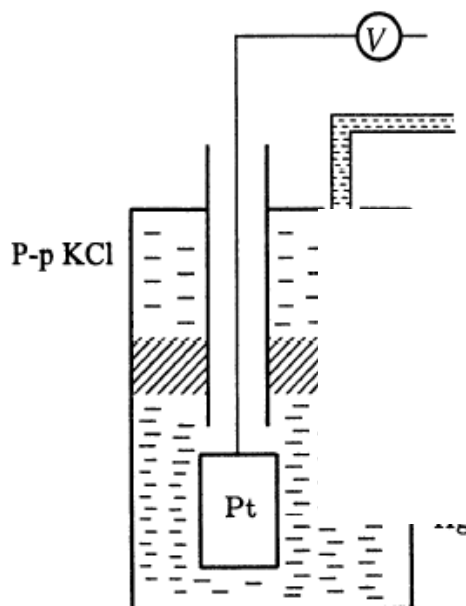


Рисунок 23 – Каломельный электрод

Электрод содержит пасту, включающую каломель (Hg_2Cl_2), ртуть и KCl . Паста находится на чистой ртути и залита раствором KCl . Платиновый электрод погружен в ртуть. В этом полуэлементе происходит полуреакция, все компоненты которой находятся в пасте:

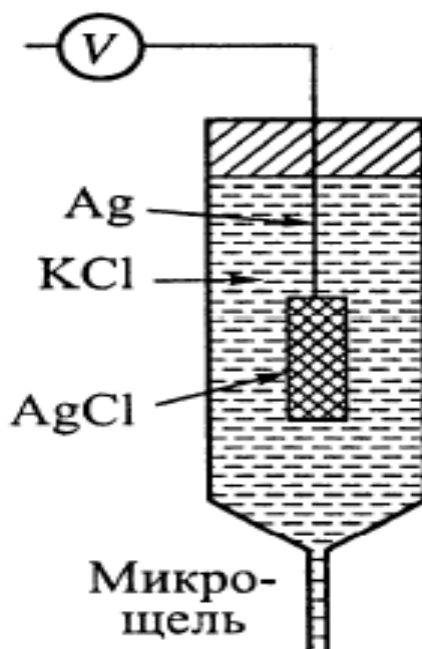
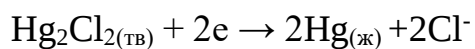
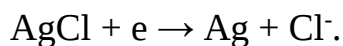


Рисунок 24 – Хлорсеребряный электрод

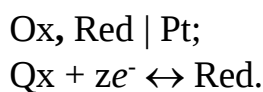
Здесь серебряная проволока покрыта слоем AgCl и погружена в насыщенный раствор KCl . В ту или иную сторону происходит полуреакция:



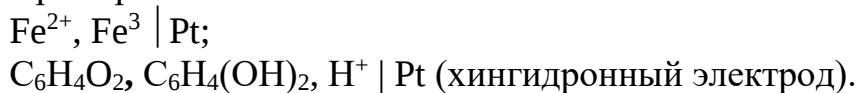
В случае прямого её направления образующийся металл оседает на проволоке, а ион Cl^- переходит в раствор, вследствие чего на металлическом электроде создается *дефицит электронов*.

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.



Примеры:



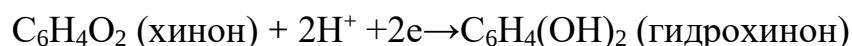
Ион-селективные электроды обратимы относительно некоторых специфичных ионов, находящихся в растворе.

Железо двух валентностей. Пластика из платины (или другого инертного металла), опущенная в раствор, содержащий хлористое железо FeCl_2 и хлорное железо FeCl_3 . При сочетании такого электрода с каким-либо другим образуется гальванический элемент, в котором в зависимости от вида другого электрода происходит или окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} или восстановление Fe^{3+} в Fe^{2+} .

Если другой электрод в элементе является положительным по отношению к окислительно-восстановительному, то реакция $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e^-$ будет проходить вправо (окисление); если же он является отрицательным, то реакция будет проходить влево (восстановление).

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

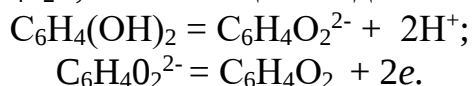
Реакция на электроде:



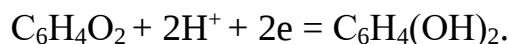
Окисленными формами являются хинон и H^+ , восстановленной – гидрохинон, значит:

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

Гидрохинон, являясь слабой двухосновной кислотой, диссоциирует с образованием аниона $C_6H_4O_2^{2-}$, 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: $ЭДС(E) = E_{\text{хин}} - E_{\text{кал}} = E^\circ_{\text{хин}} - 0,059\text{pH} - E_{\text{кал}}$,
откуда:

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

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 0,01 М раствором гидроксида натрия 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.

Ион-селективные (ионообменные) электроды. Ион-селективные электроды обратимы относительно некоторых специфичных ионов, находящихся в растворе. Особенность данных электродов состоит в том, что они включают такую (обычно твердую) фазу, которая *избирательно высвобождает в раствор или сорбирует из него те или иные ионы*. Это приводит к созданию разности потенциалов.

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

Стеклянный электрод представляет собой *хлорсеребряный электрод*, заключенный в стеклянную оболочку из специального токопроводящего стекла, заканчивающуюся тонкостенным шариком.

Внутренней средой является раствор HCl.

В качестве второго полуэлемента в полной цепи можно взять обычный хлорсеребряный электрод. Оба электрода погружены в раствор.

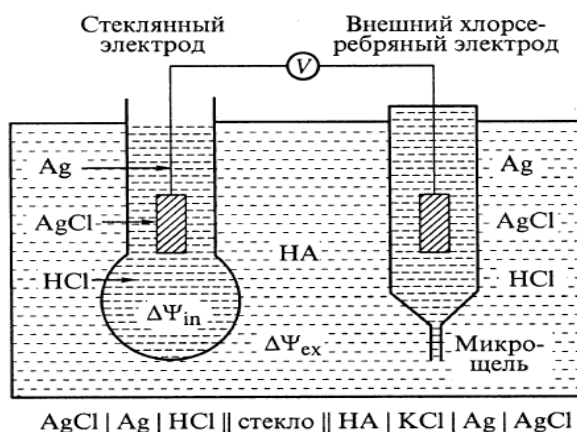


Рисунок 25 – Стеклянный электрод

Стеклянный электрод используется в *pH-метрах*.

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

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{H^+} = E^0 - \frac{RT \ln 10}{F} pH. \quad (64)$$

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.

Принцип действия стеклянного электрода основан на том, что стеклянный электрод долго находится в воде. При этом в поверхностном слое стекла происходит гидролиз силиката натрия:



Ионы водорода частично переходят в раствор, что создает разность потенциалов ($\Delta\phi$) между поверхностью и жидкой средой. Ясно, что величина $\Delta\phi$ зависит от концентрации ионов H^+ в растворе.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 12. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

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 (Е) в вольтах. Далее рассчитать согласно известным формулам (63) рН буферного раствора.

2. Результаты измерения ЭДС буферных растворов заносим в таблицу:
Таблица 11 – Обработка результатов

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

Потенциометрическое титрование

3. Выданное количество кислоты разбавить водой и титровать раствором натриевой щелочи, добавляя каждый раз по 0,2 мл. При этом необходимо каждый раз измерять ЭДС (Е) системы. Результаты потенциометрического титрования кислоты сильным основанием заносим в таблицу.

Таблица 12 – Обработка результатов

№	Объем щелочи, $V_{\text{щел}}$, мл	ЭДС, Е, 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. Сборник примеров и задач по физической химии / Е. В. Киселева, Г. С. Каретников, И. В. Кудряшов. – М.: Высш. школа, 1991. – 527 с. – Текст: непосредственный.
2. Рабинович, В. А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. – М.: Химия, 1991. – 432 с. – Текст: непосредственный.
3. Еремин, В. В. Основы физической химии. Теория и задачи / В. В. Еремин, С. И. Каргов, И. А. Успенская [и др.]. – М.: Экзамен, 2005. – 480 с. – Текст: непосредственный.
4. Пригожин, И. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур / И. Пригожин, Д. Кандепуди: пер. с английского А. Ю. Данилова, В. В. Белова М.: Мир, 2002. – 461 с. – Текст: непосредственный.
5. Практические работы по физической химии: учебное пособие для вузов / А. А. Равдель, А. М. Пономарева, под ред. К. П. Мищенко. – М.: Высшая школа, 2002. – 384 с. – Текст: непосредственный.
6. Киреев, В. А. Курс физической химии: учебник для вузов / В. А. Киреев. – М.: Химия, 1975. – 776 с. – Текст: непосредственный.
7. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. – СПб.: Иван Федоров, 2003. – 240 с. – Текст: непосредственный.
8. Липин, А. Б. Фазовые диаграммы: учебное пособие / А. Б. Липин, В. А. Липин. – СПб.: СПбГТУРП, 2015. – 106 с. – Текст: непосредственный.
9. Worsfold Paul J., Townshend Alan, Poole Colin F. Encyclopedia of Analytical Science –Elsevier, 2004. 5000 p. ISBN: 9780127641003.

Учебное издание

**Смирнова Анастасия Игоревна
Петрова Юлия Александровна
Липин Вадим Аполлонович**

Физическая химия

Часть 2

Учебно-методическое пособие

Редактор и корректор Е. О. Тарновская
Техн. редактор М. Д. Баранова

Учебное электронное издание сетевого распространения

Системные требования:
электронное устройство с программным обеспечением
для воспроизведения файлов формата PDF

Режим доступа: http://publish.sutd.ru/tp_get_file.php?id=202016, по паролю. - Загл. с экрана.

Дата подписания к использованию 26.06.2025 г. Рег. № 5018/25

Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД
198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.