

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Химический институт им. А. М. Бутлерова

Кафедра физической химии

МЕТОДИЧЕСКИЕ РАЗРАБОТКИ К ПРАКТИКУМУ
ПО ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Для студентов

Института фундаментальной медицины и биологии

Казань – 2013

УДК 544
М54

*Печатается по решению
методической комиссии Химического института
Протокол № 9 от 11 июня 2013 г.*

*заседания кафедры физической химии
Протокол № 13 от 7 июня 2013 г.*

Научный редактор
доктор хим. наук, проф. Б. Н. Соломонов

Рецензент
доктор. хим. наук, проф. В. В. Горбачук

Методические разработки к практикуму по физической и коллоидной химии: учеб.-мет. пособие / Ю. А. Лисицын, М. А. Зиганшин, В. А. Сироткин, Л. З. Манапова. – Казань: Казан. ун-т, 2013. – 108 с.

В пособии рассмотрены теоретические вопросы и представлены лабораторные работы по электрохимии, химической кинетике и коллоидной химии.

Предназначено для студентов Института фундаментальной медицины и биологии.

© Казанский университет, 2013
© Лисицын Ю. А., Зиганшин М. А.,
Сироткин А. В., Манапова Л. З., 2013

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. ЭЛЕКТРОХИМИЯ.....	6
1.1. Электропроводность разбавленных растворов электролитов.....	6
1.1.1. Теоретическая часть.....	6
1.1.2. Экспериментальная часть.....	15
1.1.2.1. Оценка постоянной кондуктометрического датчика	17
1.1.2.2. Определение удельной электропроводности дистиллированной воды.....	20
Работа 1. Измерение удельной электропроводности раствора слабого электролита и расчёт константы его диссоциации..	21
Работа 2. Определение растворимости малорастворимой соли.....	23
Работа 3. Кондуктометрическое титрование	24
1.2. Электродвижущая сила электрохимической цепи.....	28
1.2.1. Теоретическая часть.....	28
1.2.2. Экспериментальная часть.....	37
Работа 1. Измерение ЭДС гальванического элемента и потенциалов его электродов	38
Работа 2. Определение pH раствора	41
Работа 3. Потенциометрическое титрование	47
2. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА	50
2.1. Классификация реакций	50
2.2. Скорость химических реакций	50
2.2.1. Реакции нулевого порядка	53
2.2.2. Реакции первого порядка	55
2.2.3. Реакции второго порядка.....	56
2.2.4. Реакции третьего порядка	57
2.2.5. Реакций n-го порядка.....	57
2.3. Методы определения порядка реакции.....	58
2.3.1. Метод «подбора уравнений» или метод «проб и ошибок»	58
2.3.2. Метод Раковского	59
2.3.3. Дифференциальный метод Вант-Гоффа	59
2.3.4. Метод изолирования Оствальда	60
2.4. Зависимость скорости реакции от температуры	61
2.5. Влияние катализатора на скорость химической реакции. Ферментативный катализ	62

2.6. Измерение скорости реакции.....	66
2.7. Экспериментальная часть	66
Работа 1. Изучение скорости инверсии тростникового сахара	66
Работа 2. Изучение кинетики реакции разложения мочевины в водных растворах методом измерения электропроводности ..	73
Работа 3. Изучение кинетики реакции омыления этилового эфира уксусной кислоты щелочью методом потенциометрии.....	76
Работа 4. Определение константы скорости реакции окисления йодоводородной кислоты пероксидом водорода.....	81
Работа 5. Фотометрическое изучение скорости разложения комплексного иона триоксалата марганца.....	82
3. КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ	84
3.1. Коллоидное состояние вещества	84
3.2. Основные определения.....	84
3.3. Устойчивость и коагуляция коллоидных систем.....	86
3.4. Методы получения коллоидных растворов	89
3.5. Строение коллоидной частицы.....	90
3.6. Экспериментальная часть	91
Работа 1. Получение коллоидных растворов различными методами...	91
Работа 2. Определение порога коагуляции.....	93
Работа 3. Определение парциальных удельных объемов белков методом денситометрии	95
ЛИТЕРАТУРА.....	103
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.1.....	104
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.2.....	106

ВВЕДЕНИЕ

Методические разработки к практикуму по физической и коллоидной химии предназначены для студентов 1 - 2 курсов Института фундаментальной медицины и биологии, выполняющих работы в лабораториях практикума по физической химии Химического института им. А. М. Бутлерова.

Практические задания, предваряемые теоретическим материалом, охватывают темы «Электрохимия», «Химическая кинетика» и «Коллоидная химия».

По окончании эксперимента студенты должны предоставить преподавателю письменный отчёт, включающий название и дату проведения лабораторной работы, её цель, перечень использованных приборов и материалов, описание хода эксперимента, формулы, применяемые в расчётах, и уравнения реакций, протекающих в исследуемой системе. Отчёт должен завершаться выводами, основанными на полученных результатах. При сдаче отчёта студентам необходимо продемонстрировать владение теоретическим и практическим материалом.

Глава «Электрохимия» методических разработок и приложения к ней написаны Ю. А. Лисицыным, главы «Химическая кинетика» и «Коллоидная химия» - М. А. Зиганшиным, В. А. Сироткиным и Л. З. Манаповой.

1. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

1.1. Электропроводность разбавленных растворов электролитов

Перед выполнением работ необходимо ознакомиться со следующими теоретическими вопросами: проводники первого рода и второго рода; электролиты (слабые, сильные, симметричные, несимметричные, ионогены, ионофоры); электропроводность, разновидности электропроводности растворов электролитов (полная, удельная, эквивалентная, молярная); сольватация ионов, электрофоретический и релаксационный эффекты, ассоциация ионов; числа переноса; подвижности ионов водорода и гидроксила в водных растворах; методы оценки электропроводности, их использование в аналитической практике.

1.1.1. Теоретическая часть

Электропроводность (электрическая проводимость) – способность вещества пропускать электрический ток под воздействием электрического поля, а также физическая величина, количественно характеризующая эту способность. В зависимости от вида носителей зарядов проводимость проводников может быть электронной (проводники первого рода), ионной (проводники второго рода или электролиты) и смешанной.

При постоянном напряжении полной электропроводностью (L) проводника называется величина, обратная его активному сопротивлению (R):

$$L = \frac{1}{R} . \quad (1.1)$$

Для однородного изолированного проводника постоянного сечения

$$R = \rho \frac{l}{s} , \quad (1.2)$$

где ρ , l и s - соответственно удельное сопротивление, длина и площадь поперечного сечения проводника. Величина $1/\rho = \kappa$ (κ , каппа) называется удельной электропроводностью проводника. Её размерность в системе СИ (см. Приложение 1.1а) – $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ или $\text{См}/\text{м}$ ($\text{Ом}^{-1} = \text{См}$, сименс).

Для электролитов и их растворов s и l в уравнении (1.2) представляют собой площади поверхностей 2 электродов, обращённых друг к другу (рабочие площади), и расстояние между ними. При условии равномерного распределения плотности тока (i) по рабочим поверхностям электродов κ – электропроводность объёма электролита (или его раствора), заключённого между двумя электрохимически инертными плоскопараллельными электродами, имеющими площади по 1 м^2 и расположенными друг от друга на расстоянии $l \text{ м}$.

Электропроводность раствора электролита обеспечивается за счёт потоков миграции (см. Приложение 1.1б) всех присутствующих в нём ионов различных видов y при отсутствии градиентов концентраций ионов

$$\kappa = \frac{i}{X} = F \sum_y (|z_y| c_y u_y) = \sum_y (|z_y| c_y \lambda_y). \quad (1.3)$$

Здесь $X = -\text{grad } \phi$ – напряжённость электрического поля (В /м); F – число Фарадея¹ (заряд 1 моля положительных элементарных электрических зарядов, $F = N_A q_0 = 96485 \text{ Кл}$ или Кл/моль); z_y и c_y – зарядовое число и молярная концентрация ионов вида y ; u_y – подвижность иона y ($\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$) – средняя скорость иона при напряжённости поля 1 В/м ($u_y = \pm v / X$); $\lambda_y = F u_y$ – ионная электропроводность или подвижность одного грамм-эквивалента ионов вида y .

Доля тока, создаваемая ионами одного вида j , называется числом переноса этих ионов:

$$t_j = \frac{i_j}{i} = \frac{|z_j| c_j \lambda_j}{\sum_y (|z_y| c_y \lambda_y)} = \frac{|z_j| c_j \lambda_j}{\kappa}. \quad (1.4)$$

В растворителе электролит диссоциирует (см. Приложение 1.1в) на сольватированные в той или иной мере катионы и анионы:



В зависимости от природы электролита, растворителя и условий эксперимента степень диссоциации (α), то есть доля молекул, подвергшихся диссоциации, может изменяться от нуля до единицы.

¹ Майкл Фарадей (1791-1867) – выдающийся британский физик и химик, установивший, в частности, законы электролиза.

Величина $z_3 = \kappa z_+ = a |z_-|$, соответствующая числу элементарных зарядов каждого знака, возникающих при диссоциации одной молекулы электролита $K_\kappa A_a$, называется его зарядовым числом [знание z_3 позволяет легко переходить от молярной (c_m , моль/л) к нормальной (c_n , г-экв/л) концентрации раствора: $z_3 c_m = c_n$].

В бинарном растворе электролита (растворитель + одно растворённое вещество) концентрации катионов и анионов равны соответственно $\alpha \kappa c_m$ и $\alpha a c_m$. Следовательно, в соответствии с уравнениями (1.3) и (1.4)

$$\alpha = \alpha z_3 c_m F(u_+ + u_-) = \alpha z_3 c_m (\lambda_+ + \lambda_-) \quad (1.6)$$

или

$$\alpha = \alpha c_n F(u_+ + u_-) = \alpha c_n (\lambda_+ + \lambda_-), \quad (1.6')$$

а числа переноса катиона и аниона

$$t_+ = \frac{i_+}{i} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad \text{и} \quad t_- = \frac{i_-}{i} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}. \quad (1.7)$$

В отсутствие проблемы растворимости зависимость удельной электропроводности водного раствора электролита от концентрации проходит через максимум (рис. 1.1).

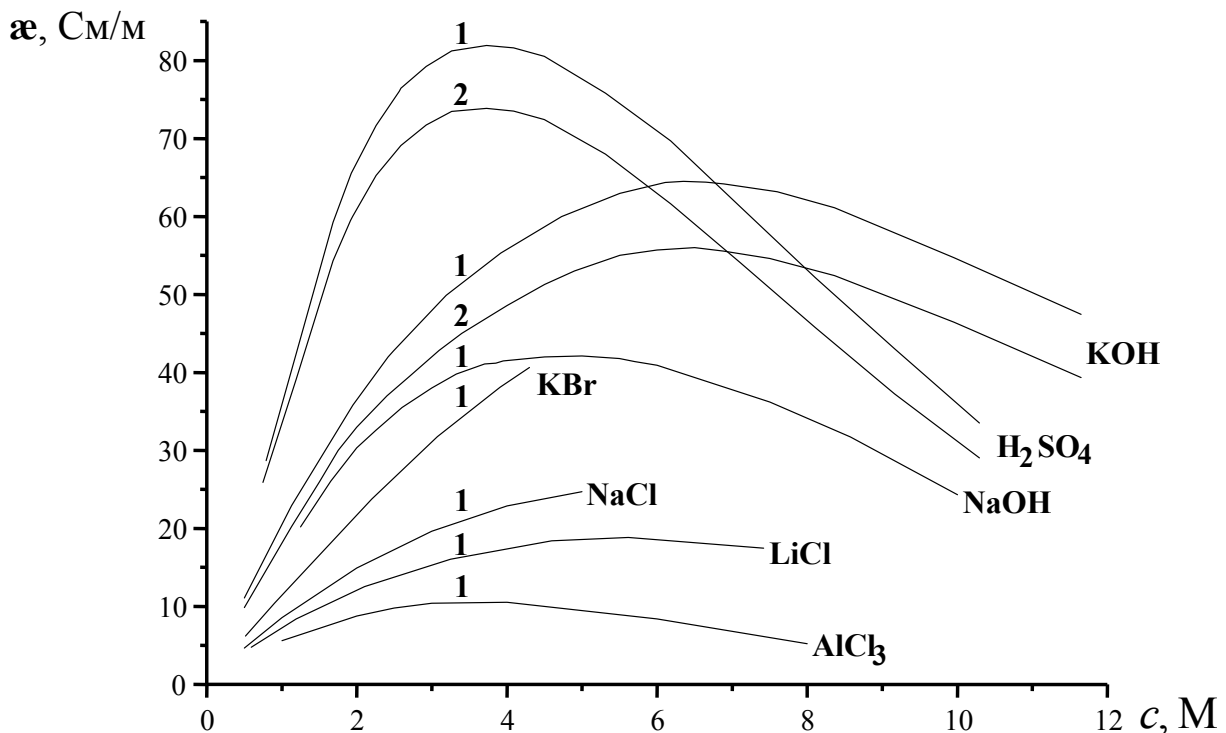


Рис. 1.1. Влияние концентрации некоторых электролитов на удельную электропроводность их водных растворов при температурах 25 (1) и 18 °C (2).

Повышение κ с ростом концентрации электролита обусловлено увеличением числа заряженных частиц в растворе. Однако с возрастанием концентрации ионов происходит снижение скорости их движения вследствие усиления межионных взаимодействий [электрофоретический и релаксационный эффекты (см. Приложение 1.1г)] и повышения вязкости среды. Кроме того, при превышении некоторой пороговой концентрации межионные взаимодействия возрастают настолько, что начинаются процессы ассоциации (образование ионных пар, тройников и других более сложных частиц), приводящие к снижению как количества свободных ионов, так и скорости переноса заряда за счёт появления в растворе объёмных частиц. В результате этих явлений рост κ с увеличением концентрации электролита замедляется, а затем κ начинает уменьшаться.

В случае растворов слабых электролитов, концентрации ионов в которых малы, межионные взаимодействия практически не оказывают влияние на μ_j . При контакте же двух противоположно заряженных ионов, не испытывающих воздействия других ионов, образуется молекула электролита, поэтому в первом приближении можно считать, что снижение удельной электропроводности растворов слабых электролитов связано с уменьшением α (для сильных электролитов степень диссоциации также оказывает существенное влияние на κ , но в более концентрированных растворах, которые в данных методических разработках не рассматриваются).

Для выделения эффектов ион-ионных взаимодействий, а также рассмотрения свойств ионов в электрическом поле в отсутствие вышеупомянутых явлений введено понятие эквивалентной электропроводности (Λ).

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c_n} . \quad (1.8)$$

Эквивалентная электропроводность - электропроводность объёма раствора, содержащего 1 грамм-эквивалент электролита, заключённого между двумя инертными плоскопараллельными электродами, расположенными друг от друга на расстоянии 1 м. Размерность Λ в системе СИ – $\text{м}^2/(\text{Ом} \cdot \text{г-экв})$ или $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{г-экв}$. Концентрация в уравнении (1.8) дана в $\text{г-экв}/\text{м}^3$, поэтому для использования в расчётах более привычной концентрации,

выраженной в г-эquiv/л, знаменатель в уравнении (1.8) необходимо умножить на 1000 ($1 \text{ г-эquiv/л} = 10^3 \cdot \text{г-эquiv/м}^3$):

$$\Lambda = \frac{\kappa}{1000 c_H} . \quad (1.8')$$

В соответствии с определением эквивалентной электропроводности снижение количества переносчиков тока в единице объёма при разбавлении раствора компенсируется увеличением рабочей площади электродов, то есть если бы потоки мигрирующих ионов не зависели от межионных взаимодействий, то величина Λ оставалась бы постоянной при любых концентрациях электролита. В реальных же водных растворах Λ возрастает с уменьшением концентрации электролита (рис. 1.2), стремясь к предельному значению Λ^0 , отвечающему отсутствию ион-ионных взаимодействий.

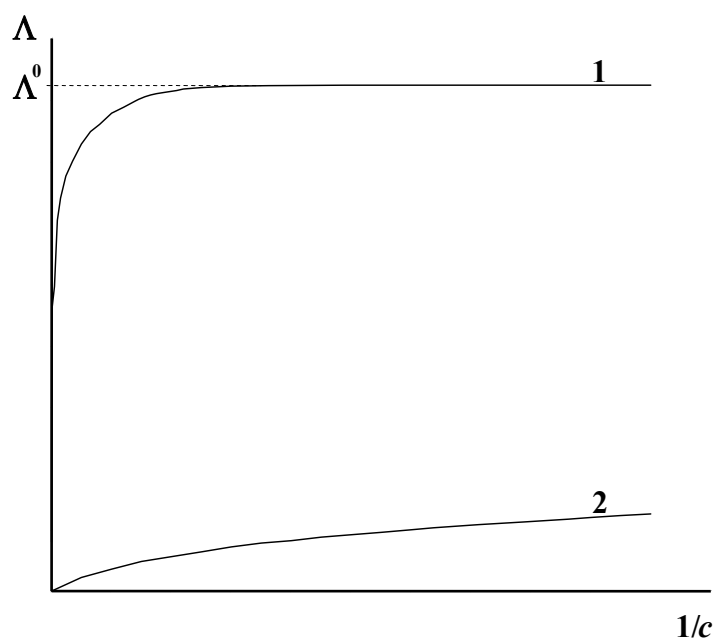


Рис. 1.2. Типичные зависимости эквивалентной электропроводности от обратной концентрации сильного (1) и слабого (2) электролитов.

В растворах слабых электролитов, в которых взаимодействие ионов противоположного знака приводит к непосредственному образованию молекул электролита уже при очень низких концентрациях заряженных частиц, выход Λ на предел экспериментально наблюдать не удаётся.

Из уравнений (1.6') и (1.8) следует, что

$$\Lambda = \alpha (\lambda_+ + \lambda_-). \quad (1.9)$$

Для разбавленных растворов сильных электролитов $\alpha \longrightarrow 1$, и

$$\Lambda = \lambda_+ + \lambda_- \quad (1.10)$$

При бесконечном разбавлении, когда ион-ионные взаимодействия отсутствуют, Λ соответствует своему максимальному предельному значению Λ^0 .

$$\Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0, \quad (1.11)$$

где λ_+^0 и λ_-^0 – предельные электропроводности катионов и анионов электролита.

Уравнение (1.11) отражает закон Кольрауша², в соответствии с которым в бесконечно разбавленном растворе ионы каждого вида переносят электрический ток независимо друг от друга (при не очень малых концентрациях этот закон нарушается - реальное значение λ_j зависит не только от концентрации, но и от природы других ионов).

С учётом равенств (1.9) и (1.11) для бинарных растворов электролитов, в которых не протекают процессы ассоциации, связь между Λ и Λ^0 может быть выражена уравнением

$$\Lambda = \alpha f_u \Lambda^0, \quad (1.12)$$

где $f_u = (u_+ + u_-) / (u_+^0 + u_-^0)$ – коэффициент подвижности, отражающий степень падения общей подвижности ионов в реальном растворе вследствие проявления межионных взаимодействий.

В разбавленных растворах сильных электролитов $\alpha \longrightarrow 1$, поэтому снижение величины Λ с ростом концентрации связано только с уменьшением f_u :

$$\Lambda = f_u \Lambda^0. \quad (1.13)$$

В разбавленных же растворах слабых электролитов $f_u \longrightarrow 1$, и равенство (1.12) трансформируется в одно из уравнений теории Аррениуса³

$$\Lambda = \alpha \Lambda^0. \quad (1.14)$$

² Фридрих Вильгельм Георг Кольрауш (1840-1910) – немецкий физик, физикохимик и электротехник.

³ Сванте Август Аррениус (1859-1927) – шведский физикохимик, Нобелевский лауреат по химии 1903 г.

Кольрауш на примере 1,1-валентных электролитов экспериментально установил, что при концентрациях сильного электролита менее $\sim 10^{-2}$ М эквивалентная электропроводность снижается практически прямолинейно с увеличением $c_m^{1/2}$ («закон квадратного корня»):

$$\Lambda = \Lambda^0 - B \sqrt{c_m}. \quad (1.15)$$

Онзагер⁴, развивший теорию сильных электролитов Дебая⁵ – Хюккеля⁶ применительно к интерпретации электропроводности, показал, что значение эмпирической константы **B** при данной температуре [*t* (°C) или *T* (K)] определяется электрофоретическим и релаксационным эффектами, зависящими от величин зарядов ионов (но не их природы), диэлектрической проницаемости и динамической вязкости растворителя. В водных растворах электролитов, не дающих при растворении ионов водорода или гидроксидов, вклады электрофоретического и релаксационного эффектов в снижение Λ^0 составляют соответственно около 60 - 70% и 40 - 30%.

Согласно уравнению Кольрауша (1.15) величина Λ^0 может быть найдена экстраполяцией экспериментальной прямой в координатах $\Lambda - c_m^{1/2}$ к $c_m = 0$ (рис. 1.3).

Учитывая, что при описании электропроводности электролита необходимо принимать в расчёт лишь его диссоциированную часть, для слабого электролита уравнение (1.15) можно представить как

$$\Lambda = \alpha \Lambda^0 - \alpha B \sqrt{\alpha c_m}, \quad (1.16)$$

то есть уравнение теории Аррениуса (1.14) справедливо только при очень низких концентрациях, когда можно пренебречь величиной $\alpha \cdot B \cdot (\alpha c_m)^{1/2}$.

Зависимость степени диссоциации от концентрации раствора приводит к тому, что для слабых электролитов график в координатах

⁴ Ларс Онзагер (1903-1976) – норвежско-американский физикохимик и физик, Нобелевский лауреат по химии 1968 г.

⁵ Петер Йозеф Вильгельм Дебай (1884-1966) – нидерландско-американский физик, Нобелевский лауреат по химии 1936 г.

⁶ Эрих Арманд Артур Йозеф Хюккель (1896-1980) – немецкий физик и химик.

$\Lambda - c_m^{1/2}$ не является прямолинейным (рис. 1.3); величина Λ^0 не может быть определена экстраполяцией и рассчитывается, как правило, по уравнению (1.11) с использованием значений λ_j^0 , полученных в бинарных растворах сильных электролитов и представленных в справочной литературе, в частности, в табл. 1 Приложения 1.2.

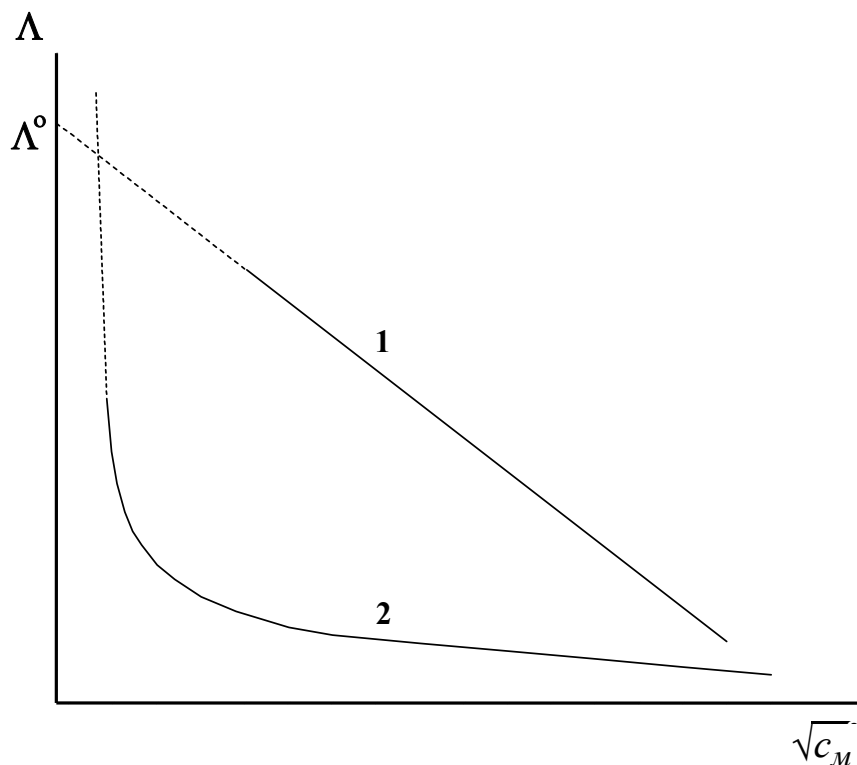


Рис. 1.3. Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации сильного (1) и слабого (2) электролитов.

Электропроводность растворов электролитов существенно зависит от температуры (см., например, рис. 1.1). Для водных сред в обычно используемом интервале температур (15 – 60 °С) повышение t разбавленного электролита на один градус приводит к возрастанию его эквивалентной электропроводности на 2 – 2,5%. Увеличение Λ , κ и L с ростом температуры обусловлено снижением вязкости среды и частичной десольватацией ионов (уменьшением размеров носителей тока).

В упрощённом виде температурную зависимость предельной электропроводности ионов в этих условиях можно представить эмпирическим уравнением

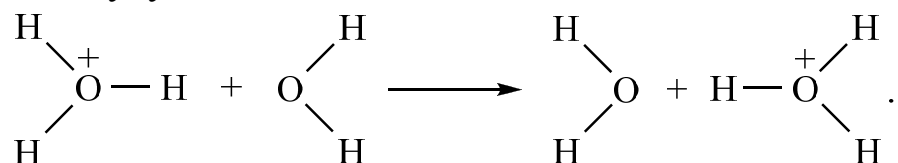
$$\lambda_{j,t}^0 = \lambda_{j,25}^0 [1 + \beta (t - 25)], \quad (1.17)$$

в котором $\lambda_{j,25}^0$ – электропроводность при 25 °С, β – температурный коэффициент, зависящий от природы ионов электролита.

При рассмотрении вопроса электропроводности следует особо отметить аномально высокую подвижность протонов и гидроксид-ионов в водных растворах разбавленных соответственно кислот и щелочей.

В водных растворах кислот, имеющих концентрацию менее 1 М, протон находится в виде иона H_3O^+ , гидратированного 1 - 4 молекулами воды, поэтому подвижность данного комплекса, которому в этих условиях приписывают обычно формулу H_9O_4^+ , не должна быть больше подвижностей таких гидратированных ионов как K^+ или Cl^- . В действительности же подвижность протона, как и подвижность иона гидроксила в разбавленных растворах щелочей, существенно выше подвижностей других ионов (табл. 1 Приложения 1.2). Это явление объясняется эстафетным, или гротгусовским⁷, механизмом перемещения протона в электрическом поле.

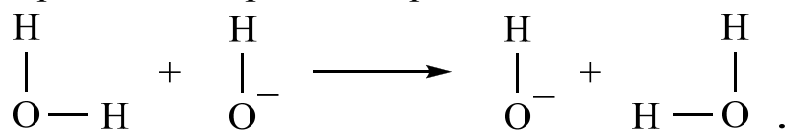
Предполагается, что в кислых водных средах происходит быстрый ($\sim 10^{-13}$ с) квантово-механический перескок протона с иона гидроксония на соответствующим образом ориентированную соседнюю молекулу воды:



Лимитирующей в данном процессе является стадия реориентации молекулы воды между перескоками.

С повышением концентрации кислоты доля протонов, перемещающихся по эстафетному механизму падает, и возрастает вклад переноса заряда непосредственно ионами гидроксония.

Аномально высокая подвижность иона гидроксила также обусловлена процессом перескока протона:



Подвижность иона OH^- ниже подвижности H^+ -иона (табл. 1 Приложения 1.2) вследствие того, что связь О-Н в молекуле воды прочнее, чем в ионе гидроксония.

⁷ Христиан Иоганн Дитрих фон Гротгус или Теодор фон Гротгус (1785 – 1822) — российский физик и химик немецкого происхождения, автор первой теории электропроводности и электролиза воды.

1.1.2. Экспериментальная часть

Определение электропроводности раствора электролита сводится к измерению омического сопротивления его объёма между двумя электрохимически инертными (обычно платиновыми) электродами. Необходимым условием точного определения R является устранение поляризации электродов и диффузии ионов в процессе измерения. Хотя принципиально электропроводность раствора может быть оценена как с помощью постоянного, так и переменного токов, на практике, как правило, используют последний. При пропускании через раствор переменного тока ионы колеблются около некоторого среднего положения, тем самым устраняются и поляризация, и градиент концентрации.

Обычно электропроводность раствора определяют при помощи моста переменного тока, упрощённая схема которого представлена на рисунке 1.4.

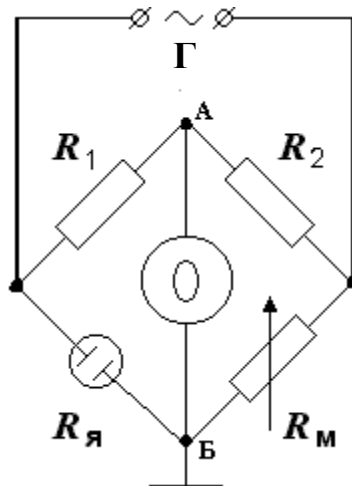


Рис. 1.4. Схема моста переменного тока для определения сопротивления раствора. R_1 , R_2 – сопротивления, $R_я$ – сопротивление ячейки с раствором, $R_м$ – магазин сопротивлений, Γ – генератор переменного тока, O – осциллограф или вольтметр.

Если мост находится в состоянии баланса, о чём судят по отсутствию переменного напряжения на клеммах осциллографа (равенство потенциалов точек **А** и **Б**), то выполняется соотношение

$$\frac{R_я}{R_м} = \frac{R_1}{R_2}, \quad (1.18)$$

из которого при известных R_1 , R_2 и R_m можно легко найти сопротивление R_x . Состояние баланса моста достигается или варьированием сопротивления магазина R_m при постоянных R_1 и R_2 , или варьированием соотношения R_1/R_2 при постоянном значении сопротивления магазина.

Раствор электролита, находящийся между платиновыми электродами, - не изолированный проводник, и рабочими служат не только поверхности, обращённые друг к другу, но и рёбра, и частично тыльные стороны электродов. Кроме того, электроды в электрохимической ячейке не являются идеально плоскими и параллельными, не имеют абсолютно одинаковую площадь. Следовательно, распределение силовых линий электрического поля между электродами неравномерно, и плотность тока на различных участках электрода неодинакова. Поэтому для сопротивления фиксированного объёма раствора справедлива формула

$$R = \theta \rho \frac{l}{s}, \quad (1.19)$$

где θ – коэффициент, зависящий от «геометрии» электрохимической ячейки.

Для данной ячейки при постоянной температуре θ , l и s являются неизменными величинами, и уравнение (2.19) можно представить в виде

$$R = \frac{k}{\kappa}. \quad (1.20)$$

Здесь k – постоянная (константа) ячейки, для определения которой измеряют сопротивление стандартного раствора с известным значением удельной электропроводности.

Знание k позволяет рассчитать величину κ исследуемого раствора после оценки его сопротивления:

$$\kappa = \frac{k}{R}. \quad (1.21)$$

Удельная электропроводность раствора аддитивно складывается из удельных электропроводностей электролита и растворителя, поэтому при изучении водных сред, имеющих низкие концентрации ионов электролита, необходимо делать поправку на электропроводность дистиллированной воды, на основе которой приготовлены растворы.

1.1.2.1. Оценка постоянной кондуктометрического датчика

В лаборатории практикума по электрохимии в работах, в основе которых лежит оценка электропроводности раствора электролита, используют кондуктометры Анион 7020 или ЕС 215, на дисплеи которых выводятся непосредственно значения κ . Поэтому определение постоянной ячейки (кондуктометрического датчика) заключается в установлении при данной температуре безразмерного коэффициента пересчёта k' между измеряемой и табулированной величинами удельной электропроводности стандартного раствора.

При изучении водных растворов разбавленных электролитов для определения k' в качестве стандартных используют обычно водные растворы 0,1, 0,02 или 0,01 н KCl, значения удельной электропроводности которых при различных температурах представлены в таблице 2 Приложения 1.2.

Определение константы датчика кондуктометра Анион 7020. С помощью стеклянного стаканчика тщательно промывают датчик с платиновыми электродами водопроводной и дистиллированной водой (в дальнейшем промывка водой всегда будет предполагать данную последовательность). Удаляют фильтровальной бумагой остатки воды с пластикового корпуса датчика. В чистую стеклянную ячейку наливают раствор KCl и погружают в него датчик до полного покрытия сквозного отверстия в корпусе.

С помощью сетевого кабеля подключают термостат ВТ5-2 (ВТ10-2) к розетке электропитания, нажимают кнопку « Φ » (3) блока регулирования температуры (рис. 1.5) и удерживают её не менее 0.5 с.

По завершении самодиагностики блока нажатием кнопки « $\blacktriangleleft$ » входят в режим установки t . На дисплее при этом слева должны появиться три значения температуры, а в прямоугольной рамке справа – одно из этих значений, рядом с которым находится треугольник-указатель задаваемой t . Далее, используя кнопки « $\blacktriangle$ » и « $\blacktriangledown$ », выбирают величину t , указанную преподавателем. В случае отсутствия требуемой температуры среди трёх значений, выведенных на дисплей, нажимают кнопку « $\blacktriangleright$ » и изменяют величину t , используя кнопки « $\blacktriangle$ » и « $\blacktriangledown$ » для корректировки цифры, ниже и выше которой располагаются «засечки» на прямоугольной рамке, а также кнопки « $\blacktriangleleft$ » и « $\blacktriangleright$ » для смены разрядности изменяемой цифры.

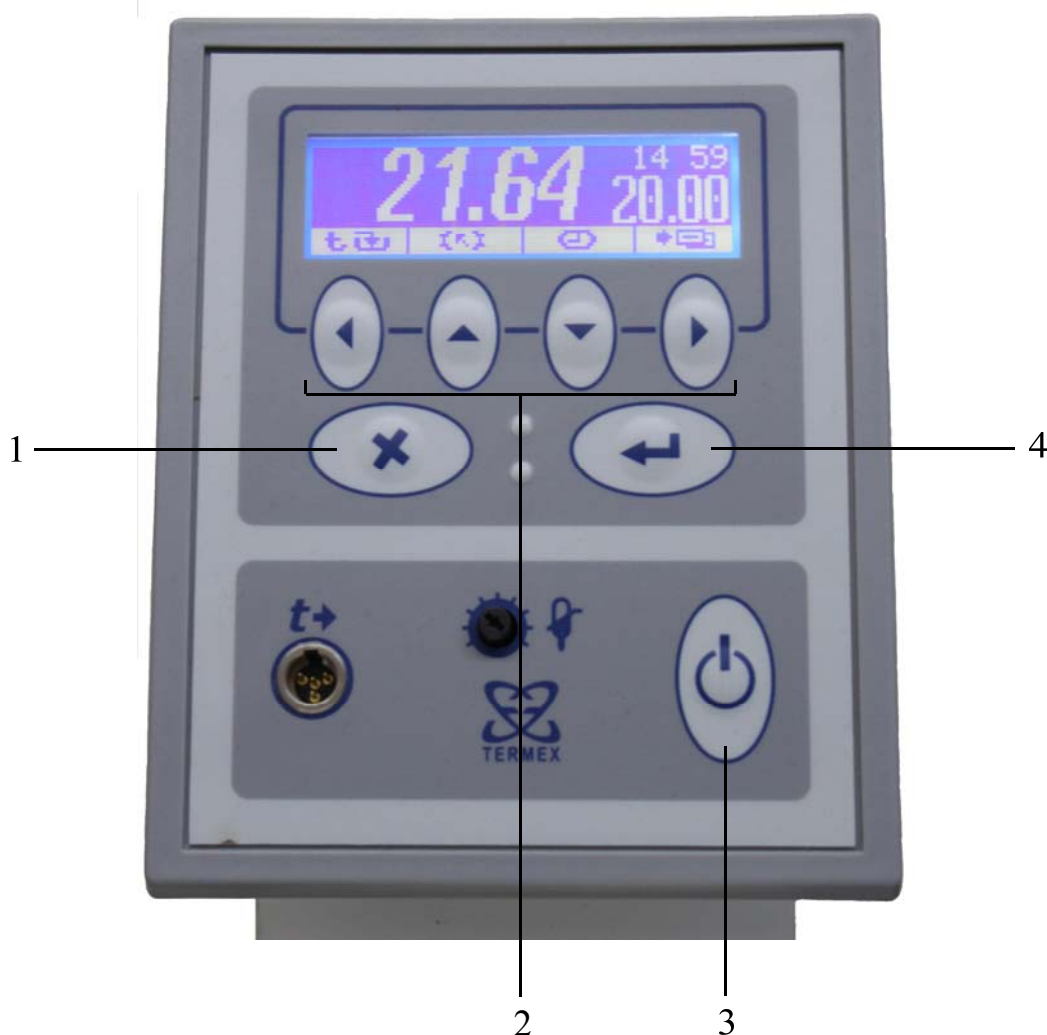


Рис. 1.5. Передняя панель блока регулирования температуры жидкостного термостата модельного ряда ВТ.

Позиции: 1 – отмена действия; 2 – установка параметров и управление режимами; 3 – включение / выключение блока; 4 – подтверждение действия.

Завершив установку t , нажимают кнопку « $\leftarrow$ » (4), подтверждая корректность выставленной величины, затем, повторно нажав данную кнопку, переходят от режима задачи требуемой t к режиму её достижения и поддержания. После выхода ВТ5-2 на заданную температуру термостатируют ячейку с раствором в течение 5 - 10 минут.

Во время термостатирования подключают к сети переменного тока кондуктометр Анион 7020 (рис. 1.6), нажатием кнопки «вкл / выкл» включают прибор и прогревают его в течение 5 минут. Считывают значение удельной электропроводности с дисплея, на котором помимо ∞ отображена и температура раствора.

Зная измеренную и табулированную величины α , рассчитывают k' .



Рис. 1.6. Лицевая панель кондуктометра Анион 7020.

Определение постоянной датчика кондуктометра ЕС 215. При использовании ЕС 215 уровень жидкости в ячейке (стаканчике) должен быть не ниже чёрного кольца на пластиковом корпусе датчика; в этом случае отверстия в пластиковой рубашке датчика находятся в растворе, и выполняются условия как полного покрытия раствором электродов, так и наиболее эффективной его циркуляции в пространстве между электродами и рубашкой при перемешивании.

Погружают датчик кондуктометра в раствор КСl и, слегка ударив им о дно стаканчика, удаляют пузырьки воздуха из-под рубашки. Во время термостатирования раствора (см. выше) подключают кондуктометр ЕС 215 (рис. 1.7) к сети переменного тока, нажимают кнопку (4) и выбирают подходящий диапазон электропроводности (при появлении на дисплее цифры «1» необходимо перейти на больший диапазон α). Через 5 минут после включения кондуктометра приступают к измерению электропроводности электролита.

Не трогая ручки управления прибором (1) и (3) или выведя их риски в нулевые положения, определяют постоянную датчика при данной температуре. Либо устанавливают k' равной единице за счёт калибровки кондуктометра нижеописанным способом. Фиксируют ручку задачи температурного коэффициента (3) в положении «0», далее посредством ручки «Calibration» (1) выводят на дисплей значение κ , соответствующее величине, представленной в таблице 2 Приложения 1.2.

Измерения электропроводности исследуемых растворов проводят при неизменном положении ручки (1).



Рис. 1.7. Лицевая панель кондуктометра EC 215.

Позиции: 1 – калибровка прибора; 2 – диапазоны измерений κ ; 3 – установка температурного коэффициента; 4 – включение / выключение кондуктометра.

1.1.2.2. Определение удельной электропроводности дистиллированной воды

Тщательно промывают стеклянную ячейку дистиллированной водой, наливают в неё воду в соответствии с требованием,

предъявляемым к используемому кондуктометрическому датчику, и после термостатирования при температуре оценки k' измеряют величину κ по методике, описанной в пункте 1.1.2.1. Меняют воду в ячейке и повторяют измерение для подтверждения полученного результата.

Работа 1. Измерение удельной электропроводности раствора слабого электролита и расчёт константы его диссоциации

Ход работы.

При заданной температуре либо определяют постоянную кондуктометрического датчика, либо проводят его калибровку (см. выше).

Измеряют удельную электропроводность дистиллированной воды (см. выше).

В хорошо промытую водой электрохимическую ячейку с помощью мерной колбочки или мерного цилиндра наливают 50 мл (точный объём определяется условиями эксплуатации кондуктометрического датчика (см. пункт 1.1.2.1.)) разбавленного раствора слабого 1,1-валентного электролита (НСООН , $\text{СН}_3\text{СООН}$, $\text{С}_6\text{Н}_5\text{СООН}$ и т. п.) заданной концентрации. Выдерживают раствор при температуре оценки постоянной датчика и измеряют его удельную электропроводность. Если удельная электропроводность воды составляет более 2 процентов от электропроводности разбавленного раствора электролита, её вычитают из общей величины κ_p :

$$\kappa = \kappa_p - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (1.22)$$

С помощью пипетки или цилиндра переносят указанный преподавателем объём раствора из ячейки (обычно половину содержимого) в мерную колбочку на 50 мл и разбавляют при перемешивании дистиллированной водой (оставшийся в ячейке раствор электролита выливают в исходную ёмкость, которую затем убирают). Разбавленный раствор переливают в промытую водой термостатируемую электрохимическую ячейку, измеряют его удельную электропроводность. Аналогичные операции разбавления и определения κ проводят ещё 4 раза; использованные растворы выливают при этом в канализацию.

По уравнению (1.8') вычисляют значения эквивалентной электропроводности исследуемых растворов электролита. Строят графики в координатах $\kappa - c_n$ и $\Lambda - c_n$.

Используя таблицу 1 Приложения 1.2, уравнения (1.17), (1.11) и (1.14), рассчитывают эквивалентную электропроводность электролита при бесконечном разбавлении и степень его диссоциации при данной концентрации.

Из закона разведения Оствальда⁸ для бинарного раствора,

$$K_d = \frac{\alpha^2 c_m}{1 - \alpha}, \quad (1.23)$$

вычисляют константу диссоциации электролита.

Результаты измерений и расчётов приводят в виде таблицы 1.1.

Находят среднее значение константы диссоциации.

Таблица 1.1. Влияние концентрации (*указать кислоту*) на некоторые физико-химические характеристики её растворов.

c , г-экв/л	κ , Ом ⁻¹ м ⁻¹	Λ , См · м ² · г-экв ⁻¹	α	K_d

Поскольку для разбавленного раствора слабого электролита $\alpha = \Lambda / \Lambda^0$, уравнение (1.23) можно представить в виде

$$K_d = \frac{\Lambda^2 c_m}{\Lambda^0 (\Lambda^0 - \Lambda)}. \quad (1.24)$$

Несложные преобразования позволяют записать

$$\Lambda c_m = K_d (\Lambda^0)^2 \frac{1}{\Lambda} - K_d \Lambda^0, \quad (1.25)$$

то есть график в координатах $\Lambda c_m - 1/\Lambda$ представляет собой прямую линию, тангенс угла наклона которой, $K_d (\Lambda^0)^2$, позволяет найти значение K_d (отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, даёт менее точное значение K_d).

⁸ Вильгельм Фридрих Оствальд (1853-1932) – немецкий физикохимик, основатель первой в мире кафедры физической химии, Нобелевский лауреат по химии 1909 г.

По данным таблицы 1.1 строят график $\Lambda c_m - 1/\Lambda$, из которого находят $K_d(\Lambda^0)^2$. Используя таблицу 1 Приложения 1.2, уравнения (1.17) и (1.11), рассчитывают предельные электропроводности ионов и предельную эквивалентную электропроводность электролита при температуре эксперимента. Вычисляют графическую величину K_d , сравнивают её со средним и справочным значениями.

Работа 2. Определение растворимости малорастворимой соли

Поскольку концентрация даже насыщенного раствора малорастворимой соли очень низка, её эквивалентная электропроводность практически равна Λ^0 . Следовательно, в соответствии с уравнениями (1.8') и (1.22) для концентрации электролита (растворимости), выраженной в г-экв/л, справедливо уравнение:

$$c_n = \frac{\kappa_p - \kappa_{H_2O}}{1000(\lambda_+^0 + \lambda_-^0)}. \quad (1.26)$$

Перейдя от нормальной к молярной концентрации z_+, z_- -валентной соли, можно рассчитать и её произведение растворимости:

$$ПР = c_m^2. \quad (1.27)$$

Ход работы.

Определяют постоянную кондуктометрического датчика и удельную электропроводность дистиллированной воды.

Небольшое количество малорастворимой соли ($BaSO_4$, $CaCO_3$ и т. п.) растирают в ступке, посредством шпателя переносят в плоскодонную коническую стеклянную колбу и два-три раза декантируют дистиллированной водой. Соль, отмытую от легкорастворимых в воде примесей, заливают 70 - 80 мл дистиллированной воды и, периодически взбалтывая, выдерживают в термостате в течение 10 - 15 минут (если эксперимент выполняют только при комнатной температуре, для насыщения раствора можно использовать магнитную мешалку RH basic 2 IKAMAG).

С помощью пипетки и мерной колбочки (или цилиндра) переносят 50 мл прозрачного раствора (**не суспензии!**) соли в термостатируемую электрохимическую ячейку и измеряют его электропроводность.

Раствор, находящийся над оставшейся в плоскодонной колбе нерастворённой солью, сливают, наливают новую порцию дистиллированной воды и колбу вновь термостатируют, как описано выше. Заменяют раствор в ячейке и измеряют его электропроводность. Аналогичные операции повторяют до установления постоянного значения κ .

По уравнениям (1.22), (1.17) и (1.11) находят соответственно удельную электропроводность раствора исследуемого электролита, λ_j^0 и Λ^0 , после чего, используя формулы (1.26) и (1.27), рассчитывают растворимость и произведение растворимости соли. Результаты представляют в виде таблицы 1.2.

Таблица 1.2. Зависимость некоторых характеристик (указать соль) и её водного раствора от номера эксперимента.

№ эксперимента	κ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	Λ , $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г-ЭКВ}^{-1}$	c , $\text{г-ЭКВ} \cdot \text{л}^{-1}$	ПР, $\text{моль}^2 \cdot \text{л}^{-2}$

Сравнивают полученные значения растворимости и / или ПР соли с литературными данными.

Работа 3. Кондуктометрическое титрование

Метод установления эквивалентной точки титрования, основанный на измерении электропроводности (L или κ) раствора, называется кондуктометрическим титрованием. Эквивалентная точка находится по излому на кривой кондуктометрического титрования - зависимости электропроводности раствора от объёма добавляемого титранта.

Кондуктометрический метод применяется для определения точек эквивалентности в разбавленных растворах электролитов, в которых в процессе титрования протекают либо реакции замещения, либо реакции, приводящие к образованию обладающих малой подвижностью комплексных ионов, плохо диссоциирующих или плохо растворимых соединений. Кондуктометрическое титрование

особенно ценно при анализе окрашенных и мутных растворов, в которых цвет индикатора в той или иной мере замаскирован.

В основе рассматриваемого метода титрования лежит практически прямолинейная зависимость удельной и полной электропроводностей от концентрации разбавленного раствора электролита (см., в частности, рис. 1.1 и уравнение (1.8)). Примеры кривых кислотно-основного титрования, которому посвящена работа 3, представлены на рисунке 1.8.

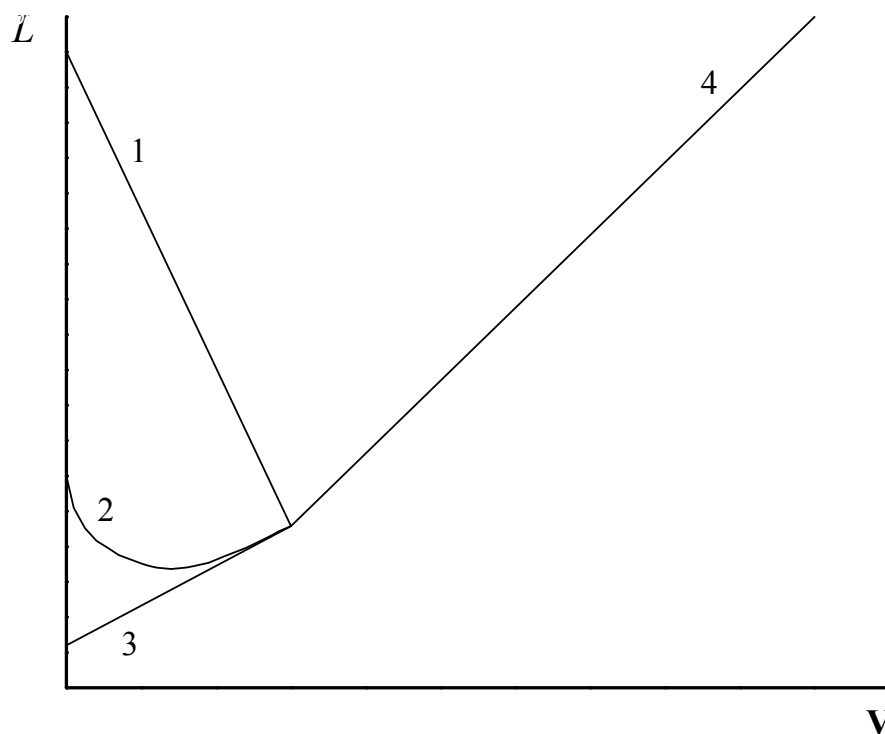


Рис. 1.8. Типичные кривые титрования растворов кислот раствором сильного основания: (1 + 4) – сильная кислота; (2 + 4) – умеренно слабая кислота; (3 + 4) – слабая кислота.

При титровании сильной кислоты **НА** сильным основанием **ВОН** происходит замена подвижных ионов H^+ (табл. 1 Приложения 1.2) на менее подвижные ионы B^+ , поэтому электропроводность раствора падает практически прямолинейно до полной нейтрализации кислоты (рис. 1.8, кривая (1 + 4)). Добавление щёлочи после прохождения точки эквивалентности сопровождается ростом электропроводности вследствие повышения концентраций гидроксид-ионов и катионов B^+ . Точка нейтрализации определяется путём экстраполяции нисходящего и восходящего прямолинейных участков кондуктометрической кривой до их пересечения.

В случае раствора слабой кислоты (рис. 1.8, кривая (3 + 4)), в котором концентрации H^+ и A^- до титрования довольно малы, электропроводность возрастает с самого начала процесса нейтрализации. Такой характер изменения L обусловлен появлением в растворе хорошо диссоциированной соли BA , то есть подъём 3 связан с возрастанием как концентрации B^+ , так и концентрации A^- .

При титровании умеренно слабой кислоты сильным основанием электропроводность вначале уменьшается вследствие существенного различия подвижностей ионов H^+ и B^+ , а затем из-за появления и накопления в растворе хорошо диссоциированной соли BA линия кондуктометрического титрования искривляется, проходя через минимум. Наличие минимума затрудняет определение точки эквивалентности, поэтому на практике при титровании умеренно слабых кислот прибегают к подавлению их диссоциации, например, за счёт введения в раствор этилового спирта. Далее получают экспериментальную кривую, схожую с кривой титрования слабой кислоты.

Метод кондуктометрического титрования позволяет определить концентрации сильной и слабой кислот при совместном их присутствии в растворе. В этом случае зависимости α или L от объёма вводимой щёлочи имеет два излома; очевидно, что первая точка эквивалентности соответствует нейтрализации сильной кислоты. Кондуктометрическая кривая с двумя перегибами наблюдается и при титровании двухосновной кислоты с существенно различающимися константами диссоциации.

При проведении кондуктометрического титрования нет необходимости определять постоянную электрохимической ячейки (кондуктометрического датчика), так как задача состоит только в нахождении точки эквивалентности. Важно лишь, чтобы объём раствора в ходе титрования возрастал незначительно, иначе на электропроводность в заметной степени будет влиять разбавление.

Ход работы.

Включают кондуктометр ЕС 215.

В бюретку, закреплённую на вертикальной штанге магнитной мешалки RH basic 2 IKAMAG, наливают водный раствор 0,1 н NaOH. Ослабив муфту, смещают лапку с кондуктометрическим датчиком вверх по штанге. Перемешивающий стержень (ПС) в тефлоновой или

полиэтиленовой оболочке и стеклянный стакан, в котором находился датчик, тщательно промывают дистиллированной водой. Затем, заполнив стакан дистиллированной водой, промывают в ней кондуктометрический датчик.

В чистый стакан помещают промытый дистиллированной водой ПС, из бюретки, закреплённой в одной из двух лапок лабораторного штатива ЛТ-ДБ, наливают 10 мл раствора соляной кислоты. Стакан устанавливают на магнитной мешалке, опускают в него датчик таким образом, чтобы ПС при вращении не касался датчика. Разбавляют HCl дистиллированной водой примерно до 300 мл, уровень раствора при этом должен быть не ниже чёрного кольца на пластиковом корпусе датчика (см. пункт 1.1.2.1).

С помощью ручки, расположенной в центре лицевой панели магнитной мешалки, задают необходимую скорость вращения ПС и ожидают стабилизации показаний кондуктометра. Далее к раствору кислоты приливают 1 мл раствора щёлочи и записывают новое установившееся значение κ . Аналогичные операции проводят вплоть до добавления 8 мл 0,1 н NaOH, при необходимости увеличивая чувствительность оценки электропроводности с помощью кнопок (2) кондуктометра (рис. 1.7). В интервале от 8 до 12 мл щёлочь между измерениями κ приливают по 0,5 мл, а в интервале от 12 до 15 мл – по 1 мл. После прохождения точки эквивалентности электропроводность раствора начинает возрастать, поэтому по мере необходимости вновь используют кнопки диапазонов (2).

По окончании титрования раствора HCl стакан, кондуктометрический датчик и ПС промывают дистиллированной водой. Из бюретки, закреплённой во второй лапке лабораторного штатива ЛТ-ДБ, наливают в стакан 10 мл водного раствора CH_3COOH и титруют его подобно раствору HCl, используя необходимые пределы измерения.

После титрования CH_3COOH проводят титрование контрольного раствора, содержащего и соляную, и уксусную кислоты. Методика эксперимента аналогична описанной выше, отличия состоят лишь в том, что 10 мл раствора наливают в стакан с ПС с помощью пипетки из склянки с контрольным раствором и в ходе всего процесса титрования в интервале от 0 до 15 мл раствор щёлочи между измерениями κ добавляют по 0,5 мл.

Для трёх изученных растворов строят графики зависимости удельной электропроводности от объёма прибавляемого 0,1 н NaOH. По графикам определяют эквивалентные точки и по уравнению

$$V_{\text{NaOH}} c_{\text{NaOH}} = V_{\text{к}} c_{\text{к}}, \quad (1.28)$$

где $V_{\text{к}}$ и $c_{\text{к}}$ – соответственно объём и концентрация кислоты, рассчитывают содержание HCl и CH₃COOH в индивидуальных и контрольном растворах.

При проведении расчётов следует помнить, что уравнение (1.28) справедливо для нормальных концентраций реагентов.

1.2. Электродвижущая сила электрохимической цепи

Перед выполнением работ следует ознакомиться со следующими теоретическими вопросами: внутренний, химический и электрохимический потенциалы; неравновесные и равновесные электрохимические цепи; электродный, диффузионный и контактный гальвани-потенциалы; закон Вольта⁹; уравнение Нернста¹⁰; электроды первого рода и второго рода, окислительно-восстановительные электроды, водородный электрод, шкала электродных потенциалов; методы измерения ЭДС; потенциометрия.

1.2.1. Теоретическая часть

Потенциальная энергия заряженных частиц j в фазе α (проводнике) в расчёте на один моль называется электрохимическим потенциалом этих частиц в данной фазе и включает химическую и электростатическую составляющие:

$$\bar{\mu}_j^\alpha = \mu_j^\alpha + z_j F \phi^\alpha. \quad (1.29)$$

Здесь $\bar{\mu}_j^\alpha$ – электрохимический потенциал (Дж/моль); $z_j F \phi^\alpha$ – электростатическая потенциальная энергия; ϕ^α – внутренний потенциал фазы α , равный работе переноса элементарного

⁹ Алессандро Джузеппе Антонио Анастасио Вольта (1745-1827) – итальянский физик и физиолог, создатель первого источника постоянного тока.

¹⁰ Вальтер Фридрих Герман Нернст (1864-1941) – немецкий физик и физикохимик, Нобелевский лауреат по химии 1920 г.

воображаемого заряда из бесконечности в вакууме в данную фазу (термин «воображаемый» предполагает, что единичный заряд реагирует только на внешнее электрическое поле и не взаимодействует со средой). Внутренний потенциал представляет собой сумму внешнего потенциала, определяемого свободными электростатическими зарядами фазы, и поверхностного потенциала, связанного с неуравновешенностью сил, действующих со стороны разных фаз на частицы, находящиеся у границы раздела; μ_j^a – химический потенциал, обусловленный взаимодействием реальных заряженных частиц с фазой α .

При соприкосновении разнородных проводящих фаз α и β на границе их раздела начинают протекать самопроизвольные процессы, направленные на выравнивание электрохимических потенциалов проводников и приводящие к появлению межфазной разности потенциалов $\varphi_r^{\alpha/\beta}$, называемой гальвани-потенциалом данной границы; знак гальвани-потенциала определяется условным расположением фаз: $\varphi_r^{\alpha/\beta} = - \varphi_r^{\beta/\alpha}$.

При контакте двух проводников первого рода, в частности, металлов, происходит обмен электронами проводимости, при котором электроны из металла с более высоким уровнем Ферми¹¹ (с меньшей работой выхода электрона) преимущественно переходят в металл с менее высоким уровнем - первый металл заряжается положительно (недостаток электронов), второй – отрицательно. Избыточные заряды, накапливаясь у границы раздела фаз, образуют двойной электрический слой (ДЭС), возрастающее электрическое поле которого препятствует дальнейшему переходу электронов во второй металл. В результате скорости перехода электронов из одного металла в другой выравниваются, и на границе устанавливается динамическое равновесие, а между любыми точками внутри двух проводников - постоянная разность потенциалов. Гальвани-потенциал на границе между металлами (проводниками первого рода) называется внутренней контактной разностью потенциалов или *контактным гальвани-потенциалом*, $\varphi_k^{M1/M2}$.

¹¹ Энрике Ферми (1901-1954) – итало-американский физик, Нобелевский лауреат по физике 1938 г.

В условиях равновесия на межфазной границе электрохимические потенциалы электронов в металлах M_1 и M_2 равны между собой, поэтому в соответствии с уравнением (1.29)

$$\mu_e^{M_1} - F\varphi^{M_1} = \mu_e^{M_2} - F\varphi^{M_2}.$$

Следовательно, для данного гальвани-потенциала можно записать

$$\varphi_{\Gamma}^{M_1/M_2} = \varphi_K^{M_1/M_2} = \varphi^{M_1} - \varphi^{M_2} = \frac{\mu_e^{M_1} - \mu_e^{M_2}}{F}. \quad (1.30)$$

Таким образом, хотя в условиях равновесия работа переноса электрона из одного металла в другой равна нулю, работа переноса единичного воображаемого заряда, то есть $\varphi_K^{M_1/M_2}$, отлична от нуля. В металлах, обычно используемых на практике, концентрации свободных электронов и уровни Ферми близки, и контактный потенциал, как правило, мал по абсолютной величине.

При соприкосновении проводника первого рода с проводником второго рода на границе раздела также возникает гальвани-потенциал, называемый *электродным гальвани-потенциалом* ($\varphi_s = \varphi_{\Gamma}^{s/p}$) или потенциалом электрода относительно потенциала раствора. В простейшем случае, когда электродом является металл, находящийся в растворе хорошо растворимой соли, содержащей катионы этого же металла (типичный представитель электродов первого рода), градиент электрохимического потенциала (в отсутствие внешнего поля градиент химического потенциала) приводит к переходу ионов металла либо на электрод (металл приобретает положительный заряд), либо, напротив, из кристаллической решётки металла в раствор, то есть на электроде протекает электрохимическая реакция



Заряженная поверхность электрода электростатически притягивает ионы противоположного знака (а также диполи растворителя), в результате чего на границе раздела фаз формируется ДЭС. В условиях равновесия электрохимические потенциалы ионов металла, находящихся в решётке металла и в растворе, равны, поэтому является справедливым равенство

$$\mu_{M^{z+}}^M + z_+ F \varphi^M = \mu_{M^{z+}}^P + z_+ F \varphi^P,$$

и электродный гальвани-потенциал на рассматриваемой границе описывается уравнением

$$\varphi_{\text{Э}} = \varphi_{\Gamma}^{\text{M/p}} = \varphi^{\text{M}} - \varphi^{\text{P}} = \frac{\mu_{\text{M}^{z+}}^{\text{P}} - \mu_{\text{M}^{z+}}^{\text{M}}}{z_+ F}. \quad (1.31)$$

Так как $\mu_{\text{M}^{z+}}^{\text{P}} = \mu_{\text{M}^{z+}}^{0(\text{P})} + RT \ln a_{\text{M}^{z+}}$, а $\mu_{\text{M}^{z+}}^{\text{M}} = \text{const}$ (химический потенциал твёрдого вещества – постоянная величина, равная его стандартному значению, $\mu_{\text{M}} = \mu_{\text{M}}^0$), уравнение (1.31) можно переписать в виде

$$\varphi_{\Gamma}^{\text{M/p}} = \text{const} + \frac{RT}{z_+ F} \ln a_{\text{M}^{z+}}, \quad (1.32)$$

где R – универсальная газовая постоянная [8,3144 Дж/(моль · К)].

Равенство (1.32), являющееся частным случаем уравнения Нернста, показывает, что величина гальвани-потенциала электрода первого рода, обратимого по катиону, зависит от активности (концентрации) ионов M^{z+} .

В общем случае в отсутствие свободных электростатических зарядов гальвани-потенциал электрода определяется либо природой потенциалопределяющей реакции, либо, когда электрод не обменивается ионами или электронами с компонентами электролита, разностью поверхностных потенциалов электрода и раствора:

$$\varphi_{\Gamma}^{\text{M/p}} = \chi^{\text{M(p)}} - \chi^{\text{P(m)}} + \varphi_{\Pi}. \quad (1.33)$$

В данном уравнении $\chi^{\text{M(p)}}$ и $\chi^{\text{P(m)}}$ – поверхностные потенциалы соответственно металла и раствора, находящихся в контакте друг с другом; φ_{Π} – пограничный потенциал, обусловленный ДЭС, образованным «внутренней» обкладкой в металле (из-за избытка или недостатка электронов в поверхностном слое) и «внешней» обкладкой, состоящей из противоположно заряженных ионов раствора.

Гальвани-потенциал возникает и на границе соприкосновения *однородных* (один и тот же растворитель) или *разнородных* (разные растворители) растворов электролитов. В случае однородных растворов гальвани-потенциал на границе двух электролитов или двух растворов, содержащих один и тот же электролит разной концентрации, называется *диффузионным потенциалом*. В отличие от других гальвани-потенциалов диффузионный потенциал, в принципе, может быть оценён, так как природа среды (растворителя) по обе стороны границы раздела одна и та же.

При соприкосновении однородных растворов, содержащих один и тот же электролит разной концентрации, ионы из более

концентрированного раствора переходят в менее концентрированный. Так как подвижности катионов и анионов различны, то различны и их количества, проходящие в начале диффузии через границу соприкосновения. При более высокой подвижности катионов, например, их количество, перешедшее в менее концентрированный раствор, будет больше перешедшего количества анионов. И менее концентрированный раствор у поверхности раздела зарядится положительно, а более концентрированный – отрицательно. Вследствие этого скорость движения катионов будет уменьшаться, а скорость движения анионов – увеличиваться. Через некоторое время скорости движения катионов и анионов сравняются, их количества, переходящие через границу раздела растворов, станут одинаковыми. Образуется ДЭС с определённым диффузионным потенциалом Φ_d . Величина Φ_d зависит от чисел переноса ионов, их зарядов и разности концентраций растворов. Для водных сред диффузионный потенциал может достигать 0,1 В.

Из-за наличия гальвани-потенциалов на межфазных границах между концами разомкнутой цепи проводников возникает разность потенциалов, называемая *напряжением разомкнутой цепи* (НРЦ), равная алгебраической сумме всех межфазных потенциалов. Эта разность потенциалов может быть измерена только для *правильно разомкнутой цепи*, то есть цепи, в которой крайними звеньями являются электронные проводники одной природы. При условии, что все межфазные границы находятся в состоянии равновесия (в этом случае гальвани-потенциалы имеют постоянные значения), для напряжения разомкнутой цепи используют термин «электродвижущая сила» или ЭДС. То есть ЭДС – *напряжение на концах равновесной правильно разомкнутой цепи* (следует отметить, что в некоторых случаях истинное равновесие на той или иной межфазной границе устанавливается только при компенсации разности потенциалов на концах цепи с помощью внешнего источника постоянного тока).

ЭДС электрической цепи, состоящей из проводников первого рода, находящихся при одинаковой температуре вне поля воздействия внешних сил, равна нулю (закон А. Вольта). Такой вывод следует из суммирования контактных гальвани-потенциалов (уравнение 1.30), приводящего к конечному выражению $(\mu_e^M - \mu_e^M) / F$.

Для несимметричной электрохимической (гальванической) цепи ЭДС в общем случае не равна нулю, поскольку носителями тока в её звеньях являются разные частицы – ионы и электроны.

Из закона Вольты следует, что природа крайних проводников не сказывается на величинах НРЦ и ЭДС, поэтому концевые звенья (обычно медные), не контактирующие с раствором, как правило, не включают в условную запись электрохимической цепи.

Простейшая цепь без переноса, состоящая из двух электродов и одного электролита, может быть представлена схемой



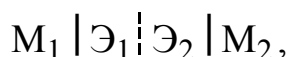
где вертикальные чёрточки обозначают границы раздела фаз.

НРЦ (или ЭДС) такой цепи описывается уравнением

$$E = \varphi_{\Gamma}^{M_2/\mathcal{E}} - \varphi_{\Gamma}^{M_1/\mathcal{E}} + \varphi_{\Gamma}^{M_1/M_2}, \quad (1.34)$$

последний гальвани-потенциал в записи E указывает на то, что цепь правильно разомкнута. Если цепь симметрична, в частности, включает только один электролит и два электрода одинаковой природы, гальвани потенциалы на межфазных границах компенсируют друг друга, и напряжение на концах такой цепи, как и на концах электрической цепи из электронных проводников, равно нулю.

В случае простейшей цепи с переносом,



(границу между жидкими фазами, через которую возможен диффузионный перенос ионов, обозначают штриховой или пунктирной линией) величина НРЦ содержит также межэлектролитный потенциал $\varphi_{\Gamma}^{\mathcal{E}_2/\mathcal{E}_1}$:

$$E = \varphi_{\Gamma}^{M_2/\mathcal{E}_2} - \varphi_{\Gamma}^{M_1/\mathcal{E}_1} + \varphi_{\Gamma}^{M_1/M_2} + \varphi_{\Gamma}^{\mathcal{E}_2/\mathcal{E}_1}. \quad (1.35)$$

Поскольку на границе однородных растворов электролитов истинное равновесие не устанавливается (в конечном итоге граница исчезает), для измерения и использования ЭДС в термодинамических расчётах необходимо устранить межэлектролитный потенциал. Для водных растворов электролитов данное условие выполняется в первом приближении при использовании электролитических ключей (солевых мостиков), содержащих концентрированные растворы электролитов, подвижности катионов и анионов которых имеют близкие значения,

например, KCl и NH_4NO_3 . В этом случае одна граница между растворами заменяется двумя, но на каждой из этих границ диффузионный потенциал меньше, чем на первоначальной границе, и, кроме того, диффузионные потенциалы на новых границах раздела фаз противоположны по знаку, поэтому их вклад в измеряемую разность потенциалов стремится к нулю. То есть при использовании ключа диффузионный потенциал практически устраняется или элиминируется.

Цепь с переносом, диффузионный потенциал которой элиминирован экспериментальным или расчётным путем, содержит две вертикальные штриховые или пунктирные линии между жидкими фазами:



Если растворы разнородные, то ни измерить, ни вычислить межэлектродный потенциал не представляется возможным.

Определить значение электродного гальвани-потенциала нельзя (разные фазы), но можно измерить ЭДС цепи с элиминированным Φ_d , состоящей из данного электрода и подходящего электрода сравнения, другими словами, измерить гальвани-потенциал электрода не относительно потенциала раствора, а относительно гальвани-потенциала электрода сравнения, значение которого условно принимают равным нулю. Оценённый таким образом потенциал называют *электродным потенциалом* и, также как НРЦ и ЭДС, обозначают буквой E , обязательно указывая при этом в тексте электрод сравнения.

В водных средах в качестве электродов сравнения используют, как правило, электроды второго рода (хлоридсеребряный, каломельный, ртутно-оксидный и т. п.), гальвани-потенциалы которых, благодаря высоким токам обмена (а при электролизе также и технике эксперимента), практически не отклоняются от своих равновесных значений. Для приведения электродных потенциалов, измеренных относительно различных электродов сравнения, к одной шкале стандартные потенциалы последних измерены относительно стандартного (нормального) платиноводородного (сокращённо водородного) электрода и приведены в справочной литературе. Потенциал нормального водородного электрода принят равным нулю при всех температурах используемого рабочего диапазона. В данном

пособии для облегчения восприятия приведённые электродные потенциалы представлены в виде буквы E с символом, обозначающим либо электрод в общем случае ($E_{\ominus}$), либо конкретный электрод ($E_{\text{м}}$, $E_{\text{хг}}$, $E_{\text{хс}}$ и т. п.).

Например, для электрода первого рода, обратимого по катиону, потенциал, измеренный относительно электрода сравнения, описывается уравнением:

$$E_{\text{м}} = E_{\text{м}^{z+}/\text{м}}^0 + \frac{RT}{z_+ F} \ln a_{\text{м}^{z+}}. \quad (1.36)$$

Для электрода второго рода [системы, в которой металл, покрыт слоем его малорастворимой соли (или оксида), а раствор содержит анионы этой соли (или ионы гидроксида)], обратимого по аниону, справедливо уравнение

$$E_{\ominus} = E_{\ominus}^0 - \frac{RT}{|z_-| F} \ln a_{\text{А}^{z-}}. \quad (1.37)$$

В частности, потенциал хлоридсеребряного электрода, определяемый реакцией $\text{AgCl} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$, описывается формулой

$$E_{\text{хс}} = E_{\text{хс}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}. \quad (1.38)$$

Наличие НРЦ приводит к тому, что при замыкании электрохимической цепи, например, с помощью одного или нескольких электронных проводников, во внешней и внутренней цепях появляется электрический ток, обусловленный процессами окисления и восстановления на электродах. То есть в данном случае цепь, содержащая электроды и электролит(ы), является химическим источником тока или гальваническим элементом, в котором химическая энергия самопроизвольно превращается в электрическую.

При постоянных температуре и давлении максимальная электрическая работа, которую может дать гальванический элемент, равняется произведению nFE (n – число электронов, проходящих через электрохимическую цепь при однократном протекании суммарной реакции на электродах) и соответствует изменению свободной энергии Гиббса¹²:

$$nFE = - \Delta G,$$

¹² Джозайя Уиллард Гиббс (1839-1903) – выдающийся американский физик-теоретик и физикохимик.

то есть ЭДС химического источника тока можно записать в виде

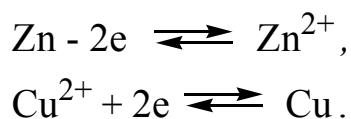
$$E = - \Delta G/nF. \quad (1.39)$$

НРЦ электрохимической цепи свидетельствует о том, что потенциал одного из электродов положительнее потенциала другого. При условной записи цепи химического источника тока положительный электрод располагают справа, а отрицательный – слева, например,

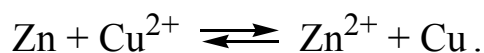


Потенциал электрода гальванического элемента считается положительным, если слева направо во внешней цепи двигаются электроны, а в растворе катионы. Поскольку в химическом источнике тока протекают самопроизвольные процессы, его ЭДС является величиной положительной, и при её оценке из потенциала правого электрода вычитают потенциал левого.

В представленном выше гальваническом элементе самопроизвольно протекают реакции растворения цинкового электрода и восстановления ионов меди до металла:



Суммарный процесс описывается уравнением



ЭДС данного химического источника тока рассчитывается по следующей формуле:

$$\begin{aligned} E = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} = \\ &= E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}. \end{aligned} \quad (1.40)$$

Правило написания цепи гальванического элемента не распространяется на цепи с электродом сравнения. Электрод сравнения – точка отсчёта, поэтому при записи цепи он всегда располагается слева:



и потенциалы электродов, измеренных относительно электрода сравнения, могут иметь как положительные, так и отрицательные значения.

Измерение ЭДС используется в ряде методов для определения различных физико-химических величин и количественного анализа растворов. Эти методы называются потенциометрическими, а их совокупность - потенциометрией.

1.2.2. Экспериментальная часть

Методы измерения ЭДС. ЭДС гальванического элемента – термодинамическая величина, поэтому её необходимо измерять в отсутствие тока при элиминированном диффузионном потенциале. Экспериментально определение ЭДС осуществляют в условиях протекания настолько малых токов, что они практически не выводят систему из состояния равновесия. Для этой цели используют либо компенсационный метод, в котором в точке компенсации внешнее напряжение, задаваемое посредством компаратора, полностью компенсирует измеряемое напряжение гальванического элемента, либо высокоомный вольтметр (для тонких измерений R должно быть не менее 10^{12} Ом).

В лаборатории практикума по физической химии ЭДС измеряют с помощью мультиметра Keithley 2000 / E (рис. 1.9).

Порядок работы с Keithley 2000 / E в режиме измерения постоянного напряжения. Замыкают друг на друга провода с «крокодильчиками». Подключают прибор к сети переменного тока и нажимают клавишу «POWER» (1). Если на дисплее после цифр фигурируют буквы «VDC» (см. рис. 1.9), что обычно и наблюдается, мультиметр находится в режиме автоматического измерения постоянного напряжения [при необходимости установления данного режима используют клавишу DCV (2)].



Рис. 1.9. Передняя панель мультиметра Keithley 2000 / Е. Позиции: 1 - включение / выключение прибора; 2 – включение режима измерения постоянного напряжения; 3 - включение / выключение автоматического выбора предела измерения.

Нажатием клавиши «AUTO» (3) выключают автоматический выбор пределов измерений (на дисплее при этом исчезает индикатор «AUTO») и с помощью кнопок «RANGE, ▲ и ▼», расположенных соответственно выше и ниже клавиши (3), устанавливают предел измерений с точностью до милливольт. С помощью «крокодильчиков» подключают мультиметр к концам электрохимической цепи и измеряют её ЭДС; истинным является значение напряжения, регистрируемое в момент замыкания цепи.

Работа 1. Измерение ЭДС гальванического элемента и потенциалов его электродов

В настоящей работе изучают влияние природы металлических электродов и молярных концентраций (c_m) водных растворов их сернокислых солей на величину ЭДС и потенциалы электродов простейших гальванических элементов. Измерения проводят для различных металлов и концентраций сульфатов (см. табл. 3 Приложения 1.2). В случае, например, если преподавателем указаны два металла (M_1 и M_2) и три (n) концентрации их солей, рассматривают девять (n^2) сочетаний концентраций (табл. 1.3).

Таблица 1.3. Возможные сочетания моляльных концентраций ионов металлов.

Ион металла	c_m , моль/кг воды								
$M_1^{z_1+}$	0,1			0,5			1,0		
$M_2^{z_2+}$	0,1	0,5	1,0	1,0	0,5	0,1	0,1	0,5	1,0

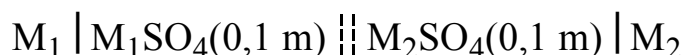
Ход работы на примере двух металлов и трёх концентраций их солей.

Два стеклянных электродных сосуда тщательно промывают водопроводной и дистиллированной водой (напомним, что промывка водой всегда предполагает такую последовательность), стряхивают остатки воды. Сосуды для металлов M_1 и M_2 ополаскивают небольшими количествами 0.1 м растворов соответствующих солей и заливают в них эти растворы в таких объёмах, чтобы примерно 1/3 – 1/4 часть погружаемых в них электродов находилась над электролитом.

Электроды из металлов M_1 и M_2 зачищают наждачной бумагой, обезжиривают ацетоном, промывают водой (капли воды, оставшиеся на электродах стряхивают или удаляют фильтровальной бумагой) и опускают в сосуды.

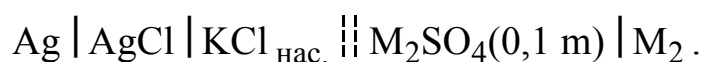
Вынимают из эксикатора с насыщенным водным раствором KCl большой стеклянный П-образный электролитический ключ, содержащий насыщенный раствор KCl и желеобразный агар-агар, ополаскивают его водой и, просушив фильтровальной бумагой, соединяют им электродные сосуды через их боковые колена.

С помощью мультиметра измеряют ЭДС электрохимической цепи



(запись цепи справедлива при условии, что M_2 – положительный электрод) с точностью до 1 мВ. Вынимают большой электролитический ключ из электродных сосудов и кладут его на фильтровальную бумагу, запомнив какой из концов ключа в раствор какой соли был погружён. Достают из эксикатора малый П-образный ключ, ополаскивают его водой, высушивают фильтровальной бумагой и соединяют через боковые колена электродный сосуд, в котором

находятся M_2 и M_2SO_4 , с сосудом, содержащим хлоридсеребряный электрод в насыщенном водном растворе KCl. Измеряют ЭДС цепи



Затем достают из эксикатора второй малый ключ, промывают его водой, высушивают и соединяют электрод сравнения с сосудом, содержащим M_1 и M_1SO_4 , также измеряют ЭДС.

Рассчитав потенциал хлоридсеребряного электрода при температуре эксперимента:

$$E_{xc} = 0,23655 - 4,8564 \cdot 10^{-4}t - 3,4205 \cdot 10^{-6}t^2 \text{ (В)},$$

по формулам (1.41) и (1.42) вычисляют экспериментальные значения потенциалов соответственно положительного и отрицательного электродов в 0,1 m растворах:

$$E_{M_2} = E + E_{xc}, \quad (1.41)$$

$$E_{M_1} = E_{xc} - E. \quad (1.42)$$

Выливают 0,1 m раствор из второго электродного сосуда в исходную ёмкость, вместо него наливают 0,5 m M_2SO_4 (см. таблицу 1.3) и измеряют ЭДС цепи



а затем и ЭДС цепи



По формуле (1.41) находят экспериментальный потенциал электрода M_2 в 0,5 m M_2SO_4 .

Аналогично вышеописанному измеряют ЭДС для других сочетаний электролитов, приведённых в таблице 1.3 (в серии экспериментов с 0,5 m M_1SO_4 при замене растворов M_2SO_4 на менее концентрированные необходимо промывать электродный сосуд дистиллированной водой), и находят экспериментальные значения потенциалов двух электродов в 0,1, 0,5 и 1,0 m растворах их солей.

Принимая во внимание, что $a_m = \gamma c_m$ (γ – коэффициент активности), и используя таблицы 3 и 4 Приложения 1.2, вычисляют теоретические значения потенциалов и ЭДС с помощью уравнения Нернста, сравнивают их со значениями, полученными экспериментально.

Результаты исследований и расчётов вносят в таблицу 1.4.

Таблица 1.4. Влияние концентраций растворов (указать конкретные сернокислые соли) на ЭДС гальванического элемента и потенциалы его электродов.

№ опыта	Схема цепи	$E_{\text{эксп.}}$	$E_{\text{выч.}}$	$E_{\text{М}}^{\text{эксп.}}$	$E_{\text{М}}^{\text{выч.}}$	% ошибки

Работа 2. Определение рН раствора

Водородный показатель, рН, представляет собой десятичный логарифм активности ионов водорода (в разбавленных растворах кислот находятся в виде H_3O_4^+ и / или H_5O_2^+), взятый с обратным знаком:

$$\text{pH} = - \lg a_{\text{H}^+}.$$

Оценку рН раствора проводят, как правило, наиболее удобным и точным электрометрическим методом, определяя ЭДС цепи, состоящей из электрода сравнения и индикаторного электрода, потенциал которого зависит от активности ионов водорода и описывается уравнением

$$E_{\text{э}} = E_{\text{э}}^0 + \frac{2,303RT}{F} \lg a_{\text{H}^+},$$

в котором $E_{\text{э}}^0$, зависит как от характера электродной реакции, обеспечивающей обратимость индикаторного электрода по иону H^+ , так и от электрода сравнения.

В качестве индикаторного электрода иногда используют водородный или хингидронный электроды (очень редко сурьмяный), но чаще всего применяют более удобный в работе стеклянный электрод.

Водородный электрод, относящийся к газовым окислительно-восстановительным электродам, представляет собой пластинку из платинированной платины (гладкой платины, на поверхность которой электроосаждением нанесён высокодисперсный порошок платины - Pt/Pt), примерно на 2/3 погружённую в раствор, содержащий ионы H^+ и насыщенный газообразным водородом. Молекулы водорода

хемсорбируются на поверхности металла с образованием атомарного водорода, который непосредственно и участвует в потенциалоопределяющей электродной реакции:



Потенциал водородного электрода – это ЭДС цепи



$$E_{\text{вэ}} = E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{2,303RT}{F} \lg \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}}. \quad (1.43)$$

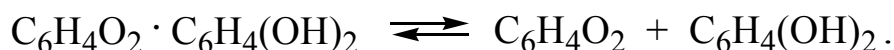
Поскольку стандартный потенциал водородного электрода равен 0 В, а эксперименты проводят при атмосферном давлении, уравнение (1.43) можно переписать в виде

$$E_{\text{вэ}} = \frac{2,303RT}{F} \lg a_{\text{H}^+} = - \frac{2,303RT}{F} \text{pH}.$$

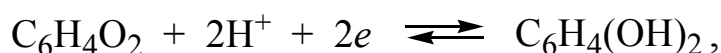
Водородный электрод пригоден для определения единиц рН в интервале от 0 до 14, но для практической работы он не удобен из-за относительно сложной конструкции, необходимости использования очень чистого водорода, довольно быстрого отравления платины различными примесями (хемсорбция), а также невозможности измерения рН в присутствии сильных окислителей (в частности, кислорода) и восстановителей.

Хингидронный электрод, как и водородный, относится к группе окислительно-восстановительных электродов. Он состоит из гладкого платинового электрода, погружённого в исследуемый раствор, насыщенный хингидроном (хг) – молекулярным соединением хинона (х) и гидрохинона (гх).

В водных средах хингидрон частично распадается на хинон и гидрохинон:



Потенциалоопределяющей является реакция



в соответствии с которой потенциал хингидронного электрода выражается уравнением

$$E_{\text{х/ГХ}} = E_{\text{х/ГХ}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{х}} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{ГХ}}}. \quad (1.44)$$

Поскольку степень диссоциации гидрохинона в кислых и нейтральных растворах ничтожно мала ($K_{\text{ГХ}} = 4,5 \cdot 10^{-11}$), то активности хинона и гидрохинона можно приравнять друг к другу и уравнение (1.44) представить в виде

$$E_{\text{хГ}} = E_{\text{хГ}}^0 + \frac{2,303RT}{F} \lg a_{\text{H}^+}. \quad (1.45)$$

Нормальный электродный потенциал хингидронного электрода, зависящий от температуры, можно рассчитать по формуле

$$E_{\text{хГ}}^0 = 0,6992 + 7,4 \cdot 10^{-4} (t - 25), \text{ В}. \quad (1.46)$$

Уравнение (1.45) справедливо в интервале рН 1 - 8. При рН > 8 активность гидрохинона падает вследствие диссоциации, и отношение $a_{\text{х}}/a_{\text{ГХ}}$ становится больше 1. В сильнощелочных растворах, кроме того, хинон разлагается. Ошибки при использовании хингидронного электрода возникают также в присутствии сильных окислителей и восстановителей (CrO_3 , MnO_4^- , Sn^{2+} , NH_3 и др.), которые взаимодействуют либо с гидрохиноном, либо с хиноном.

Хингидронный электрод можно применять во всех средах, где используют водородный электрод, и, кроме того, в растворах солей металлов, более благородных, чем водород, в средах, содержащих арсениды, сульфиды, алкалоиды, ненасыщенные кислоты и т. п.

Стеклянный электрод – наиболее надёжный и точный (до 0,01 единицы рН) индикаторный электрод. Он состоит из припаянного к стеклянной трубке тонкостенного стеклянного шарика (стеклянной мембраны), в котором находится хлоридсеребряный электрод в водном растворе 0,1 М НСl (реже 0,1 М КСl). При использовании стеклянного электрода нет необходимости во введении в исследуемый раствор дополнительно какого-либо вещества, измерения рН могут проводиться в присутствии как окислителей, так и восстановителей.

По принципу действия стеклянный электрод относится к мембранным электродам. Разность потенциалов, возникающая с двух сторон мембраны, изготовленной из специального стекла, является функцией отношения активностей ионов водорода в растворах по одну (a_1) и другую (a_2) стороны мембраны:

$$E_{\text{ст.э}} = E_{\text{ас}}^0 + \frac{2,303RT}{F} \lg \frac{a_2}{a_1},$$

где $E_{\text{ас}}^0$ – потенциал асимметрии. Так как в стеклянном электроде активность ионов водорода с внутренней стороны мембраны является постоянной, то

$$E_{\text{ст.э}} = E_{\text{ст.э}}^0 + \frac{2,303RT}{F} \lg a,$$

здесь a – активность H^+ со стороны мембраны, контактирующей с исследуемым раствором; $E_{\text{ст.э}}^0$ – стандартный потенциал для данного стеклянного электрода.

Следует отметить, что из-за микротоков утечки заряда коэффициент наклона прямой $E_{\text{ст.э}} - \text{pH}$ может быть несколько меньше теоретического значения $2,303RT/F$, поэтому, как правило, стеклянный электрод калибруют по растворам с известными значениями pH.

Использование сортов стёкол специального состава, не содержащих ионы натрия или калия (например, 65 % SiO_2 , 28 % LiO_2 , 4 % La_2O_3 и 3 % Cs_2O), обеспечивает прямолинейность графика $E_{\text{ст.э}} - \text{pH}$ в интервале pH 0 - 14.

Ход работы.

а) Определение pH раствора с помощью стеклянного электрода.

Измерение pH посредством pH-метра Анион 7000 (рис. 1.10).

Подключают прибор к сети переменного тока с помощью адаптера и нажимают кнопку «вкл / выкл». После появления на дисплее записи с требованием обновления градуировки нажимают кнопку «отмена», на экране высветятся значения pH и температуры раствора, в котором находятся электроды pH-метра. Прогревают прибор в течение 5 минут.

Поднимают кронштейн лабораторного штатива ШЛ-96, на котором закреплены датчик температуры (ДТ), стеклянный и хлоридсеребряный электроды. С помощью стеклянного стаканчика тщательно промывают дистиллированной водой электроды и ДТ; при погружении электродов в чистую дистиллированную воду значение pH должно быть близким к 6. После промывки электроды и датчик аккуратно сушат фильтровальной бумагой.

Наливают исследуемый раствор в чистый стаканчик. Опустив кронштейн, погружают в раствор ДТ и электроды таким образом, чтобы шарик стеклянного электрода полностью находился в жидкости,

но не касался дна стаканчика, а уровень водного раствора KCl в хлоридсеребряном электроде был немного выше уровня исследуемого раствора. Считывают с дисплея значения pH и температуры.



Рис. 1.10. Лицевая панель pH-метра Анион 7000.

Часть налитого в стаканчик раствора в дальнейшем используют для измерения pH с помощью хингидронного электрода, оставшийся раствор выливают в исходную ёмкость. Промытые электроды и датчик оставляют в стаканчике с дистиллированной водой.

Измерение pH посредством pH-метра pH-150МИ. С помощью вилки подключают pH-метр к сети переменного тока, нажимают кнопку « Φ », при этом должен засветиться экран дисплея. Прогревают pH-метр в течение 5 минут. Датчик температуры, стеклянный и хлоридсеребряный электроды после промывки водой и сушки фильтровальной бумагой погружают в исследуемый раствор и с дисплея считывают значения pH и температуры.

б) Определение pH раствора с помощью хингидронного электрода.

Включают мультиметр Keithley 2000 / E.

Стеклянный электродный сосуд тщательно промывают водой и, стряхнув остатки воды, ополаскивают небольшим количеством

раствора, использованного при определении рН посредством стеклянного электрода. Переливают раствор из стаканчика в сосуд, затем вносят в него хингидрон либо на кончике шпателя в виде порошка (хингидрон плохо растворим в воде, поэтому необходимо перемешивание раствора до насыщения, до появления слабо-жёлтого цвета, часть хингидрона при этом остаётся в твёрдом состоянии), либо в виде нескольких капель спиртового раствора. После появления цвета опускают в раствор промытый хромовой смесью и водой электрод из гладкой платины.

Вынимают из эксикатора с насыщенным водным раствором KCl большой П-образный электролитический ключ, ополаскивают его водой и, просушив фильтровальной бумагой, соединяют им через боковые колена электродный сосуд с хингидронным электродом и сосуд, в котором находится хлоридсеребряный электрод в насыщенном водном растворе KCl.

Измеряют ЭДС цепи



выливают использованный раствор в раковину и проводят расчёт величины его рН.

В рассматриваемой цепи хингидронный электрод является положительным, следовательно, в соответствии с уравнением (1.45)

$$E = E_{\text{хг}} - E_{\text{хс}} = E_{\text{хг}}^0 - \frac{2,303RT}{F} \text{pH} - E_{\text{хс}},$$

и значение рН рассчитывают по формуле

$$\text{pH} = \frac{E_{\text{хг}}^0 - E - E_{\text{хс}}}{2,303RT/F}.$$

Аналогичные исследования проводят для всех растворов, указанных преподавателем. Данные представляют в виде таблицы 1.5.

Таблица 1.5. Результаты измерений рН растворов с помощью стеклянного и хингидронного электродов.

№ раствора	рН	
	Стеклянный электрод	Хингидронный электрод

Работа 3. Потенциометрическое титрование

Концентрация компонента раствора как заряженного, так и незаряженного может быть определена потенциометрически (ср. с кондуктометрическим титрованием), если подобрать индикаторный электрод, потенциал которого определяется реакцией, включающей данный компонент. Проводя потенциометрическое титрование анализируемого компонента, точку эквивалентности определяют по резкому изменению потенциала электрода вблизи этой точки.

Если использовать электрод, потенциал которого зависит от pH раствора, можно провести кислотно-основное титрование, если инертный электрод – титрование обратимой окислительно-восстановительной системы. Применяя электрод, обратимый по компоненту (чаще иону), который в процессе титрования образует осадок или комплекс, можно выполнить потенциометрическое титрование по методу осаждения или комплексообразования.

Зависимость потенциала индикаторного электрода, измеренного относительно электрода сравнения, от объёма прибавляемого титранта представляет собой интегральную кривую титрования. Дифференциальную кривую, позволяющую более точно определить точку эквивалентности при уменьшении порций добавляемого титранта вблизи этой точки, получают построением зависимости модуля отношения изменения потенциала электрода к объёму порции титранта от его объёма: $|\Delta E_3 / \Delta V| - V$.

При титровании кислоты сильной щёлочью, чему и посвящена настоящая работа, величина скачка потенциала на интегральной кривой вблизи точки эквивалентности зависит от pK_a кислоты. Чем сильнее кислота, тем более выражено изменение потенциала при той же концентрации кислоты. Если $pK_a > 8$ точка нейтрализации становится практически не определимой. При титровании раствора, содержащего 2 кислоты (или одну двухосновную кислоту), два скачка потенциала проявляются отчётливо, если разность значений pK_a кислот составляет не менее 4 единиц.

Как и в кондуктометрическом титровании, точность оценки точки эквивалентности в потенциометрическом титровании зависит от концентраций титруемого и титрующего растворов, а также от изменения объёма смеси в ходе эксперимента.

Ход работы.

Включают мультиметр Keithley 2000 / E.

В бюретку, закреплённую на вертикальной штанге магнитной мешалки RH basic 2 IKAMAG, наливают водный раствор 0,1 н NaOH. Ослабив муфту, смещают лапку с платиновым электродом вверх по штанге, снимают с мешалки стакан и извлекают из него перемешивающий стержень (ПС) в полиэтиленовой (фторопластовой) оболочке. Тщательно ополоснув, а затем, заполнив стакан дистиллированной водой, промывают в ней платиновый электрод.

В чистый стакан помещают промытый дистиллированной водой ПС, из бюретки, закреплённой в одной из двух лапок лабораторного штатива ЛТ-ДБ, наливают 10 мл раствора соляной кислоты. Разбавив раствор HCl водой примерно в 30 раз (~ до 2/3 объёма стакана), устанавливают стакан на магнитной мешалке. Опускают в раствор платиновый и закреплённый в лапке промытый хлоридсеребряный электроды таким образом, чтобы при вращении ПС их не касался. Добавляют в раствор хингидрон либо в виде небольшого количества порошка, либо в виде нескольких капель спиртового раствора (см. работу 2). Включают магнитную мешалку и ручкой, расположенной в центре лицевой панели прибора, задают необходимую скорость вращения ПС. Учитывая, что в кислой среде редокс-потенциал хингидронного электрода положительнее потенциала хлоридсеребряного электрода, через 2 - 3 мин измеряют ЭДС электрохимической цепи



Далее к раствору приливают 1 мл щёлочи и определяют новое установившееся значение $E_{\text{хг}}$. Аналогичные операции проводят вплоть до введения 8 мл NaOH. В интервале от 8 до 12 мл щёлочь между измерениями добавляют по 0,2 - 0,3 мл, а в интервале от 12 до 15 мл – по 1 мл.

По окончании титрования раствора HCl стакан и электроды промывают водой. Из бюретки, закреплённой во второй лапке штатива ЛТ-ДБ, наливают в стакан 10 мл раствора CH₃COOH, разбавляют водой и титруют его подобно раствору HCl.

После титрования уксусной кислоты проводят титрование контрольного раствора, содержащего соляную и уксусную кислоты. Методика эксперимента аналогична описанной выше, отличия состоят

лишь в том, что 10 мл раствора наливают в стакан с ПС с помощью пипетки и в ходе всего процесса титрования в интервале от 0 до 15 мл раствор щёлочи между измерениями $E_{\text{хг}}$ добавляют по 0,2 - 0,3 мл.

Данные, полученные при титровании трёх растворов, представляют в виде таблиц типа 1.6 и графиков в координатах $E_{\text{хг}}$ – V_{NaOH} и $|\Delta E_{\text{хг}} / \Delta V_{\text{NaOH}}| - V_{\text{NaOH}}$.

Таблица 1.6. Результаты титрования 10 мл раствора
(указать природу кислоты или номер титруемого раствора)
0,1 н NaOH.

V_{NaOH} , мл	$E_{\text{хг}}$, В	$ \Delta E_{\text{хг}} / \Delta V_{\text{NaOH}} $, В/мл

По графикам определяют эквивалентные точки и по уравнению

$$V_{\text{NaOH}} c_{\text{NaOH}} = V_{\text{к}} c_{\text{к}},$$

где $V_{\text{к}}$ и $c_{\text{к}}$ – соответственно объём и концентрация кислоты, рассчитывают содержание HCl и CH₃COOH в индивидуальных и контрольном растворах.

2. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Ознакомьтесь со следующими теоретическими вопросами: Скорость химической реакции (средняя, истинная). Графический способ определения средней и истинной скорости реакции. Закон действия масс (основной постулат химической кинетики). Молекулярность реакции. Порядок реакции. Методы определения порядка реакции: метод «проб и ошибок» или «метод подбора уравнений» (аналитический и графический варианты), метод Раковского (по периоду полупревращения), дифференциальный метод Вант-Гоффа. Константа скорости реакции, ее размерность. Вывод кинетических уравнений для необратимых реакций нулевого, первого и второго порядков. Влияние температуры на скорость химической реакции (правило Вант-Гоффа, уравнение Аррениуса). Аналитический и графический способы определения энергии активации. Влияние катализаторов на скорость химической реакции.

2.1. Классификация реакций

В химической кинетике реакции разделяются по следующим признакам:

- по числу частиц, участвующих в элементарном акте реакции (*молекулярность*);
- по числу фаз, участвующих в реакции. Реакции, протекающие на поверхности или у поверхности раздела фаз, называют *гетерогенными*. Реакции, протекающие в одной фазе – *гомогенными*;
- по применимости катализаторов: *каталитические, автокаталитические, ферментативные и некаталитические*;
- по степени сложности (по механизму протекания): *обратимые, необратимые, параллельные, последовательные, цепные*.

2.2. Скорость химических реакций

Скорость химической реакции определяется изменением количества вещества в единицу времени в единице объема. Она может быть средней:

$$\varpi = \pm \frac{(n_2 - n_1)}{V \cdot (t_2 - t_1)} = \pm \frac{\Delta n}{V \cdot \Delta t} \quad (2.1)$$

или мгновенной при $\Delta t \rightarrow 0$

$$\omega = \pm \frac{dn}{V \cdot dt}, \quad (2.2)$$

где n_1, n_2 - число молей вещества в объеме V в моменты времени t_1 и t_2 , соответственно.

При условии постоянства объема выражения (2.1) и (2.2) упрощаются:

$$\varpi = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (2.3)$$

$$\omega = \pm \frac{dC}{dt} \quad (2.4)$$

и скорость определяется изменением концентрации реагирующего вещества в единицу времени.

Скорость реакции всегда положительна. Однако при протекании реакции во времени концентрации исходных веществ уменьшаются, а продуктов реакции возрастают (рис. 2.1а). В результате соотношение $\Delta C / \Delta t$ и производная dC / dt могут быть положительными или отрицательными в зависимости от того, изучают скорость реакции по изменению концентрации одного из продуктов реакции (знак "+") или одного из исходных веществ (знак "-").

Графический способ определения скорости реакции ϖ или ω показан на рис. 2.1b. Сама зависимость концентрации от времени называется *кинетической кривой*.

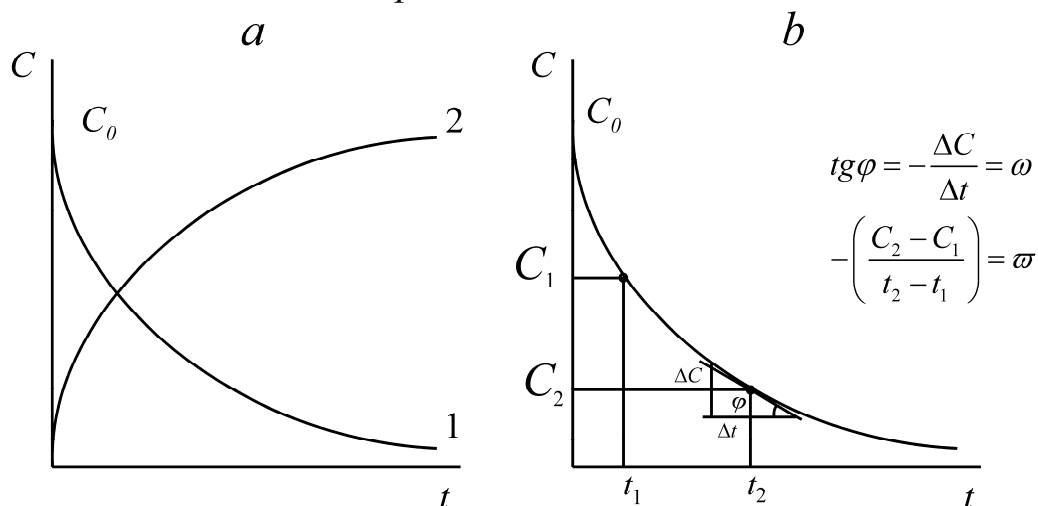


Рис. 2.1. Кинетические кривые: *a* - изменение концентрации одного из исходных веществ (1) и одного из продуктов (2) реакции во времени; *b* - нахождение скорости реакции ϖ и ω по изменению концентрации одного из исходных веществ во времени.

Скорость реакции как производная от концентрации по времени может быть выражена для любого вещества, участвующего в реакции. Например, для реакции, протекающей по уравнению:



где a , b , c и d - стехиометрические коэффициенты, скорость реакции может быть представлена несколькими выражениями:

$$\omega = -\frac{1}{a} \cdot \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{c} \cdot \frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{d} \cdot \frac{dC_D}{dt} \quad (2.6)$$

В реакции (2.5) исходные вещества расходуются, а продукты реакции образуются в эквивалентных количествах (соответственно стехиометрическим коэффициентам), поэтому при определении скорости реакции нет необходимости следить за изменением концентрации всех взаимодействующих веществ. Достаточно знать изменение концентрации во времени одного из веществ, участвующих в реакции согласно уравнению (2.6).

Основным законом химической кинетики является постулат, выражающий зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ: скорость реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторые степени (*закон действия масс*). Так, для реакции (2.5) скорость может быть записана:

$$\omega = -\frac{dC}{dt} = k \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \quad (2.7)$$

где dC/dt - производная концентрации по времени для веществ A или B , а C_A и C_B - концентрации A и B в момент времени t , соответственно. Уравнение, связывающее скорость реакции с концентрациями реагирующих веществ, называется *кинетическим уравнением*.

Коэффициент пропорциональности k в уравнении (2.7) называется *константой скорости реакции*. Она равна скорости реакции при единичных концентрациях реагирующих веществ, поэтому ее называют также *удельной скоростью реакции*. Такой физический смысл константы скорости указывает на то, что величина ее должна зависеть от всех факторов, которые влияют на скорость реакции, за исключением концентрации реагирующего вещества. Числовое значение константы зависит также от выбора единиц измерения

времени и концентрации. Размерность определяется тем кинетическим уравнением, по которому производится ее расчет, т.е. зависит от порядка реакции.

Зная константу скорости и порядок реакции, по уравнению (2.7) можно определить скорость реакции при любых концентрациях реагирующих веществ.

Показатели степени α и β при концентрациях в кинетическом уравнении (2.7) называются *порядком реакции* по веществу A и B , соответственно (или частными порядками). Сумма частных порядков $\alpha + \beta = m$ называется полным или суммарным порядком реакции.

Большинство химических реакций состоит из нескольких стадий, называемых *элементарными реакциями*. Под элементарной реакцией обычно понимают единичный акт образования или разрыва химической связи, протекающий через образование переходного комплекса. Число частиц, участвующих в элементарной реакции, называют *молекулярностью* реакции. Элементарные реакции бывают только трех типов: *мономолекулярные* ($A \rightarrow B$), *бимолекулярные* ($A + B \rightarrow D$) и *тримолекулярные* ($2A + B \rightarrow D$). Для элементарных реакций общий порядок равен молекулярности, а порядки по веществам равны коэффициентам в уравнении реакции.

Частные порядки α или β уравнения (2.7) могут быть равны 0, 1, 2 или 3 и тогда говорят о нулевом, первом, втором или третьем порядке по данному веществу, соответственно. В общем случае порядок реакции m может быть любой величиной (0, отрицательной, положительной, целочисленной, дробной).

2.2.1. Реакции нулевого порядка

К ним относятся реакции, скорость которых не зависит от концентрации реагирующего вещества. Это встречается, главным образом, среди гетерогенных реакций, протекающих на поверхности или, если концентрация реагирующего вещества поддерживается постоянной. Каталитические реакции также могут иметь нулевой порядок по веществу.

Для реакции нулевого порядка скорость может быть записана уравнением:

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C^0 \text{ или } -\frac{dC}{dt} = k$$

Разделив переменные, после интегрирования получим:

$$\int -dC = \int k \cdot dt \quad -C = k \cdot t + const$$

при $t=0$, $C = C_0$ и $const = -C_0$

при $t > 0$, $C = C_t$

тогда $C_0 - C_t = k \cdot t$ или $k = \frac{C_0 - C_t}{t}$ (2.8)

Из последнего уравнения может быть определена размерность k . Если концентрация C выражена в *моль/л*, а время в *секундах*, то константа скорости k будет иметь размерность *моль·л⁻¹·с⁻¹*.

Уравнение (2.8) можно записать как

$$t = \frac{C_0}{k} - \frac{C_t}{k}$$

т.е. график в координатах $C_t - t$ будет линейным, а тангенс угла наклона будет зависеть от k (рис. 2.2).

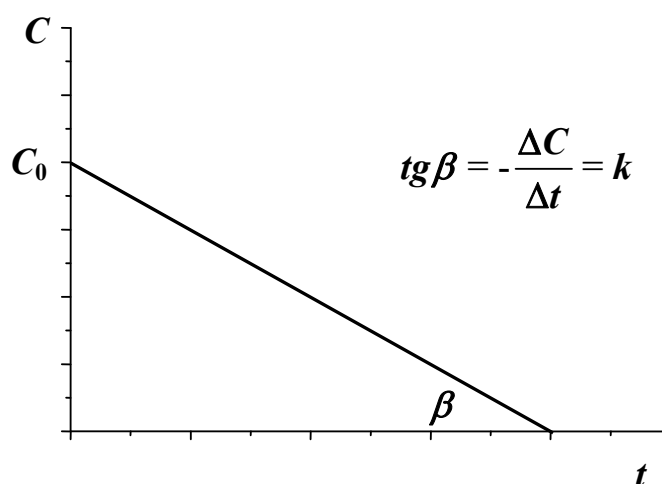


Рис. 2.2. График зависимости концентрации реагента от времени для реакции нулевого порядка.

Наряду с константой скорости для характеристики химической реакции вводят понятие периода полураспада (полупревращения) $t_{1/2}$, равного промежутку времени, в течение которого прореагирует половина исходного количества вещества. Принимая $C_t = 0,5 \cdot C_0$ из уравнения (2.8) получим:

$$t_{1/2} = 0,5 \cdot C_0 / k \quad (2.9)$$

т.е. для реакций нулевого порядка время полупревращения прямо пропорционально исходной концентрации.

2.2.2. Реакции первого порядка

К ним относятся реакции изомеризации, термического разложения веществ, радиоактивного распада и многие бимолекулярные реакции при условии, что концентрация одного из реагирующих веществ остается постоянной. Для реакции типа $A \rightarrow P$ скорость выражается уравнением

$$\omega = k \cdot C \text{ или } -\frac{dC}{dt} = k \cdot C$$

Разделив переменные $-dC/C = kdt$, после интегрирования получим:

$$-\ln C = k \cdot t + \text{const}$$

При $t = 0$, $C = C_0$. Тогда $\text{const} = -\ln C_0$ и можно записать

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln(C_0/C_t) \quad (2.10)$$

Можно выразить концентрацию через убыль вещества за определенный промежуток времени: $C_0 = a$ – исходная концентрация вещества A ; x – убыль вещества за время t ; тогда концентрация вещества A к моменту времени t может быть записана как $(a - x)$ и уравнение (2.10) можно преобразовать к виду:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{a - x} \quad (2.11)$$

Запишем уравнение (2.10) в виде:

$$t = \frac{\ln C_0}{k} - \frac{\ln C_t}{k}$$

т.е. график в координатах $\ln C_t - t$ будет линейным; по тангенсу угла наклона этого графика можно оценить k (рис. 2.3).

Размерность константы скорости реакции согласно уравнению (2.10) время^{-1} , а время полупревращения:

$$t_{1/2} = \ln 2/k \quad (2.12)$$

Для реакции первого порядка $t_{1/2}$ не зависит от концентрации реагирующего вещества.

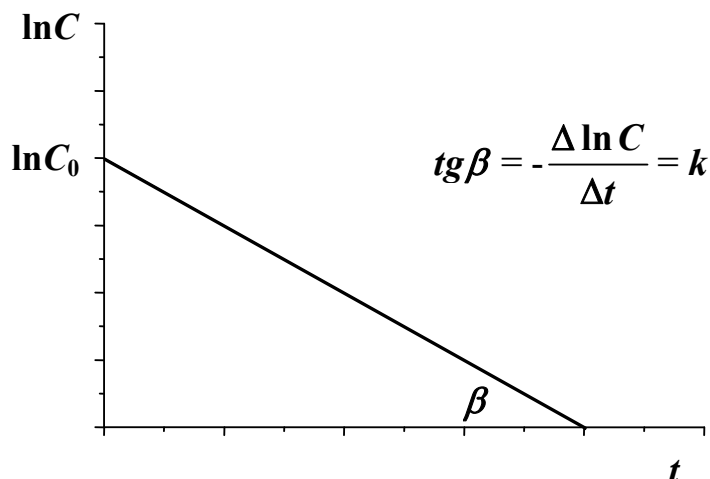


Рис. 2.3. График зависимости логарифма концентрации от времени для реакции первого порядка.

2.2.3. Реакции второго порядка

Примером может служить омыление сложного эфира щелочью. Скорости реакций типа $A + B \rightarrow \text{продукты}$ или $2A \rightarrow \text{продукты}$, при условии $C_{0,A} = C_{0,B} = C$ могут быть записаны:

$$\omega = k \cdot C^2 \text{ или } -dC/dt = k \cdot C^2$$

После разделения переменных и интегрирования получается уравнение:

$$1/C = k \cdot t + \text{const}$$

Значение *const* интегрирования получают при $t = 0$ и $C = C_0$. Тогда

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} \right) \quad (2.13)$$

Уравнение (2.13) преобразуем:

$$t = \frac{1}{kC_t} - \frac{1}{kC_0}$$

т.е. график в координатах $1/C_t - t$ будет линейным; по тангенсу угла наклона этого графика можно оценить k (рис. 2.4).

Размерность константы скорости будет *концентрация⁻¹·время⁻¹*, а период полупревращения:

$$t_{1/2} = \frac{1}{kC_0} \quad (2.14)$$

Для реакций второго порядка $t_{1/2}$ обратно пропорционально начальной концентрации вещества.

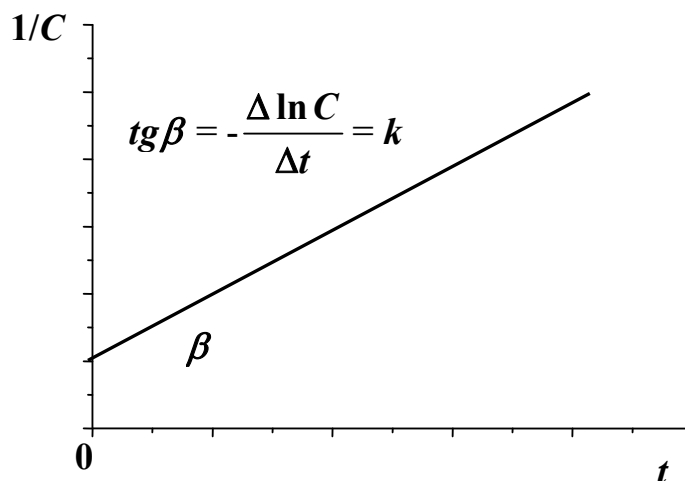


Рис. 2.4. График зависимости обратной концентрации от времени для реакции второго порядка.

2.2.4. Реакции третьего порядка

Они могут быть описаны схемой: $A+B+C \rightarrow \text{продукты}$ или $2A+B \rightarrow \text{продукты}$, $3A \rightarrow \text{продукты}$ и т.д.

При условии $C_{0,A}=C_{0,B}=C_{0,C}=C$ скорость реакции может быть записана: $\omega = kC^3$ или $-dC/dt = k \cdot C^3$. После разделения переменных и интегрирования получим:

$$\frac{1}{2 \cdot C^2} = k \cdot t + \text{const}$$

при $t = 0$ и $C = C_0$ $\text{const} = 1/2 \cdot C_0^2$ и тогда

$$k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{C_t^2} - \frac{1}{C_0^2} \right) \quad (2.15)$$

$k = [\text{концентрация}^{-2} \cdot \text{время}^{-1}]$, а время полупревращения

$$t_{1/2} = \frac{3}{k \cdot C_0^2 \cdot 2} \quad (2.16)$$

Т.е. для реакций третьего порядка $t_{1/2}$ обратно пропорционально квадрату начальной концентрации.

2.2.5. Реакций n-го порядка

$A+B+D+\dots \rightarrow \text{продукты реакции}$

при $C_{0,A}=C_{0,B}=\dots = C$ скорость реакций равна $-\frac{dC}{dt} = k \cdot C^n$.

После разделения переменных и интегрирования получается:

$$k = \frac{1}{t \cdot (n-1)} \left(\frac{1}{C_t^{(n-1)}} - \frac{1}{C_0^{(n-1)}} \right) \quad (2.17)$$

А время полупревращения:

$$t_{1/2} = \frac{(2^{(n-1)} - 1)}{k(n-1) \cdot C_0^{(n-1)}} \quad (2.18)$$

Уравнения (2.17) и (2.18) не выполняются для реакций первого порядка.

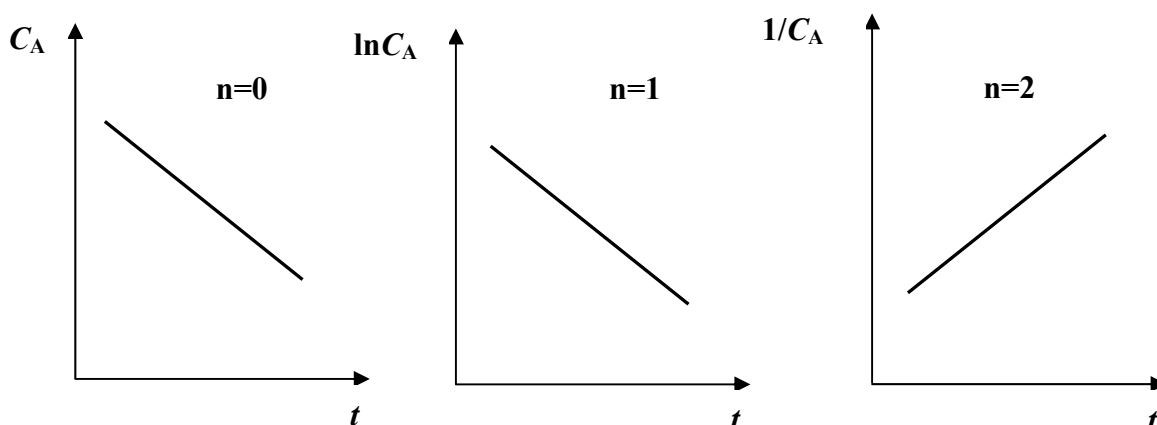
2.3. Методы определения порядка реакции

Для определения порядка реакции необходимо иметь данные об изменении концентрации реагирующих веществ во времени (т.е. иметь кинетическую кривую).

2.3.1. Метод «подбора уравнений» или метод «проб и ошибок»

Аналитический вариант. Полученные данные о зависимости концентрации реагента от времени подставляются в уравнение для расчета константы скорости реакции первого порядка. Если получающиеся константы не зависят от времени, то предположение верно. Если вычисленные константы зависят от времени, то аналогичный расчет последовательно повторяется с использованием кинетических уравнений для второго, третьего или иного порядка.

Графический вариант. Для экспериментально полученной зависимости концентрации реагента A от времени строим графики, соответствующие уравнениям разных порядков.



Выбираем график, на котором получена прямая линия. Таким образом, порядок определяется по типу графика.

2.3.2. Метод Раковского

В данном методе изучают зависимость $t_{1/2}$ от C_0 . Для реакций первого порядка (урав. 2.12) период полупревращения не зависит от начальной концентрации вещества.

Для реакции n -го порядка уравнение (2.18) может быть записано:

$$t_{1/2} = a/C_0^{(n-1)}, \quad (2.19)$$

где $a = \frac{2^{(n-1)} - 1}{k \cdot (n-1)}$ и после логарифмирования получим

$$\lg t_{1/2} = \lg a - (n-1) \cdot \lg C_0 \quad (2.20)$$

Зависимость $\lg t_{1/2}$ от $\lg C_0$ представляет прямую линию и может быть построена на основании кинетической кривой одного опыта, как показано на рисунке 2.5.

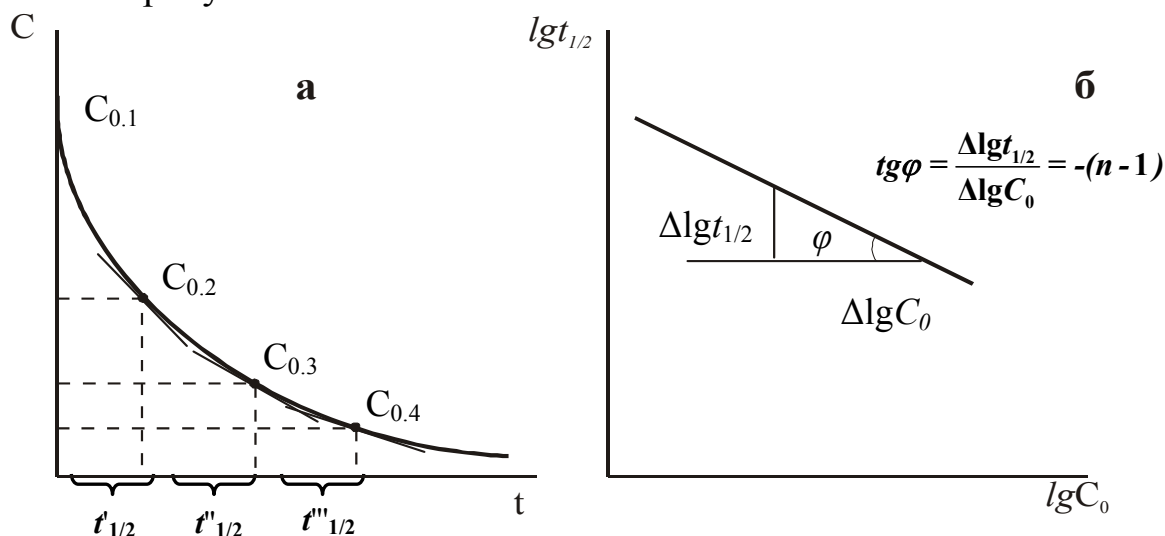


Рис. 2.5. Определение порядка реакции по периоду полупревращения: а - определение $t_{1/2,i}$ и $C_{0,i}$ по кинетической кривой, б - определение порядка реакции.

2.3.3. Дифференциальный метод Вант-Гоффа

Метод основан на использовании уравнения для скорости реакции в дифференциальной форме. Так графический вариант метода

Вант-Гоффа основан на использовании уравнения $\omega = k \cdot C^n$, после логарифмирования которого получают:

$$\lg \omega = \lg k + n \cdot \lg C \quad (2.21)$$

На графике в координатах $\lg \omega - \lg C$ полученная зависимость изображается прямой линией с тангенсом угла наклона к оси $\lg C$, соответствующим порядку реакции ($\operatorname{tg} \varphi = n$). Скорость ω определяется тангенсом угла наклона касательной к кривой $C = f(t)$ относительно оси времени как показано на рисунке 2.6.

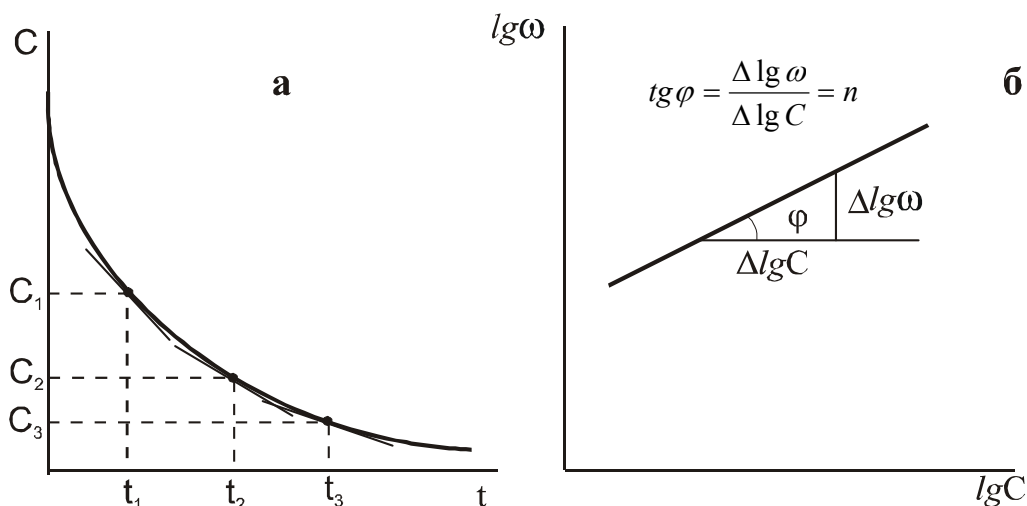


Рис. 2.6. Определение порядка реакции по методу Вант-Гоффа: а - определение скорости реакции в различные моменты времени, б - определение порядка реакции.

2.3.4. Метод изолирования Оствальда

Это метод используется если в реакции участвуют несколько веществ. Так для реакции $A+B+C \rightarrow \text{продукты}$ кинетическое уравнение может быть записано:

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \cdot C_C^\gamma$$

Сначала проводят реакцию с большим избытком веществ **B** и **C** (в 10-100 раз больше, чем концентрация **A**). Тогда уравнение может быть записано:

$$-\frac{dC}{dt} = k' \cdot C_A^\alpha$$

где $k' = k \cdot C_B^\beta \cdot C_C^\gamma$. При таких условиях определяют α одним из изложенных выше методов. Во втором опыте берут в избытке **A** и **C** и определяют β и т.д.

2.4. Зависимость скорости реакции от температуры

Для характеристики зависимости скорости реакций от температуры (T) иногда используется эмпирический параметр – температурный коэффициент реакции (γ), показывающий, во сколько раз меняется скорость реакции при повышении температуры на 10 градусов.

$$\gamma = \frac{\kappa_{T+10}}{\kappa_T}$$

Для большинства реакций значение температурного коэффициента лежит в интервале от двух до четырех. Однако известны реакции со сложным механизмом, для которых величина температурного коэффициента меньше единицы. Для количественной оценки влияния температуры на скорость реакции величина γ применяется достаточно редко, поскольку даже для одной реакции в широком температурном интервале она не остается постоянной.

Более точно зависимость скорости реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT) \text{ или } \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (2.22)$$

где k - константа скорости реакции, A - эмпирическая постоянная, называемая предэкспоненциальным множителем и численно равная константе скорости при $T \rightarrow \infty$, E_a - эмпирическая постоянная, имеющая размерность энергии (энергия активации), T - термодинамическая температура, R - универсальная газовая постоянная.

Предэкспоненциальный множитель и энергию активации можно вычислить аналитическим путем, если известны значения константы скорости при двух температурах. В этом случае из уравнения (2.22) получим

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

откуда

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{(T_2 - T_1)} \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (2.23)$$

Меньшую ошибку в значении E_a получают при построении графической зависимости $\ln k$ от $\frac{1}{T}$. В соответствии с уравнением (2.22) эта зависимость должна иметь линейный характер. Угловой коэффициент зависимости равен $-\frac{E_a}{R}$, а свободный член равен $\ln A$.

Согласно теории активных соударений, константа скорости может быть представлена уравнением:

$$k = P \cdot Z_0 \cdot \exp(-E/RT), \quad (2.24)$$

где Z_0 – общее число двойных соударений в 1 см³ в 1 секунду, P – стерический или вероятностный фактор, который учитывает геометрические конфигурации молекул в пространстве, E – минимальная энергия (в расчете на 1 моль), которой должны обладать реагирующие частицы, чтобы столкновение между ними привело к взаимодействию. Частицы, энергия которых больше или равна E , называются активными.

2.5. Влияние катализатора на скорость химической реакции.

Ферментативный катализ

Катализатором называют вещество, которое не расходуется в реакции, но меняет ее скорость. Изменение скорости реакции под воздействием катализатора называется явлением катализа. Если катализатор составляет одну фазу с реагирующим веществом, говорят о гомогенном катализе. В случае гетерогенного катализа реакция протекает на границе фаз между катализатором и реагирующими веществами. С термодинамической точки зрения функция катализатора заключается в снижении энергии активации процесса. Поэтому катализатор в равной мере увеличивает скорость прямой и обратной реакции, а на положение равновесия (величину константы равновесия) не влияет.

Иногда используют термины «положительный катализ» (скорость реакции увеличивается) и «отрицательный катализ» (скорость уменьшается). Однако вследствие существенного различия механизмов этих двух явлений в настоящее время ИЮПАК рекомендует вместо последнего термина использовать термин «ингибирование». Ряд веществ может усиливать каталитическую

активность (явление синергизма) либо, наоборот, уменьшает ее (каталитические яды). Ничтожно малые добавки катализатора могут вызвать значительные изменения скорости, причем действие катализатора примерно пропорционально его концентрации. Использование катализатора в ряде случаев позволяет повысить селективность суммарного процесса (специфичность катализа), особенно в ферментативных процессах, где каждый фермент катализирует строго одну реакцию, протекающую при комнатной температуре с высокой скоростью.

Ферменты – это биологические катализаторы белковой природы. Они имеют в своем составе один или несколько активных центров, где происходят каталитические превращения.

При изучении кинетики ферментативных процессов обычно измеряют начальные скорости реакций. Это достигается путем варьирования только концентрации субстрата, тогда как все остальные условия опыта поддерживаются постоянными (рис. 2.7). Преимущество такого подхода состоит в том, что при этом не возникают осложнения, связанные с подавлением активности фермента продуктами реакции.

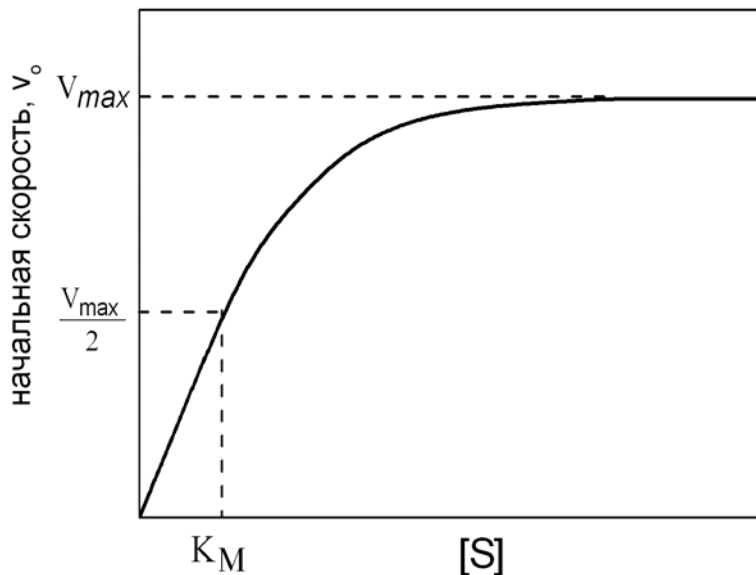


Рис. 2.7. График зависимости начальной скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата.

В 1913 году Михаэлисом и Ментен была предложена теория, объясняющая зависимость начальной скорости от концентрации субстрата. Они предложили следующую схему процесса



где E и S – фермент и субстрат; ES – фермент-субстратный комплекс; P – продукт реакции; k_1, k_{-1}, k_2 – константы скорости стадий ферментативной реакции. Начальная скорость образования продукта, v_o , дается уравнением

$$v_o = \frac{d[P]}{dt} = \frac{V_{max}[S]}{K_M + [S]} \quad (2.25)$$

V_{max} – это максимальная скорость. Она представляет собой максимально достижимую скорость. В данном случае весь фермент переходит в состав фермент-субстратного комплекса ES , концентрация которого достигает предельного значения $[E]_o$. Поэтому максимальная скорость равна произведению $k_2[E]_o$: K_M – это константа Михаэлиса, определяемая следующим образом:

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \quad (2.26)$$

K_M является мерой прочности комплекса ES : большим значениям K_M соответствует слабое связывание субстрата ферментом, малым значениям K_M – сильное связывание.

Выделяют два предельных случая уравнения Михаэлиса-Ментен. При низкой концентрации субстрата $K_M \gg [S]$ и скорость описывается уравнением первого порядка относительно $[S]$:

$$v_o \approx \frac{V_{max}}{K_M} [S] \quad (2.27)$$

При высокой концентрации субстрата $K_M \ll [S]$ и скорость имеет нулевой порядок относительно $[S]$. Как видно из рис. 2.8, скорость реакции в данном случае линейно зависит от концентрации биокатализатора.

$$v_o \approx V_{max} = k_2[E]_o \quad (2.28)$$

Из рис. 2.7 можно также получить K_M , поскольку при $v_o = \frac{V_{max}}{2}$ уравнение Михаэлиса-Ментен дает

$$\frac{V_{max}}{2} = \frac{V_{max}[S]}{K_M + [S]} \quad (2.29)$$

или $K_M = [S]$.

На практике график зависимости v_o от $[S]$ (рис. 2.7) не очень удобен для определения V_{max} , так как трудно находить значение V_{max} при очень высокой концентрации субстрата. Более точные результаты получают из графиков зависимости $1/v_o$ от $1/[S]$ (в координатах Лайнуивера-Берка). Из урав. 2.25 получим

$$\frac{1}{v_o} = \frac{K_M}{V_{max}[S]} + \frac{1}{V_{max}} \quad (2.30)$$



Рис. 2.8. График зависимости начальной скорости ферментативной реакции от концентрации фермента.

Как видно из рис. 2.9, из тангенса угла наклона прямой и точки ее пересечения с осью абсцисс можно определить K_M и V_{max} .

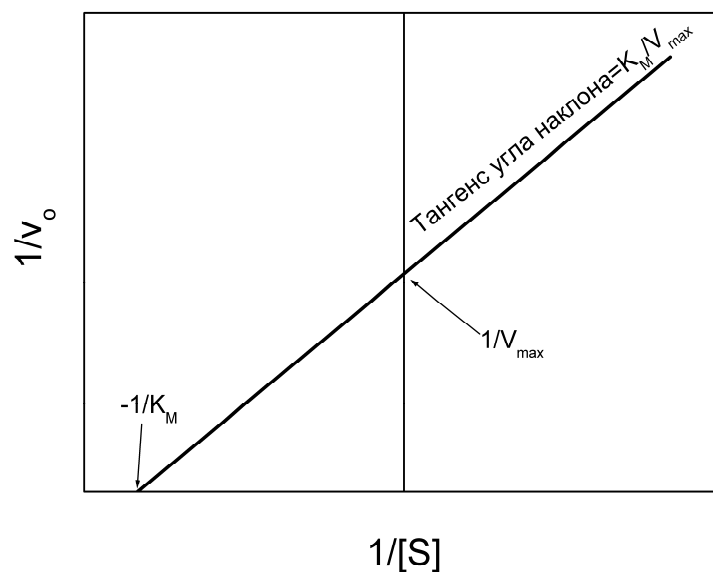


Рис. 2.9. Линеаризация уравнения Михаэлиса-Ментен в координатах Лайнуивера-Берка.

2.6. Измерение скорости реакции

В ходе химической реакции в системе непрерывно изменяются концентрации реагирующих веществ. Чтобы определить скорость реакции, необходимо знать точную зависимость концентрации одного из участвующих в реакции веществ от времени. Поэтому основной методической задачей кинетики является определение концентрации через определенные промежутки времени. Непрерывность изменения концентрации требует такой методики контроля, при которой в момент измерения концентрация не должна изменяться. Это достигается либо возможно быстрым измерением, либо торможением реакции во взятой пробе путем охлаждения или резкого уменьшения концентрации. Химический анализ взятой пробы дает возможность прямого определения концентрации реагирующих веществ. Однако метод отбора пробы (химический) обладает существенными недостатками: 1) само взятие часто является нежелательным вмешательством в наблюдаемый процесс, искажающим результат; 2) известную ошибку вносит несовершенство методов торможения реакции;

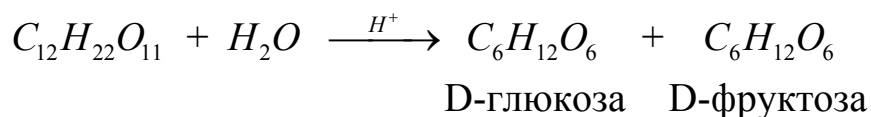
Более удобными являются физические методы. В этом случае измеряется какое-либо физическое свойство реакционной смеси, изменяющееся в ходе реакции. Сюда относятся методы, связанные с измерением изменения давления при газовых реакциях, дилатометрия - измерение изменений объема, различные оптические методы - поляриметрия, рефрактометрия, колориметрия, электрические - кондуктометрия, потенциометрия и полярография.

При использовании физических методов часто измерения можно выполнять в самом реакционном сосуде, так что отпадает необходимость отбора проб и связанные с этим ошибки. Однако физические методы, в отличие от химических, не дают непосредственно абсолютных значений концентрации. Поэтому для полного изучения реакции следует применять не один, а несколько методов.

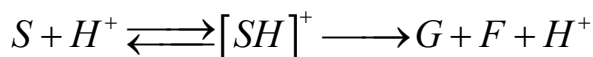
2.7. Экспериментальная часть

Работа 1. Изучение скорости инверсии тростникового сахара

Сахароза (S) гидролизуется с образованием D-глюкозы (G) и D-фруктозы (F)



Без катализаторов реакция практически не идет, но ускоряется при добавлении кислот (специфический катализ). Предложен следующий механизм катализа:



Равновесие на первой стадии устанавливается очень быстро, а распад комплекса $[SH]^+$ на продукты является лимитирующей стадией. Реакцию проводят в водных растворах с начальной концентрацией сахарозы $\approx 10\%$ (масс). Но из-за большой разницы молекулярных масс воды (18) и сахарозы (344) молярная концентрация сахарозы невелика. Изменением концентрации воды в ходе опыта можно пренебречь. Реакция имеет первый порядок, как по сахарозе, так и по воде. Скорость реакции в этом случае может быть записана: $w = k' \cdot C_S$, где $k' = k \cdot C_{H_2O}$. Тогда константа скорости псевдопервого порядка k' может быть вычислена по уравнению (2.12).

Реакция гидролиза сахара в водном растворе практически не идет. Ее катализируют ионами водорода, добавляя к раствору небольшое количество кислоты. При этом скорость реакции оказывается пропорциональной концентрации ионов водорода. Тростниковый сахар и продукты его разложения принадлежат к числу оптически активных веществ, т.е. веществ, способных изменять положение плоскости поляризации проходящего через них поляризованного света. Оптическая активность связана с наличием в молекуле сахарозы и продуктах ее гидролиза асимметричных атомов углерода.

При прохождении линейно поляризованного света через растворы этих веществ происходит вращение плоскости поляризации.

Для растворов оптическое вращение (угол вращения плоскости поляризации) α прямо пропорционально толщине слоя раствора d и концентрации активного вещества C :

$$\alpha = [\alpha] \cdot d \cdot C,$$

где $[\alpha]$ - удельное вращение (т.е. вращение при $d = 1$ дм и $C = 1$ г/мл). Величина $[\alpha]$ зависит от температуры, длины волны поляризованного

света и природы растворителя. При 20°C, длине волны $\lambda = 589.3$ нм (желтая линия D натриевого спектра) для водных растворов сахарозы $[\alpha]_D^{20} = 66.5^\circ$; для глюкозы $[\alpha]_D^{20} = 52.7^\circ$, для фруктозы $[\alpha]_D^{20} = -92^\circ$. Т.к. фруктоза вращает сильно влево, то при анализе угол вращения уменьшается вплоть до отрицательных значений. По этой причине реакцию часто называют инверсией - переворачивание, перестановка. Для смеси оптически активных веществ угол вращения равен алгебраической сумме углов вращения для каждого оптически активного вещества.

Если обозначить α_0 - угол вращения в момент начала реакции, α_t - угол вращения в момент времени t , α_∞ - угол вращения в момент окончания реакции, то уравнение (2.10) может быть записано следующим образом:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \quad (2.31)$$

Настоящая работа является примером использования физико-химического метода анализа – поляриметрии для изучения кинетики реакции. Измерение угла вращения плоскости поляризации света проводится с помощью поляриметра POLAX-2L. На рисунках 2.10-2.12 приведены названия и функции основных частей поляриметра.

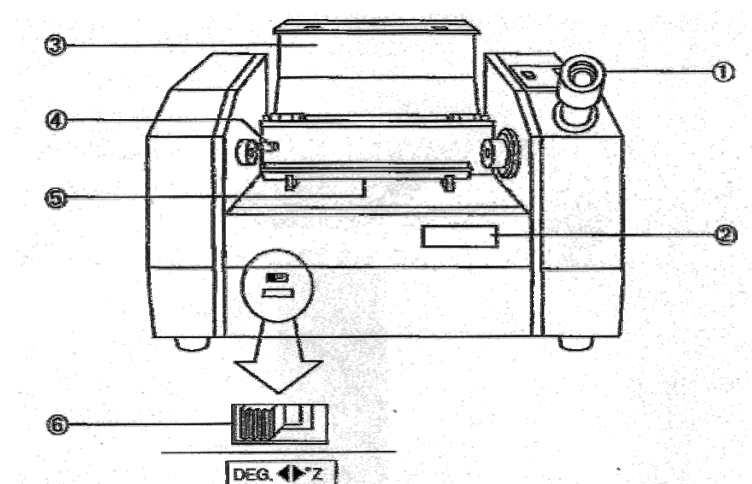


Рис. 2.10. Поляриметр POLAX-2L.

Перед выполнением работы ознакомиться с принципом работы поляриметра. Полутеневой поляриметр состоит из двух частей: поляризатора, поляризующего световой луч, и анализатора, определяющего величину угла вращения плоскости поляризации луча.

Поляризатор неподвижен, а анализатор может вращаться вокруг оптической оси прибора, причем, угол вращения фиксируется на индикаторной панели. Поляризатор состоит из двух призм, одна из них меньшая, прикрывает половину поля зрения, вследствие чего плоскости поляризации проходящих через призму лучей образуют некоторый угол, и поле зрения, которое видно в окуляр, разделено на две части, отличающиеся по яркости освещения. Вращая анализатор посредством нажатия кнопок 3 и 4 на панели управления (рис. 2.11) находят такое положение, при котором равномерно освещено все поле зрения – нулевое положение.

Названия и функции основных частей поляриметра (рис. 2.10):

1 - *Окуляр*. Служит для сравнения яркости прозрачных полукруглых световых полей. Если прозрачные полукруги не в фокусе, поверните верхнее кольцо окуляра, чтобы сфокусировать их.

2 - *Индикаторная панель*. Выводит значение измерения (угол вращения или значение в международной сахарной шкале) или температуру предметного столика при измерении.

3 - *Крышка камеры для проб*. Она защищает камеру от попадания нежелательного проходящего света. Обязательно закрывайте ее перед выполнением калибровки прибора или измерений.

4 - *Датчик температуры*. Измеряет температуру на предметном столике.

5 - *Предметный столик*. Для измерения пробы или установки прибора на нуль поместите трубку, содержащую жидкость, на него.

6 - *Переключатель индикации*. С его помощью можно переключать индикацию панели между двумя шкалами (DEG - угол вращения и $^{\circ}\text{Z}$ - международная сахарная шкала).

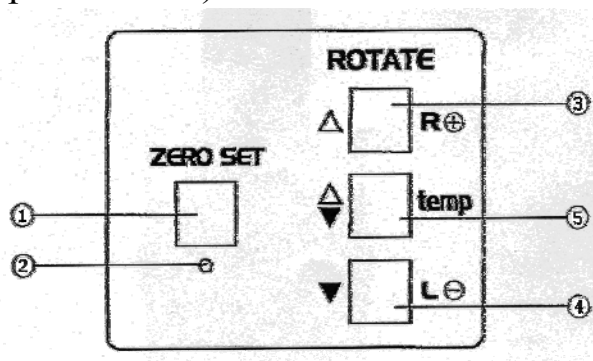


Рис. 2.11. Панель управления поляриметра.

Названия и функции кнопок:

1 - Кнопка ZERO SET обнуляет показания на индикаторной панели. **Не нажимайте на нее, за исключением тех случаев, когда вы устанавливаете прибор на ноль!**

2 - Лампа ZERO SET READY. Она горит в том случае, если прибор готов к установке на ноль.

3 - Кнопка ROTATE (R+) - правое вращение. При нажатии данной кнопки поле прозрачных полукругов, видимое через окуляр, медленно вращается против часовой стрелки, и значение на панели индикации возрастает.

4 - Кнопка ROTATE (R-) - левое вращение. При нажатии данной кнопки поле прозрачных полукругов медленно вращается по часовой стрелке, и значение на панели индикации уменьшается.

5 - Кнопка temp. При ее нажатии одновременно с любой из кнопок ROTATE вращение происходит быстрее, а значение на панели индикации также быстро возрастает или уменьшается. При нажатии и удерживании клавиши в течение 2-х секунд и более, на панели индикации выводится температура предметного столика.

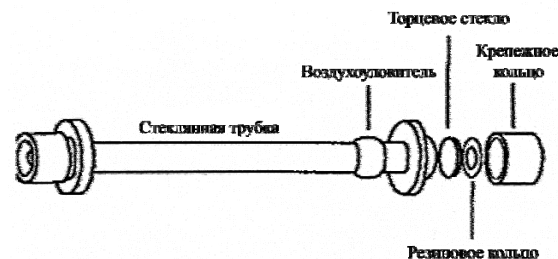


Рис. 2.12. Строение поляриметрической (обсервационной) трубки.

Наполнение поляриметрической трубки:

- Поверните одно из крепежных колец против часовой стрелки, чтобы снять их. Удалите резиновое кольцо и торцевое стекло.
- Держа поляриметрическую трубку вертикально, заполните ее пробой так, чтобы образовался круглый мениск. Осторожно надвиньте торцевое стекло сбоку на конец стеклянной трубки, срезая верхний слой жидкости. Если торцевое стекло плотно прилегает к стеклянной трубке, в ней не должно оставаться пузырьков воздуха.
- Поместите резиновое кольцо на торцевое стекло и затяните крепежное кольцо.
- Если в поляриметрической трубке остались пузырьки воздуха, соберите их в воздухоуловитель.

Если выключатель источника питания или любой другой выключатель на панели управления не используется 5 минут и более, то прозрачные полукруглые поля исчезают из поля зрения окуляра, т.к. источник света автоматически отключается в целях энергосбережения. Чтобы включить его снова, нажмите кнопку temp.

Методика установки на ноль (калибровка). Поместите поляриметрическую трубку, наполненную дистиллированной водой на середину предметного столика. Убедитесь, что горит лампа ZERO SET READY. Посмотрите в окуляр. При установке на ноль линия, разделяющая прозрачные полукруги, должна быть вертикальна. Если это так, а лампа ZERO SET READY не горит, то положение поля зрения неправильно (перевернуто). В этом случае нажмите и удерживайте одновременно кнопки temp и ROTATE (левую или правую) до тех пор, пока лампа не загорится. Затем уравняйте яркость левого и правого полукруглых прозрачных полей. Нажмите кнопку ZERO SET. На индикаторной панели должен высветиться «0.00».

Перед выполнением измерений убедитесь, что переключатель индикации находится в положении DEG (угол вращения). Поместите поляриметрическую трубку, наполненную пробой, на середину предметного столика. Посмотрите в окуляр. Яркость прозрачных полукруглых полей будет различаться. Для восстановления нулевого положения необходимо повернуть анализатор на определенный угол. Для этого удерживайте одновременно кнопки temp и ROTATE (R+ или R–), пока правое и левое поле не сравняются по яркости. Если разница в яркости мала, повторяйте кратковременное нажатие кнопок ROTATE (R+) или ROTATE (R–). На панели индикации высветится значение угла вращения.

Выполнение работы

Приготовить 20% раствор тростникового сахара. Для этого взвесить на весах 20 г сахара, поместить его в 100 мл мерную колбу, довести объем дистиллированной водой до метки. Если раствор мутный, то его необходимо отфильтровать. Затем с помощью пипетки или мерного цилиндра в колбе на 50 мл смешать раствора сахара и HCl в соотношении, заданном преподавателем. Время смешения отмечается как время начала реакции. Смесь тщательно перемешать, залить в поляриметрическую трубку и поместить в поляриметр.

Оставшееся количество реакционной смеси поместить в термостат (40-60°C) для определения α_∞ . Измерения угла вращения рекомендуется делать с интервалом в 3 мин. Всего необходимо сделать 12-15 замеров, при этом записать показание прибора и соответствующее ему время по часам.

После всех измерений следует определить угол вращения, соответствующий концу реакции. Для этого реакционную смесь, которая была в термостате, охладить до комнатной температуры, налить в трубку и произвести измерение α_∞ .

Построить график зависимости $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ от t .

Величину α_0 следует определить графическим путем, экстраполируя зависимость $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ от t на ось ординат. Пусть в момент времени $t = 0$ прямая отсекает на оси ординат отрезок, равный b . Тогда $b = \ln(\alpha_0 - \alpha_\infty)$. Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс, взятый с обратным знаком, равен константе скорости реакции k' . Вычислить значения константы скорости для разных моментов времени, используя уравнение 2.31.

Результаты опытов и расчетов оформить в виде таблицы, предваряя ее следующими данными:

Температура опыта	_____ °C
Концентрация сахарозы	_____ %
Катализатор, начальная концентрация	_____ моль/литр
Объем раствора катализатора	_____ мл
Концентрация катализатора	_____ моль/литр
Вращение конечное α_∞	_____
Логарифм разности конечного и начального значения угла вращения $\ln(\alpha_0 - \alpha_\infty)$	_____

Таблица. 2.1. Изменение угла вращения во времени и константа скорости реакции инверсии сахара.

№	$t, \text{мин}$	α_t	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$k, \text{мин}^{-1}$

$\bar{k} =$

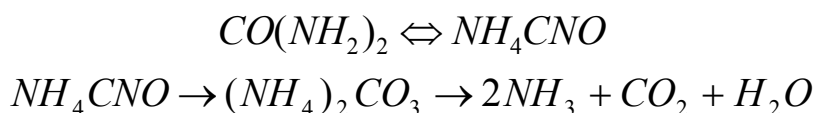
k (найденная графически) =

В выводах сравнить величины k , полученные графическим и аналитическим способами.

Работа 2. Изучение кинетики реакции разложения мочевины в водных растворах методом измерения электропроводности

В данной работе одним из электрохимических методов следует изучить кинетику реакции разложения мочевины в водных растворах, аналитически и графически определить среднюю константу скорости и энергию активации реакции.

Известно, что мочевина в водных растворах при температуре 50°C и выше разлагается. Первым этапом разложения является ее изомеризация – превращение в цианат аммония с последующим переходом из цианата в карбонат и далее – в аммиак и углекислоту:



Реакция превращения цианата в карбонат протекает практически необратимо и по мономолекулярному механизму. В результате образования карбоната электропроводность раствора со временем растет. Это позволяет измерять скорость реакции, поскольку приращение электропроводности можно считать пропорциональным концентрации конечного продукта.

Как уже указывалось, исследуемая реакция является реакцией первого порядка, поэтому расчет константы скорости реакции ведется по уравнению

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_0 - x}$$

где C_0 – начальная концентрация мочевины; x – концентрация мочевины, прореагировавшей к данному моменту времени; $(C_0 - x)$ – концентрация мочевины, не прореагировавшей к данному моменту времени; t – время от начала реакции.

Принимаем, что увеличение электропроводности во времени пропорционально количеству образовавшегося карбоната или количеству прореагировавшей мочевины. Обозначим: L_0 – электропроводность раствора в момент начала реакции; L_t – электропроводность в данный момент времени t ; L_∞ –

электропроводность, соответствующая последнему измерению, когда процесс разложения мочевины полностью закончен.

Тогда, $C_0 = \text{const}(L_\infty - L_0)$,

$$(C_0 - x) = \text{const}(L_\infty - L_0) - \text{const}(L_t - L_0).$$

Таким образом, расчеты можно проводить по уравнению

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{(L_\infty - L_0)}{(L_\infty - L_t)}$$

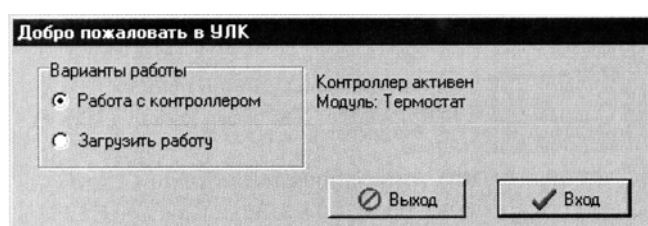
За величину L_0 принимают первое измеренное значение электропроводности.

Вычислив константу скорости реакции для каждого момента времени, определяют ее среднее значение и сравнивают с величиной k , полученной графическим путем по тангенсу угла наклона прямой к оси t на графике $\ln(L_\infty - L_t)$ от t .

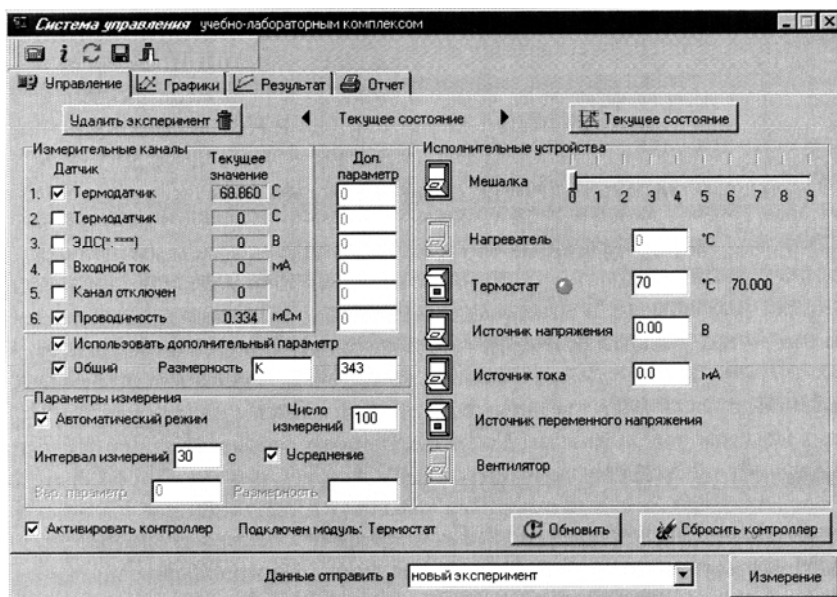
По двум константам скорости, при двух температурах, рассчитывают величину энергии активации для данной реакции по уравнению 2.23.

Выполнение работы

1. Наполнить термостат дистиллированной водой, и установить в него стаканчик с 100 мл дистиллированной воды и магнитной мешалкой (уровень воды в термостате должен быть чуть выше уровня рабочего раствора в стаканчике). Закрывать термостат крышкой.
2. Установить электроды для измерения электропроводности и термодатчик в соответствующие отверстия в крышке. Подсоединить электроды с помощью универсального кабеля к разъемам «I,R», а термодатчик к разъему «I». Оставшиеся отверстия в крышке закрыть пробками.
3. Включить контроллер, компьютер и запустить программу управления УЛК «Химия» - elsms2.exe.
4. В появившемся окне «Добро пожаловать в УЛК» необходимо выбрать вариант «Работа с контроллером» и нажать кнопку «Вход».



5. Для того чтобы в ходе работы проводить измерения температуры и электропроводности в окне «Управление» в группе элементов «Измерительные каналы» нужно поставить галочки напротив датчиков 1 и 6. При этом в столбце «Текущее значение» появятся текущие значения температуры (t , $^{\circ}\text{C}$) и электропроводности (L , мСм).



6. Далее необходимо установить следующие «Параметры измерения»: число измерений – 20, интервал измерений – 180 секунд, включить автоматический режим и усреднение.
7. Для быстрого термостатирования ячейки необходимо обеспечить в ней интенсивное перемешивание. Для этого в группе элементов «Исполнительные устройства» установить скорость перемешивания 3 и нажатием на кнопку включить мешалку.
8. Включить «Термостат» и установить требуемую температуру.
9. Так как в данном эксперименте измеряется электропроводность, то необходимо включить «Источник переменного напряжения».
10. Когда температура ячейки установится, нужно растворить навеску мочевины (1 г) и одновременно включить секундомер. Через 1 минуту отключить мешалку и нажать кнопку «Измерение». С этого момента начинается отсчет времени опыта.
11. В окне «Обмен данными с контроллером» будет отображаться кривая изменения измеряемого параметра. Для просмотра этой зависимости необходимо выбрать соответствующий канал.
12. Измерения заканчиваются путем нажатия кнопки «Стоп». После этого экспериментальные данные передаются в программу.

13. Чтобы сохранить данные нужно перейти в окно «*Результат*» и нажать на значок «Добавить график ». В специальном окне определяется соответствие между координатами графика и данными, полученными на измерительных каналах. Необходимо выбрать для оси X «*Время*», а для оси Y – «*Проводимость*» и нажать кнопку «*Принять*». Далее нажать на значок «Дискета», который расположен в правой части окна над таблицей с экспериментальными данными, и сохранить в соответствующую папку.
14. Чтобы довести реакцию до конца и определить значение L_{∞} , температуру в термостате необходимо поднять до 95°C и выдержать раствор в течение 1 часа. Затем охладить раствор до первоначальной температуры и определить L_{∞} .

Экспериментальные и расчетные данные оформить в виде таблицы, предваряя ее следующими данными:

Температура опыта _____ $^{\circ}\text{C}$
 Концентрация раствора мочевины _____ моль/литр

Таблица. 2.2. Измерение электропроводности во времени и расчет константы скорости разложения мочевины в водном растворе.

№	$t, \text{мин}$	L_t	$L_{\infty} - L_t$	$\ln(L_{\infty} - L_t)$	$k, \text{мин}^{-1}$

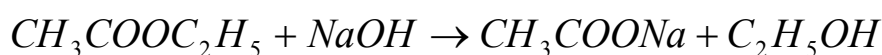
$\bar{k} =$

k (найденная графически) =

В выводах сравнить величины k , полученные графическим и аналитическим способами.

Работа 3. Изучение кинетики реакции омыления этилового эфира уксусной кислоты щелочью методом потенциометрии

Реакция омыления этилового эфира уксусной кислоты протекает по уравнению



Данная реакция практически необратима, протекает с заметной скоростью и является реакцией второго порядка. В общем случае выражение для скорости этой реакции можно записать

$$\omega = -\frac{dC_{\text{ш}}}{dt} = kC_{\text{ш}}C_{\text{эф}}$$

Для определения частного порядка реакции по гидроксид-иону и константы скорости применяется "метод избытка реагента". При избытке эфира уравнение для константы скорости будет иметь вид

$$\omega = -\frac{dC_{\text{ш}}}{dt} = k_1C_{\text{ш}},$$

где $k_1 = kC_{\text{эф}}$, и кинетика этой реакции будет подчиняться кинетике реакции первого порядка, а выражение для константы скорости будет

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{\text{ш}}^0}{C_{\text{ш}}} \quad (2.32)$$

В данной работе концентрация щелочи определяется методом потенциометрии. В качестве индикаторного используется стеклянный электрод. Потенциал стеклянного электрода зависит от активности ионов водорода:

$$E_{\text{ст}} = E_{\text{ст}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \quad (2.33)$$

Активность ионов водорода связана с активностью гидроксид-ионов

$$K = a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} \quad (2.34)$$

где K - ионное произведение воды, величина постоянная при заданной температуре. Из уравнения (2.34) находим концентрацию ионов водорода и подставляем в (2.33):

$$E_{\text{ст}} = E_{\text{ст}}^0 + \frac{RT}{F} \ln K - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-} = E_{\text{ст}}^{01} - b \ln a_{\text{OH}^-},$$

где $E_{\text{ст}}^{01} = E_{\text{ст}}^0 + \frac{RT}{F} \ln K$; $b = \frac{RT}{F}$

Таким образом, мы установили, что потенциал стеклянного электрода линейно зависит от концентрации гидроксид-ионов.

Составим гальваническую цепь из стеклянного электрода и электрода сравнения, погруженных в исследуемый раствор. В работе в качестве электрода сравнения используется насыщенный хлоридсеребряный электрод (ХСЭ). Измеряемая ЭДС такой цепи будет равна

$$E_{изм} = E_{см} - E_{ХСЭ} = E_{см}^{01} - b \ln a_{OH^-} - E_{ХСЭ}$$

Из этого уравнения находим концентрацию гидроксид-ионов

$$\ln a_{OH^-} = \frac{(E_{см}^{01} - E_{ХСЭ}) - E_{изм}}{b} = \frac{E_{const} - E_{изм}}{b}$$

и подставляем в уравнение (2.32)

$$\begin{aligned} k_1 &= \frac{1}{t} (\ln C_{изм}^0 - \ln C_{изм}^t) = \frac{1}{t} \left(\frac{E_{const} - E_{изм}^0}{b} - \frac{E_{const} - E_{изм}^t}{b} \right) = \\ &= \frac{1}{t} \cdot \frac{E_{изм}^t - E_{изм}^0}{b} \end{aligned} \quad (2.35),$$

где $E_{изм}^t$ - разность потенциалов в момент времени t от начала опыта, а $E_{изм}^0$ - в начальный момент времени.

Константу скорости реакции вычисляем по уравнению

$$k = \frac{k_1}{C_{эф}} \quad (2.36)$$

Для определения k_1 графическим методом уравнение (2.35) запишем в виде

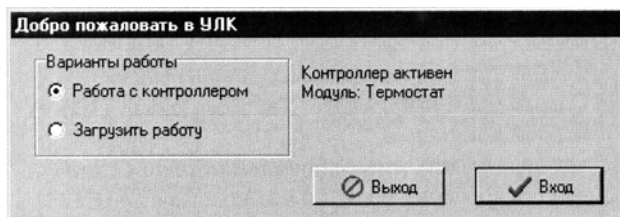
$$E_{изм}^t = E_{изм}^0 - k_1 t b$$

Т.е. по тангенсу угла наклона прямой в координатах $E_{изм}^t - t$ можно оценить k_1 , а затем по уравнению (2.36) найти константу скорости реакции. Зная константы скорости при двух температурах T_1 и T_2 можно вычислить энергию активации E_a по уравнению 2.23.

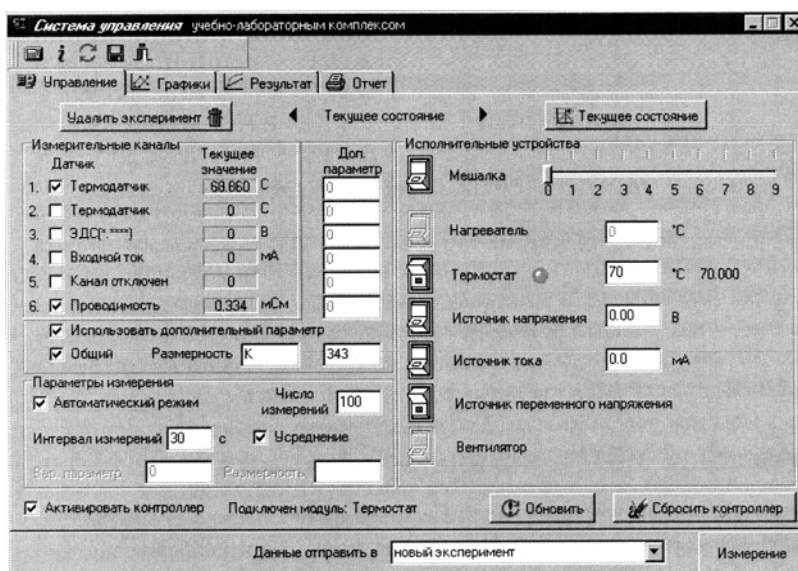
Выполнение работы

1. Налить в термостат 100 мл дистиллированной воды. Установить в него стаканчик с 50 мл раствора $NaOH$ ($C=0.01$ моль/л) и магнитной мешалкой. Закрыть термостат крышкой.
2. Установить стеклянный, хлоридсеребряный электроды и термодатчик в соответствующие отверстия в крышке. Подсоединить электроды с помощью универсального кабеля к разъемам «3» и « $\ominus$ », а термодатчик к разъему «1». Оставшееся отверстие в крышке закрыть пробкой.
3. Включить контроллер, компьютер и запустить программу управления УЛК «Химия» - elsms2.exe.

4. В появившемся окне «Добро пожаловать в УЛК» необходимо выбрать вариант «Работа с контроллером» и нажать кнопку «Вход».



5. Для того чтобы в ходе работы проводить измерения температуры и ЭДС в окне «Управление» в группе элементов «Измерительные каналы» нужно поставить галочки напротив датчиков 1 и 3. При этом в столбце «Текущее значение» появятся текущие значения температуры (t_1 , $^{\circ}\text{C}$) и ЭДС (E , В) составленного гальванического элемента.



6. Далее необходимо установить следующие «Параметры измерения»: число измерений (10), интервал измерений (60 секунд), включить автоматический режим и усреднение.
7. Для быстрого термостатирования ячейки необходимо обеспечить в ней интенсивное перемешивание. Для этого в группе элементов «Исполнительные устройства» установить скорость перемешивания (3) и нажатием на кнопку включить мешалку.
8. Когда температура ячейки установится необходимо отобрать пипеткой предварительно рассчитанный объем эфира (его концентрация в растворе должна составлять 0.1 моль/л), влить его в ячейку и одновременно включить секундомер. Через 20 секунд

отключить мешалку и нажать кнопку «Измерение». С этого момента начинается отсчет времени опыта.

9. В окне «Обмен данными с контроллером» будет отображаться кривая изменения измеряемого параметра. Для просмотра этой зависимости необходимо выбрать соответствующий канал.
10. Измерения заканчиваются путем нажатия кнопки «Стоп». После этого экспериментальные данные передаются в программу.
11. Чтобы сохранить данные нужно перейти в окно «Результат» и нажать на значок «Добавить график». В специальном окне определяется соответствие между координатами графика и данными, полученными на измерительных каналах. Необходимо выбрать для оси X «Время», а для оси Y – «ЭДС» и нажать кнопку «Принять». Далее нажать на значок «Дискета», который расположен в правой части окна над таблицей с экспериментальными данными, и сохранить в соответствующую папку.
12. Для проведения опыта при другой температуре ($t_2 = t_1 + 10^\circ\text{C}$) необходимо перейти в окно «Управление» и нажать кнопку «Текущее состояние». В пункте «Исполнительные устройства» включить «Термостат» и установить требуемую температуру. Далее действовать согласно вышеприведенной инструкции.

Экспериментальные и расчетные данные оформить в виде таблицы, предваряя ее следующими данными:

Концентрация раствора щелочи _____ моль/литр
 Концентрация раствора эфира _____ моль/литр

Таблица. 2.3. Измерение ЭДС во времени и расчет константы скорости реакции омыления сложного эфира.

№	$t, \text{мин}$	$t_1 = \text{ } ^\circ\text{C}$		$t_2 = \text{ } ^\circ\text{C}$	
		$E_{\text{изм}}^t, \text{В}$	$k, \text{мин}^{-1}$	$E_{\text{изм}}^t, \text{В}$	$k, \text{мин}^{-1}$

$\bar{k} =$

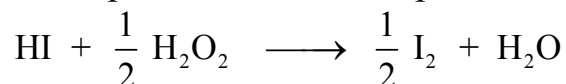
$\bar{k} =$

Определить константы скорости реакции графическим методом по тангенсам углов наклона прямых на графиках $E_{\text{изм}}^t - t$.

Вычислить энергию активации реакции по уравнению 2.25.

Работа 4. Определение константы скорости реакции окисления йодоводородной кислоты пероксидом водорода

Окисление йодоводородной кислоты протекает по уравнению:



При большом избытке H_2O_2 реакция описывается кинетическим уравнением первого порядка. В этом случае константу скорости реакции можно рассчитать по уравнению (2.10).

Электропроводность исходной смеси HI и H_2O_2 обусловлена наличием сильного электролита - HI. По мере протекания реакции электропроводность будет уменьшаться пропорционально концентрации электролита в растворе. Коэффициент пропорциональности между удельной электропроводностью и концентрацией электролита при подстановке в уравнение (2.10) сокращается, поэтому для расчета константы скорости можно использовать следующее уравнение:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{\chi_0}{\chi_t},$$

где χ_0 - электропроводность раствора в начальный момент времени, а χ_t - электропроводность раствора в момент времени t .

Выполнение работы

Измерения электропроводности проводятся с помощью кондуктометра Conductivity Meter ЕС 215. Перед работой включить прибор в сеть и прогреть 5 минут. Выбрать шкалу измерения «1999 μS ».

В колбу отобрать пипеткой 0.1 мл 57% раствора йодоводородной кислоты, разбавить водой до 50 мл и затем 15 мл получившегося раствора влить в сосуд для измерения электропроводности.

В мерный цилиндр отобрать пипеткой 0.1 мл 30% раствора перекиси водорода и разбавить водой до 15 мл. Добавить раствор перекиси водорода к раствору йодоводородной кислоты и тщательно перемешать. Опустить в смесь электроды. Время смешения принять за начало отсчета. Первое значение электропроводности измерить через 1 минуту. Дальнейшие измерения проводить каждую минуту. Через 40 минут после начала опыта измерения можно прекратить, так как изменение величины электропроводности будет уже незначительным.

По полученным данным построить график в координатах $\ln \chi_t - t$, определить графическим путем величину $\ln \chi_0$. Константу скорости

реакции определить расчетным путем и графическим методом. Экспериментально измеренные и расчетные данные занести в таблицу, предварив ее следующими данными:

Температура опыта _____ °C
 Концентрация H₂O₂ в реакционной смеси _____ моль/литр
 Логарифм удельной электропроводности
 в начале реакции _____

Таблица. 2.4. Изменение удельной электропроводности во времени и расчет константы скорости реакции окисления йодоводородной кислоты.

№	<i>t</i> , мин	χ_t	$\ln \chi_t$	k , мин ⁻¹

$\bar{k} =$

В выводах сравнить величины k , полученные графическим и аналитическим способами.

Работа 5. Фотометрическое изучение скорости разложения комплексного иона триоксалата марганца

Химические реакции, в результате которых происходит изменение цвета, могут быть изучены фотометрическим методом. Одним из примеров таких реакций может служить распад комплексного иона триоксалата марганца, окрашенного в коричневый цвет, до смеси продуктов, которые бесцветны.



Изучаемая реакция является реакцией первого порядка. Константа скорости реакции может быть вычислена по уравнению (2.10), которое легко преобразовать к виду:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{D_0}{D_t},$$

где D_0 и D_t - оптические плотности раствора в начальный момент времени и в момент времени t . Оптическая плотность раствора пропорциональна концентрации комплексного иона триоксалата марганца.

С помощью спектрофотометра ПЭ-5400ВИ измеряют процент пропускания света – N , из которого может быть рассчитан коэффициент пропускания – τ и оптическая плотность раствора:

$$\tau = \frac{N}{100}; \quad D = -\lg \tau$$

Выполнение работы

Убедитесь в том, что в кюветном отделении спектрофотометра на пути светового пучка ничего не установлено, и крышка кюветного отделения закрыта. Включите спектрофотометр с помощью сетевого выключателя, расположенного на задней панели прибора. Раздастся звуковой сигнал и на дисплее начинает отображаться ход процедуры самодиагностики. По ее завершении начинается прогрев прибора, который длится 20 минут.

В кюветное отделение поместить кювету с дистиллированной водой и нажать кнопку «Ноль». На дисплее должно высветиться значение «100».

Реакционная смесь готовится в следующей последовательности: в фарфоровый стакан емкостью 20 мл налить 1 мл 0.1М раствора MnSO_4 , 7 мл 0.1М раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и 2 мл 0.01М раствора KMnO_4 . Одновременно с добавлением последнего раствора включают секундомер.

Полученной реакционной смесью заполнить кювету и поместить в кюветное отделение спектрофотометра. Сменить кювету с дистиллированной водой на такую же кювету с реакционной смесью и снимать показания прибора во времени N_t .

Измерения рекомендуется производить через 1, 2, 4, 6, 10 минут от начала реакции и прекращать при N_t более 90.

После окончания измерений строится график зависимости $\ln D_t - t$. По этому графику следует определить константу скорости реакции (графическим способом) а также, экстраполировав полученную линейную зависимость на ось ординат, - значение $\ln D_0$.

Кроме того, экспериментально измеренные и расчетные данные следует занести в таблицу, предварив ее следующими данными.

Температура опыта.....°C

Логарифм оптической плотности в начале реакции.....

Таблица. 2.5. Изменение коэффициента пропускания во времени и расчет константы скорости реакции разложения триоксалата марганца

№	t , мин	N_t	τ_t	$D_t = -\lg \tau_t$	$\ln D_t$	k , мин ⁻¹

$$\bar{k} =$$

В выводах сравнить величины k , полученные графическим и аналитическим способами.

3. КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Ознакомьтесь со следующими теоретическими вопросами:

Понятия: дисперсная фаза и дисперсионная среда. Классификация коллоидных систем по типу: дисперсная фаза / дисперсионная среда (Т/Ж, Г/Ж, Г/Т и т.д.), примеры коллоидных систем для каждого типа. Строение коллоидной частицы. Правило Фаянса-Панета. Устойчивость и коагуляция коллоидных систем, влияние различных факторов. Правило Шульце-Гарди.

3.1. Коллоидное состояние вещества

Основоположником коллоидной химии принято считать шотландского химика Томаса Грэма (Graham Thomas). В середине XIX века он ввел понятие «коллоид» для описания особой группы веществ (золей). Их растворы отличались от обычных рядом признаков, в частности, тем, что растворенное вещество не проходило через мембраны с очень тонкими порами и не обнаруживало заметной диффузии.

В начале XX века было установлено, что любое вещество может быть получено в виде коллоида и, следовательно, нужно говорить не о коллоидных веществах, а о коллоидном состоянии как о всеобщем особом состоянии материи (это было сформулировано впервые П.П. Веймарном).

Согласно определению, данному П.А. Рёбиндером, коллоидная химия – это физикохимия дисперсных систем и поверхностных явлений в этих системах.

3.2. Основные определения

Фаза - Часть системы одного состава, имеющая одинаковые физические свойства, ограниченная от других частей поверхностью раздела. Систему, состоящую из одной фазы, а следовательно, имеющую одинаковые макроскопические свойства во всех ее точках, называют гомогенной. Гетерогенная система состоит из двух и более фаз.

Дисперсность - Коллоидное состояние характеризуется определенной дисперсностью (раздробленностью) вещества. Вещество в этом состоянии диспергировано до очень малых частиц

или пронизано мельчайшими порами. Эти частицы и поры невидимы в оптическом микроскопе, но превышают по размерам обычные молекулы. Поскольку раздробленное вещество находится всегда в какой-либо среде, свойства его нельзя рассматривать в отрыве от этой среды.

Мерой дисперсности могут служить либо поперечник частиц a , либо обратная ему величина $1/a = D$ (дисперсность), либо удельная поверхность $S_{уд} = S_{1,2} / V_1$, т.е. площадь раздела фаз $S_{1,2}$, приходящаяся на единицу объема дисперсной фазы V_1 . Все эти величины взаимосвязаны. Чем меньше размеры частиц, тем больше дисперсность или удельная поверхность.

Понятие дисперсность нецелесообразно распространять на гомогенные (молекулярные) растворы. Понятие дисперсности применимо лишь к крупным (относительно обычных молекул) частицам и макромолекулам. В соответствии с этим все дисперсные системы можно классифицировать следующим образом:

Дисперсные системы	Размер частиц или пор, см	Некоторые свойства
Грубодисперсные системы (суспензии, эмульсии)	$>10^{-4}$	Непрозрачные, не фильтруются, неустойчивые, стареют.
Системы промежуточной дисперсности (тонкие взвеси, дымы, пористые тела)	$10^{-4} - 10^{-5}$	Непрозрачные, фильтруются плохо, относительно устойчивы, стареют.
Высокодисперсные системы (собственно коллоиды)	$10^{-5} - 10^{-7}$	Прозрачные, опалесцируют, фильтруются плохо, относительно устойчивы, стареют.
Молекулярно-дисперсные (истинные растворы)	$<10^{-7}$	Прозрачные, фильтруются, проходят через полупроницаемую мембрану, устойчивы, не стареют.

Таким образом, коллоидные системы состоят из двух (или более) фаз: дисперсной фазы (совокупность частиц или пор) и дисперсионной среды, т.е. они являются гетерогенными системами. Таким образом, коллоиды - это не вещества, а гетерогенные системы, содержащие вещества в высокодисперсном состоянии.

3.3. Устойчивость и коагуляция коллоидных систем

Степень раздробления частиц дисперсной фазы оказывает существенное влияние на свойства дисперсных систем. Однако эти свойства определяются не только размером частиц, большое влияние оказывают сама поверхность раздела между составляющими систему фазами и явления на границе частица – среда.

Известно, что всякая поверхность раздела между фазами характеризуется избытком свободной поверхностной энергии ($F_{1,2}$), которая связана с некомпенсированностью межмолекулярных сил в поверхностном слое, поскольку межмолекулярные силы сцепления в граничащих фазах неодинаковы. Свободная поверхностная энергия, отнесенная к единице поверхности, называется удельной свободной поверхностной энергией или поверхностным натяжением (σ):

$$\sigma = F_{1,2} / S_{1,2} \quad (3.1).$$

Очевидно, что свободная поверхностная энергия системы ($F_{1,2}$) пропорциональна общей поверхности раздела фаз ($S_{1,2}$):

$$F_{1,2} = \sigma \cdot S_{1,2} \quad (3.2).$$

Поскольку для дисперсных коллоидных систем значение $S_{1,2}$ очень велико, то $F_{1,2}$ составляет значительную величину. Согласно второму закону термодинамики при стремлении системы к равновесию:

$$F_{1,2} \rightarrow \min \text{ и } dF = \sigma \cdot dS + S \cdot d\sigma < 0 \quad (3.3).$$

Следовательно, к уменьшению свободной поверхностной энергии системы могут вести два пути:

- 1) $S_{1,2} = \text{const}$, $dS_{1,2} = 0$, $S d\sigma < 0$, $\sigma \rightarrow \min$
– самопроизвольное уменьшение поверхностного натяжения,
- 2) $\sigma = \text{const}$, $d\sigma = 0$, $\sigma dS < 0$, $S_{1,2} \rightarrow \min$
– самопроизвольное уменьшение поверхности раздела фаз в системе.

Таким образом, любая коллоидная система термодинамически неустойчива, в ней возможны самопроизвольные процессы, приводящие к уменьшению поверхностного натяжения и суммарной поверхности раздела.

Под устойчивостью дисперсной системы понимают способность дисперсной фазы сохранять состояние равномерного распределения в дисперсионной среде. Н. П. Песков ввел понятия об агрегативной и молекулярно-кинетической устойчивости. Коллоидные системы обладают высокой кинетической устойчивостью. Нарушение их устойчивости происходит, главным образом, вследствие слипания частиц. Слипшиеся частицы образуют рыхлые агрегаты неправильной формы. Процесс образования таких агрегатов носит название коагуляции. Коагуляция может наступить при действии на коллоидную систему таких различных по своей природе факторов, таких как длительный диализ (очистка золь), добавление неэлектролитов, действие света, встряхивание, но наиболее важным фактором для коагуляции гидрофобных золь является действие электролитов. Коагулирующей частью электролита служит один из его ионов. Коагуляция золь начинается при концентрациях электролитов выше некоторой критической, называемой *порогом коагуляции* (обычно выражается в ммоль/л или мг-экв/л).

Согласно правилу Шульце-Гарди (правило значности), при коагуляции золь электролитами коагулирующий ион имеет заряд, противоположный заряду коллоидной частицы; а порог коагуляции при этом тем меньше, чем выше валентность коагулирующего иона (справедливо для неорганических ионов).

Устойчивость золь при концентрации электролита ниже порога коагуляции обусловлена наличием высокого потенциального барьера, препятствующего сближению коллоидных частиц, возникновение которого связано с взаимодействием двойных электрических слоев сближающихся частиц. Увеличение концентрации электролитов выше порога коагуляции ведет к сжатию двойного электрического слоя, понижению энергетического барьера, препятствующего слипанию частиц при их столкновении, и началу коагуляции.

Весьма своеобразно коагулирующее действие проявляется у органических ионов. Положительно заряженные одновалентные ионы алкалоидов и красителей действуют гораздо сильнее, чем соответствующие им по валентности ионы неорганических электролитов. Это объясняется высокой адсорбционной способностью крупных органических ионов, обладающих большой поляризуемостью.

В своих исследованиях Гарди полагал, что коагуляция должна наступать в изоэлектрической точке, когда ζ -потенциал частиц равен нулю. Позднее было установлено, что коагуляция обычно наступает не в изоэлектрической точке, а при достижении некоторого критического ζ -потенциала. Для многих систем этот потенциал близок к 30 мВ.

К особым явлениям, наблюдающимся при коагуляции электролитами, относятся: так называемое явление неправильных рядов, антагонизм и синергизм ионов при коагуляции, коллоидная защита.

Явление неправильных рядов – это явление наблюдается при введении в коллоидные системы электролитов, содержащих многовалентные ионы с зарядом, противоположным заряду частицы. Оно заключается в том, что при добавлении к отдельным порциям золя различных, все возрастающих количеств электролитов, золь сначала остается устойчивым, затем в определенном интервале концентраций происходит коагуляция, далее золь снова становится устойчивым и, наконец, при высоком содержании электролита опять наступает коагуляция, уже окончательная.

Совместное действие электролитов. При совместном действии коагулирующих ионов могут наблюдаться три эффекта: аддитивность действия, антагонизм и синергизм. Аддитивность обычно проявляют ионы одинакового заряда и близкие по свойствам (например, K^+ и Na^+ , Cl^- и Br^-). Она характеризуется равенством:

$$C_1/\gamma_1 + C_2/\gamma_2 = 1,$$

где C_1 , C_2 , γ_1 , γ_2 – концентрации электролитов C и соответствующие им пороговые концентрации γ .

При *антагонизме* действия электролитов сумма $C_1/\gamma_1 + C_2/\gamma_2$ оказывается больше, чем в случае аддитивности. Иногда явление антагонизма проявляется в такой мере, что в коагулирующей смеси содержание каждого электролита может значительно превышать его собственную пороговую концентрацию. Антагонизм объясняется изменением термодинамической активности ионов при смешении электролитов, взаимодействием между ними с образованием комплексных ионов и адсорбционными эффектами. Антагонизм наблюдается при коагуляции золь AgI смесями $Al(NO_3)_3$ и K_2SO_4 ; $Th(NO_3)_3$ и Na_2SO_4 .

Усиление коагулирующего действия одних электролитов при добавлении других называется *синергизмом*. Это явление может быть обусловлено образованием многозарядных комплексных ионов из добавленных электролитов.

Защита коллоидных частиц. При введении в золь определенных высокомолекулярных веществ (ВМВ) устойчивость системы может быть значительно повышена. Такое явление получило название *коллоидной защиты*. Веществами, способными обеспечивать коллоидную защиту, являются белки, углеводороды, пектины, а для систем с неводной дисперсионной средой – каучук. Для характеристики защитного действия различных ВМВ Зигмонди предложил так называемое «золотое число». Под «золотым числом» подразумевается число миллиграммов ВМВ, которое необходимо добавить к 10 мл красного золя для того, чтобы предотвратить его посинение при введении в систему 1 мл 10-процентного раствора хлорида натрия. Механизм защитного действия сводится к образованию вокруг коллоидной частицы адсорбционной оболочки из высокомолекулярного вещества.

3.4. Методы получения коллоидных растворов

Нетрудно заметить, что грубодисперсные, коллоидно-дисперсные и молекулярно-дисперсные системы связаны между собой взаимными переходами. Из истинного раствора можно получить коллоидную систему, которую затем можно превратить в грубодисперсную систему, и наоборот.

Условием образования коллоидной системы являются нерастворимость (или очень малая растворимость) вещества одной фазы, только между такими веществами могут существовать физические поверхности раздела. Коллоидные системы или золи могут быть получены двумя противоположными методами: методом диспергирования (дробление вещества) и методом конденсации (соединение отдельных молекул или ионов растворенного вещества в агрегаты).

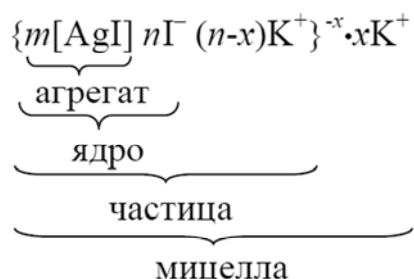
Методы диспергирования основаны на механическом, электрическом и ультразвуковом дроблении, а также химическом диспергировании – пептизации. Пептизация – переход в коллоидный раствор свежеполученных осадков, образованных при коагуляции.

Методы конденсации. К этой группе методов относится получение золей прямой конденсацией, методом замены растворителя и путем химических реакций. Сущность метода замены растворителя заключается в том, что истинный раствор вещества добавляется к жидкости, смешивающейся с растворителем, но в которой само вещество мало растворимо и выделяется в виде высокодисперсной фазы. Химические методы конденсации основаны на переводе растворенных веществ в нерастворимое состояние при помощи различных химических реакций (восстановление, гидролиз, двойной обмен и др.) с последующей агрегацией и кристаллизацией нерастворимых частиц, образующих дисперсную фазу. Однако, независимо от метода получения относительно устойчивой коллоидной системы, необходимо присутствие в ней стабилизатора. Роль стабилизатора сводится к адсорбции его молекулы или ионов на поверхности частиц дисперсной фазы и образованию на ней ионно-сольватного или молекулярного сольватированного слоя, препятствующего слипанию частиц.

3.5. Строение коллоидной частицы

Частицы дисперсной фазы в гидрозолях обладают сложной структурой, зависящей от условий получения золей и природы стабилизатора. Например, частицы гидрозоля йодистого серебра, которые получают приливанием раствора азотнокислого серебра к раствору KI (избыток KI – стабилизатор)

$KI_{(избыток)} + AgNO_3 \longrightarrow AgI + KNO_3$, имеют следующую структуру:



m – число молекул AgI в агрегате;

n – число избыточных ионов I^- , прочно адсорбированных на поверхности агрегата (как правило $m > n$), называемых потенциалобразующими ионами;

x – число ионов, входящих в диффузный слой;

$(n-x)$ – число противоионов K^+ в адсорбированном слое. Число таких ионов калия $(n-x)$ – меньше числа адсорбированных ионов йода (n) , вследствие чего коллоидная частица имеет отрицательный заряд $(-x)$.

Частица дисперсной фазы вместе с окружающим ее диффузным слоем называется мицеллой.

На основании экспериментального материала Ф.А. Панет и К. Фаянс сформулировали правило: на поверхности твердой фазы раствора предпочтительнее адсорбируются ионы, способные достраивать кристаллическую решетку данного вещества или образующие с ионами кристаллической решетки труднорастворимые соединения.

Если получать золь йодистого серебра при некотором избытке $AgNO_3$, то частицы золя йодистого серебра приобретают (в отличие от предыдущего случая) положительный заряд.

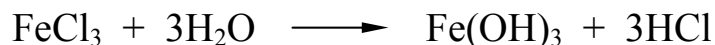
3.6. Экспериментальная часть

Работа 1. Получение коллоидных растворов различными методами

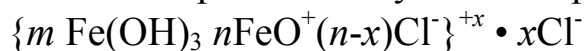
Метод конденсации

а) Получение коллоидного раствора канифоли методом замещения растворителя. 5 мл 2 %-го раствора канифоли по каплям приливают к 200 мл дистиллированной воды при энергичном взбалтывании. Полученный молочно-белый золь фильтруют. 50 мл фильтрата нагревают до 70-80°C и наблюдают коагулирующее действие повышенной температуры. Для сравнения результатов быстро приливают спиртовой раствор в воду. Если золь необходимо сохранить длительное время, спирт можно удалить диализом.

б) Получение золя гидрата окиси железа (III) методом гидролиза. Реакция гидролиза есть частный случай реакции двойного обмена. Золь гидрата окиси железа получается следующим образом: в конической колбе нагревают до кипения 85 мл дистиллированной воды. Не снимая колбы с сетки, удалив лишь пламя горелки, в кипящую воду приливают по каплям 15 мл 4 %-го раствора хлорного железа. После нескольких минут кипячения в результате гидролиза образуется золь гидроокиси железа красно-коричневого цвета $(Fe(OH)_3)$:



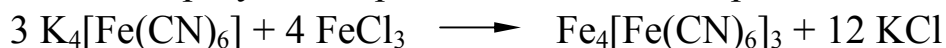
При охлаждении реакция идет в обратную сторону, поэтому полученный гидрозоль, если он подлежит длительному хранению, рекомендуется еще горячим подвергнуть диализу. Строение мицеллы полученного золя можно изобразить следующим образом:



Стабилизатор – продукт неполного гидролиза: оксохлорид железа.

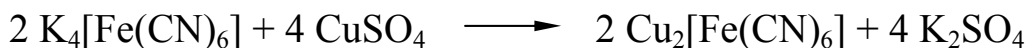


в) Получение золя берлинской лазури. Гидрозоль берлинской лазури $(\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3)$ получают при смешивании растворов хлорного железа и железисто-синеродистого калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Примерные соотношения количеств солей: 100 мл 0,1% $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и 2-3 мл 2% раствора FeCl_3 . Образуется отрицательный золь берлинской лазури.



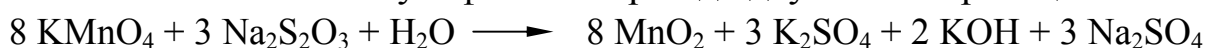
Если вливать $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в избыток FeCl_3 , то получаются малоустойчивые положительные золи берлинской лазури.

г) Получение гидрозоля железисто-синеродистой меди. К 100 мл 0,1% го раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ прибавляют при взбалтывании 8-10 мл 0,5 % раствора CuSO_4 . Получается очень устойчивый красно-бурый золь.



д) Получение гидрозоля перекиси марганца. К 60 мл 0,3 % раствора KMnO_4 приливают 20 мл 1,5 %-го раствора H_2O_2 . Приливание ведется медленно при постоянном взбалтывании. Получается коричневый золь перекиси марганца, образовавшийся как результат восстановления части KMnO_4 . На нерастворимой частице MnO_2 адсорбируются ионы MnO_4^- , определяющие потенциал, в диффузном слое K^+ . Золь заряжен отрицательно.

ж) Получение золя двуокиси марганца. Перманганат калия восстанавливается тиосульфатом натрия до двуокиси марганца.



Потенциалоопределяющие ионы MnO_4^- , противоионы K^+ . К 1 мл 1,5 %-го раствора KMnO_4 в пробирке добавляют 10 мл воды. По каплям из пипетки вводят 0,5 мл 1 % раствора тиосульфата натрия.

Метод пептизации

а) Получение золя берлинской лазури пептизацией на фильтре. В пробирку пипеткой вводят 1,5 мл насыщенного раствора

ферроцианида калия и 0,5 мл 50 %-го раствора хлорида железа (FeCl_3). Полученный осадок переносят на фильтр, промывают водой, заливают на фильтре 2-3 мл 2 %-го раствора щавелевой кислоты и размешивают стеклянной палочкой. Осадок быстро пептизуется и из фильтра стекает интенсивно окрашенный золь берлинской лазури. Анион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ сильно адсорбируется на частицах осадка, сообщая им заряд и агрегативную устойчивость.

б) Получение золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ методом пептизации. В 5 мл одномолярного раствора FeCl_3 в колбе на 250 мл добавляют 100 мл воды. Осаждают Fe^{3+} небольшим избытком раствора аммиака. Колбу заполняют водой доверху и дают осадку отстояться. Осадок многократно декантируют до исчезновения запаха NH_3 . Объем раствора доводят до 150 мл и добавляют пептизатор – 15-20 капель насыщенного раствора FeCl_3 . Раствор нагревают на водяной бане, взбалтывая. Если осадок остается, то добавляют еще несколько капель пептизатора, продолжая нагревание.

Работа 2. Определение порога коагуляции

Цель работы: определение порога коагуляции зольей различными электролитами.

а) Определение порога коагуляции золя гидроокиси железа. Для работы применяют растворы 4М KCl , 0,05М (0,0025М) K_2SO_4 и 0,005М $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В 12 чистых пробирок (по 4 пробирки для каждого электролита) наливают по 5 мл золя гидроокиси железа и указанное в таблице 1.2 количество миллилитров дистиллированной воды и раствора электролита, после чего содержимое каждой пробирки немедленно хорошо перемешивают и через 30 минут или ранее отмечают, в каких пробирках произошла явная коагуляция. (При помутнении поставить в таблице 3.1 знак «+»).

Таким образом, в каждой пробирке концентрация золя одинакова (1:1), а концентрация электролита в каждой следующей пробирке больше, чем в предыдущей, в два раза. Если ни в одной из пробирок коагуляции нет, то повторяют опыт, применяя в 2-5 раз более концентрированный раствор электролита.

Порог коагуляции $C_{\text{пор}}$ вычисляют по формуле:

$$C_{\text{пор}} = 100 \cdot C \cdot V \text{ (ммоль/л)},$$

где C – молярная концентрация; V – наименьшее число миллилитров раствора электролита, достаточное для коагуляции золя.

Таблица 3.1. Определение порога коагуляции.

№ пробирки	Золь гидроокиси железа, мл	Дистиллированная вода, мл	Раствор электролита, мл	Коагуляция
1	5	4,5	0,5	
2	5	4,0	1,0	
3	5	3,0	2,0	
4	5	1,0	4,0	

Например, если коагуляция золя 0,05 М раствором K_2SO_4 произошла только в третьей и четвертой пробирках, то порог коагуляции равен миллимолярной концентрации K_2SO_4 в третьей пробирке, а именно,

$$C_{\text{пор}} = 100 \cdot 0,05 \cdot 2 \text{ (ммоль/л золя)}.$$

Для получения более точных результатов повторяют определение, применяя промежуточные количества электролита между теми, которые в первой серии вызывали и не вызывали коагуляцию золя (см. таблицу 3.2).

Таблица 3.2. Точное определение порога коагуляции.

Первая серия опытов	Вторая серия опытов			
Наименьший объем электролита, вызвавший коагуляцию, мл	Количество раствора электролита в пробирке, мл			
0,5	0,1	0,2	0,3	0,4
1,0	0,6	0,7	0,8	0,9
2,0	1,2	1,4	1,6	1,8
4,0	2,4	2,8	3,2	3,6

В каждую пробирку с золем 5 мл, помимо указанного количества электролита, приливает недостающее до 5 мл количество дистиллированной воды. Значение порога коагуляции и коагулирующий ион заносят в таблицу 3.3.

Таблица 3.3. Результаты работы.

Электролит, молярная концентрация	Коагулирующий ион	Порог коагуляции
KCl, 2M		
K ₂ SO ₄ , 0,05M		
K ₃ [Fe(CN) ₆], 0,05M		

Работа 3. Определение парциальных удельных объемов белков методом денситометрии

Метод денситометрии. Плотность является одной из основных физико-химических величин, характеризующих свойства веществ. Плотность - это отношение массы вещества к его объему:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

где ρ - плотность вещества; m и V – масса и объем вещества. На практике плотность вещества определяется методом денситометрии.

Плотномеры (денситометры) представляют собой автоматические приборы, обеспечивающие измерение плотности жидких образцов. Принцип действия плотномеров основан на измерении частоты колебаний U-образной измерительной трубки, вызываемых электромагнитным генератором. Под воздействием возбуждающего поля пустая измерительная трубка колеблется с собственной частотой, а при заполнении трубки исследуемым веществом частота колебаний изменяется в зависимости от массы (плотности) исследуемого вещества. Подобно маятнику, чем больше плотность образца, а значит и его масса, заключенная в трубке, тем ниже частота колебаний. Для пересчета частоты колебаний в цифровое значение плотности используются данные предварительной калибровки.

Поскольку плотность сильно зависит от температуры, для исключения этого влияния на результат измерительная трубка термостатируется. Поддержание температуры осуществляется электронным термостатом, встроенным в прибор. Стандартная температура измерения плотности жидкостей составляет 20 °С.

Частота собственных колебаний трубки зависит от её конструктивных особенностей и определяется в процессе калибровки при заполнении её веществом с известной плотностью. Калибровка

плотномеров производится по результатам измерения частоты колебания измерительной трубки на двух стандартных веществах — сухой воздух и бидистиллированная вода. Результаты калибровки сохраняются в памяти прибора до следующей калибровки. В настоящее время при анализе жидких образцов повсеместно переходят с ручных методов на использование цифровых приборов. Главная причина — более высокая скорость и точность инструментальных методов анализа, а также большая безопасность при работе с токсичными и легковоспламеняющимися образцами.

Парциальные величины. Термодинамические свойства раствора, как и любой другой термодинамической системы, подразделяются на экстенсивные и интенсивные. Экстенсивные свойства зависят от количества вещества, а интенсивные свойства не зависят.

Экстенсивные термодинамические свойства V (объем), U (внутренняя энергия), H (энтальпия), G (свободная энергия Гиббса), A (энергия Гельгольца), S (энтропия) обычно относят ко всему раствору как единому целому, а не к отдельным его компонентам. Для характеристики вклада в экстенсивное свойство раствора того или иного компонента используются парциальные молярные величины.

Парциальной молярной величиной данного компонента ($\bar{Z}_i$) называют частную производную от экстенсивного свойства раствора (Z) по числу молей этого компонента (n_i) при постоянстве температуры, давления и числа молей всех остальных компонентов (урав. 3.4):

$$\bar{Z}_i = \left[\frac{dZ}{dn_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (3.4)$$

Парциальная молярная величина ($\bar{Z}_i$) i -того компонента характеризует изменение данного экстенсивного свойства раствора (Z) при добавлении 1 моль i -того компонента к столь большому количеству раствора, что добавление этого количества компонента практически не изменяет состава раствора.

Символом парциальной молярной величины является горизонтальная черта над буквенным обозначением свойства. Нижний индекс означает номер компонента раствора. В случае бинарных систем индексом «1» обычно обозначают растворитель, а индексом «2» - растворенное вещество.

Согласно урав. 3.4, парциальные молярные объемы растворителя ($\bar{V}_1$) и растворенного вещества ($\bar{V}_2$) могут быть определены следующим образом:

$$\left[\frac{dV}{dn_1} \right]_{P,T,n_2} = \bar{V}_1 \quad \left[\frac{dV}{dn_2} \right]_{P,T,n_1} = \bar{V}_2 \quad (3.5)$$

Парциальные молярные величины, характеризующие изменение экстенсивных свойств раствора, могут быть, в отличие от самих свойств, как положительными, так и отрицательными.

Если раствор находится при постоянных T и P , то его экстенсивное свойство будет зависеть только от состава раствора:

$$Z = f(n_1, n_2)$$

Тогда

$$dZ = \left[\frac{dZ}{dn_1} \right]_{P,T,n_2 \dots n_k} dn_1 + \left[\frac{dZ}{dn_2} \right]_{P,T,n_1 \dots n_k} dn_2$$

Или

$$dZ = \bar{Z}_1 dn_1 + \bar{Z}_2 dn_2 \quad (3.6)$$

Где dZ - изменение экстенсивного свойства раствора при добавлении к нему dn_1 молей 1-го компонента, dn_2 молей 2-го компонента и т.д. небольшими порциями и в таком соотношении, чтобы состав раствора не изменялся. При таком добавлении изменится масса раствора, а парциальные молярные величины останутся неизменными.

Величину экстенсивного свойства раствора находим, проинтегрировав урав. 3.6:

$$Z = \bar{Z}_1 n_1 + \bar{Z}_2 n_2 \quad (3.7)$$

Если в качестве экстенсивного свойства раствора взять, например, объем, то для бинарных растворов урав. 3.7 принимает вид:

$$V = \bar{V}_1 n_1 + \bar{V}_2 n_2 \quad (3.8)$$

Где V – общий объем раствора. Аналогично, при постоянстве состава раствора можно через парциальные молярные величины выразить и другие экстенсивные свойства раствора.

Кроме парциальных молярных величин в термодинамике растворов получили распространение и успешно используются для решения различных задач так называемые кажущиеся молярные величины. Если Z – экстенсивное свойство раствора, содержащего n_1

моль растворителя и n_2 моль растворенного вещества, а Z_1^0 - молярное свойство чистого растворителя, то кажущееся молярное свойство растворенного вещества $Z_{\text{каж}}$ будет определяться урав.3.9:

$$Z_{\text{каж}} = \frac{Z - n_1 Z_1^0}{n_2} \quad (3.9)$$

В бесконечно разбавленном растворе (при $n_2 \rightarrow 0$) кажущееся молярное свойство и кажущееся и парциальное свойства совпадают:

$$Z_{\text{каж}} \rightarrow \bar{Z}_2.$$

В случае биологических макромолекул (белков, ДНК, РНК) для удобства расчетов применяют парциальные удельные величины – частные производные от экстенсивного свойства по массе компонента. Соответственно, урав. 3.9 преобразуется в урав.3.10.

$$Z_{\text{каж}} = \frac{Z - m_1 Z_1^0}{m_2} \quad (3.10)$$

где m_1 и m_2 – массы компонентов 1 и 2.

Объекты исследования. Белки́ (протеи́ны) — высокомолекулярные вещества, состоящие из соединённых в цепочку пептидной связью альфа-аминокислот. Белки – это основные и необходимые составные части всех организмов. В живых организмах аминокислотный состав белков определяется генетическим кодом. В ходе белкового синтеза в большинстве случаев используется 20 стандартных аминокислот.

Белки участвуют в большинстве жизненных процессов клетки. Они осуществляют обмен веществ и энергетические превращения. Белки входят в состав клеточных структур — органелл, секретируются во внеклеточное пространство для обмена сигналами между клетками, гидролиза пищи и образования межклеточного вещества. Многие функции белки выполняют благодаря своей ферментативной активности.

Химотрипсин, фермент класса гидролаз, расщепляющий белки и пептиды, содержится в секрете поджелудочной железы животных и человека. Вместе с трипсином участвует в расщеплении белков пищи в тонком кишечнике.

Химотрипсин синтезируется в клетках поджелудочной железы в виде профермента химотрипсиногена. *Химотрипсиноген* представляет собой полипептидную цепь из 245 аминокислотных остатков, содержащую пять дисульфидных связей, образованных пятью остатками цистина. Он активируется в тонком кишечнике под

действием другого фермента - трипсина. Трипсин гидролизует четыре пептидные связи и удаляет из молекулы химотрипсиногена два дипептида в положении 14-15 и 147-148. В результате образуется активный химотрипсин, состоящий из трех полипептидных цепей, ковалентно связанных двумя дисульфидными мостиками.

Сывороточный альбумин синтезируется в печени и составляет большую часть среди всех сывороточных белков. Альбумин, содержащийся в крови человека, называется человеческий сывороточный альбумин, он составляет около 60 % от всех белков, содержащихся в плазме крови.

Сывороточный альбумин особенно хорошо подходит для выполнения функции переносчиков многих транспортируемых кровью и плохо растворимых в воде веществ. К веществам, связываемым сывороточным альбумином, относятся билирубин, уробилин, жирные кислоты, соли желчных кислот. Среди экзогенных веществ можно выделить такие лекарства, как аспирин, пенициллин, сульфамиды, варфарин, фенобутозон. Одна молекула альбумина может одновременно связать 25–50 молекул билирубина (молекулярная масса 500 Да). По этой причине сывороточный альбумин иногда называют «молекула-такси».

Лизоцим катализирует гидролиз полисахаридов, являющихся основным компонентом клеточных стенок бактерий. *Лизоцим* – относительно небольшой глобулярный белок. Лизоцим, выделенный из белка куриных яиц, где он содержится в большом количестве, представляет собой одну полипептидную цепь из 129 аминокислотных остатков и массой 14,6 кДа. В молекуле лизоцима имеется 4 дисульфидных мостика.

Ход работы на плотномере DMA 5000 M. Общий вид управляющей части плотномера DMA 5000 M фирмы Anton Paar представлен на Рис. 3.1.

Задание №1.

- а) Первый шаг задания №1 - приготовление по заданию преподавателя серии растворов модельного белка пяти различных концентраций,
- б) Второй шаг - определение плотности растворов. Для этого отберите 1.0 мл раствора белка в шприц и введите пробу в прибор как указано на Рис. 1.



Рис. 3.1. Блок управления денситометра DMA 5000M. Стабильность поддержания температуры – 0.001°C. Точность – $5 \cdot 10^{-6}$ г/см³.

Подождите несколько минут, пока прибор не выйдет на заданную температуру. По достижении заданной температуры на экране появляется слово **VALID** (Рис. 3.2).

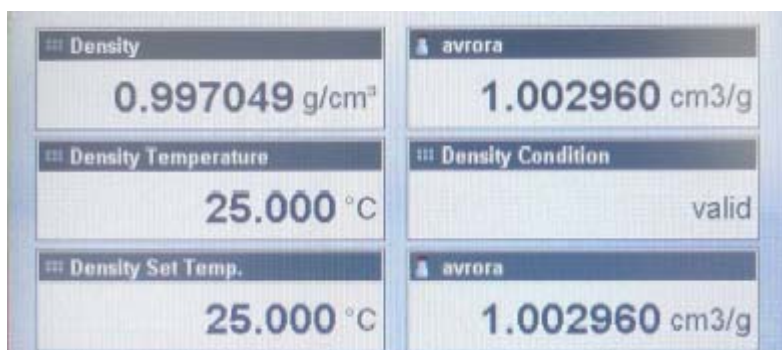


Рис. 3.2. Показания сенсорного экрана, указывающего на достижение заданной температуры.

Нажмите на сенсорном экране кнопку **START** (Рис.3.3).

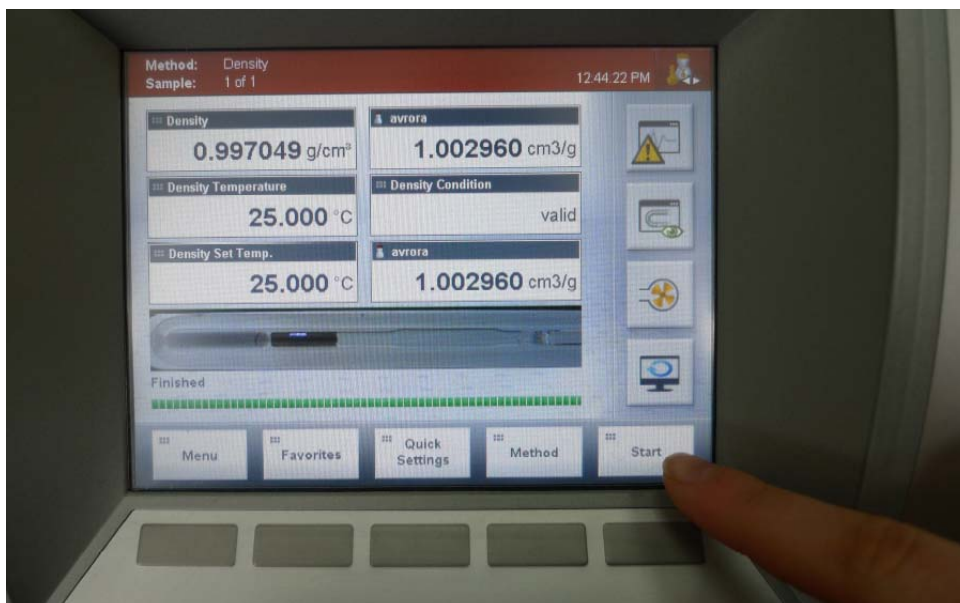


Рис. 3.3. Показания сенсорного экран, свидетельствующего, что можно начинать эксперимент.

На экране появится слово **MEASURING** (Рис.3.4). Это свидетельствует о том, что идет процесс измерения.

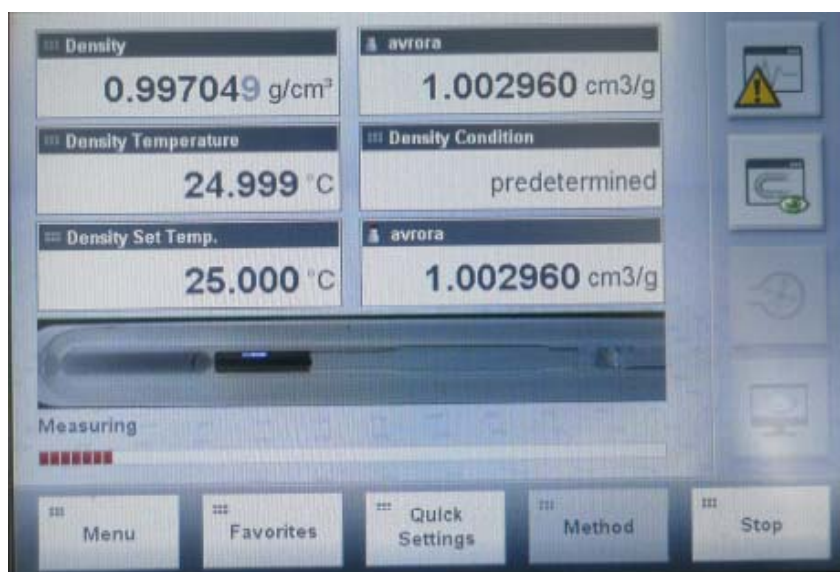


Рис. 3.4. Сенсорный экран показывает, что идет процесс измерения.

Когда измерение закончится, на экране появится слово **FINISHED** (Рис. 3.3). Запишите полученное значение плотности раствора (Окошко **DENSITY** на сенсорном экране).

В) Третий шаг – измерение плотности растворов пяти концентраций белка и построение калибровочной линейной зависимости.

Задание №2.

На основании полученной калибровочной кривой для модельного белка определите неизвестную концентрацию раствора модельного белка. Раствор белка выдается преподавателем.

Задание №3.

Цель третьего задания - дать статистическую характеристику полученной калибровочной кривой (угловой коэффициент, свободный член, коэффициент корреляции, стандартное отклонение).

Задание №4.

На основании полученных данных в задании №1 рассчитать кажущийся удельный объем модельного белка в области низких концентраций по представленной формуле:

$$V_{2, \text{каж}} = \frac{V - m_1 V_1^0}{m_2}$$

где $V_{2, \text{каж}}$ - кажущийся удельный объем белка (см³/г), V - объем раствора, V_1^0 - объем чистого растворителя.

На основании проведенных расчетов дать характеристику полученных зависимостей кажущихся удельных объемов в области низких концентраций, рассчитать парциальный удельный объем белка и сравнить с литературными данными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. Электрохимия // М.: Высш. шк., 1987. – 295 с.
2. В.С. Багоцкий. Основы электрохимии // М.: Химия, 1988. – 400 с.
3. Ю.Я. Лукомский, Ю.Д. Гамбург. Физико-химические основы электрохимии // Долгопрудный: Изд. Дом Интеллект, 2008. – 424 с.
4. Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. Электрохимия // М.: Химия, КолосС, 2009. – 672 с.
5. Ю.А. Лисицын. Методические разработки к общему практикуму по электрохимии. Для студентов Химического института // Казань: КФУ, 2012. – 74 с.
6. А.В. Абраменков, Е.П. Агеев, Л.Ф. Атякшева и др.; под ред. В.В. Лунина, Е.П. Агеева. Практикум по физической химии. Кинетика и катализ. Электрохимия // М.: Изд. центр Академия, 2012. – 304 с.
7. Курс физической химии: Том 1 / под ред. Я.И. Герасимова. // М.: Химия, 1964. – 624 с.
8. Курс физической химии: Том 2 / под ред. Я.И. Герасимова. // М.: Химия, 1973. – 624 с.
9. В.А. Киреев. Курс физической химии // М.: Химия, 1978. – 624 с.
10. С.С. Воюцкий Курс коллоидной химии // М.: Химия, 1975. – 512 с.
11. Д.А. Фридрихсберг Курс коллоидной химии // М.: Лань, 2010. – 416 с.
12. Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. Коллоидная химия // М.: Высшая школа, 2007. – 444 с.
13. М.И. Гельфман. Практикум по физической химии // СПб.-М.-Краснодар: Лань, 2004. – 256 с.
14. Практикум и задачник по коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / под ред. В.В. Назарова, А.С. Гродского и др. // М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 374 с.
15. В.М. Байрамов. Основы химической кинетики и катализа // М.: Академия, 2003. – 256 с.
16. В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. Основы физической химии // Бином.Лаборатория знаний, 2011. – 408 с.
17. Б.Н. Афанасьев, Ю.П. Акулова. Физическая химия // Лань, 2012 – 463 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1.1.

а) **Международная система единиц СИ.** Основные единицы системы СИ: *килограмм, метр, секунда, ампер, кельвин, моль и кандела*. В рамках системы СИ эти единицы имеют независимую размерность, ни одна из основных единиц не может быть получена из других. С 1 сентября 2003 г в соответствии с ГОСТ 8.417–2002 на территории РФ предписывается обязательное использование Международной системы единиц измерения СИ.

В литературе прошлых лет часто применялась система единиц СГС (*сантиметр, грамм, секунда*), поэтому ниже представлена таблица, позволяющая согласовывать величины и размерности разновидностей электропроводности (удельной, эквивалентной и молярной) в системах СИ и СГС.

Таблица 1.

Электропроводность	Размерность		Соотношение размерностей
	СИ	СГС	
κ	См/м	См/см	$\text{См/м} = 10^2 \cdot \text{См/см}.$ $\kappa (0,1 \text{ н KCl}, 15^\circ\text{C}) = 1,048 \text{ См/м} = 0,01048 \text{ См/см}$
Λ	$\text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{г-экв}$	$\text{См} \cdot \text{см}^2 / \text{г-экв}$	$\text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{г-экв} = 10^{-4} \cdot \text{См} \cdot \text{см}^2 / \text{г-экв}.$ $\Lambda (\text{MgCl}_2, 25^\circ\text{C}) = 129,3 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{г-экв} = 129,3 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{г-экв}$
Λ_m	$\text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$	$\text{См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль}$	$\text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль} = 10^{-4} \cdot \text{См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль}.$ $\Lambda_m (\text{MgCl}_2, 25^\circ\text{C}) = 258,6 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль} = 258,6 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль}$

Определение молярной электропроводности (Λ_m) соответствует определению Λ (см. стр. 9) при замене в нём слова «грамм-эквивалент» на «моль», уравнения 1.8 и 1.8' справедливы для Λ_m при использовании в них c_m вместо c_n . Из уравнений 1.8 и 1.8' следует, что

для пересчёта эквивалентной электропроводности в молярную необходимо умножить её значение на зарядовое число электролита: $\Lambda_m = z_+ \cdot \Lambda$ (см. табл. 1, пример с MgCl_2).

б) **Миграция** – направленное движение *ионов* под действием градиента электрического потенциала.

Диффузия – движение частиц (как заряженных, так и незаряженных) под действием градиента химического потенциала (концентрации).

в) По природе нахождения в индивидуальном состоянии электролиты подразделяют на две группы – ионофоры и ионогены. **Ионофоры** – соединения, в которых ионы существуют и до контакта с растворителем (в частности, с водой), например, NaCl . **Ионогены** – вещества, состоящие из молекул с ковалентными связями (например, HCl), диссоциирующие на ионы под действием растворителя.

В зависимости от того, даёт ли молекула электролита при растворении одинаковые или разные количества катионов и анионов, электролит называется **симметричным** (1,1-валентным, например NaOH , 2,2-валентным, CaSO_4 , и т. д.) или **несимметричным** (1,2-валентным, например H_2SO_4 , 3,2-валентным, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, и т. д.).

г) **Электрофоретический эффект** – торможение движения ионов, обусловленное тем, что под действием внешнего электрического поля сольватированные ионы перемещаются не в неподвижной среде, а навстречу потоку сольватированных противоионов.

Релаксационный эффект – снижение скорости перемещения ионов, обусловленное конечным временем перестройки ионной атмосферы. Под действием электрического поля сферическая симметрия противоионов вокруг центрального иона нарушается, большая часть заряда атмосферы распределяется позади движущегося центрального иона, и на него действует электростатическая возвращающая сила.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1.2.

Таблица 1. Влияние температуры на предельную эквивалентную электропроводность некоторых ионов в воде.

Катион	$\lambda_j^0 \cdot 10^4$, м ² /(Ом · г-экв)		$\beta \cdot 10^2$	Анион	$\lambda_j^0 \cdot 10^4$, м ² /(Ом · г-экв)		$\beta \cdot 10^2$
	18 °С	25 °С			18 °С	25 °С	
H ⁺	315	349,8	1,42	HO ⁻	171	198,8	1,96
Li ⁺	32,8	38,72	2,14	F ⁻	47,3	55,4	2,1
Na ⁺	42,8	50,14	2,08	Cl ⁻	66,0	76,35	1,94
K ⁺	63,9	73,55	1,87	Br ⁻	68,0	78,14	1,85
Rb ⁺	66,5	77,8	2,07	I ⁻	66,5	76,84	1,92
Cs ⁺	67,0	77,3	1,9	IO ₄ ⁻	49	54,5	1,44
H ₄ N ⁺	63,9	73,5	1,87	ClO ₄ ⁻	58,8	67,36	2,0
Me ₄ N ⁺	40,0	44,9	1,56	MnO ₄ ⁻	53	61,3	2,24
Et ₄ N ⁺	28,2	32,7	1,93	HCO ₃ ⁻	-	44,5	~2
Pr ₄ N ⁺	20,9	23,4	1,52	1/2 CO ₃ ²⁻	60,5	69,3	1,92
1/2 Ni ²⁺	45	54	~2	HSO ₄ ⁻	-	52	~2
1/2 Cu ²⁺	45,3	56,6	2,4	1/2 SO ₄ ²⁻	68,4	80,0	2,06
1/2 Ag ⁺	53,5	61,9	1,94	HCOO ⁻	47	54,6	~2
1/2 Ca ²⁺	50,7	59,5	2,1	MeCOO ⁻	35	40,9	2,06
1/2 Zn ²⁺	45	54	1,85	EtCOO ⁻	31	35,8	~2
1/2 Cd ²⁺	45,1	54	2,0	PrCOO ⁻	-	32,6	~2
1/2 Ba ²⁺	54,6	63,6	2,0	PhCOO ⁻	-	32,3	~2

Таблица 2. Удельная электропроводность водных растворов хлорида калия (κ , См/м) при различных температурах.

Температура, °С	Молярная концентрация KCl		
	0,01	0,02	0,1
10	0,1020	0,1994	0,933
12	0,1070	0,2093	0,979
14	0,1121	0,2193	1,025
15	0,1147	0,2243	1,048
16	0,1173	0,2294	1,072
17	0,1199	0,2345	1,095
18	0,1225	0,2397	1,119
19	0,1251	0,2449	1,143
20	0,1278	0,2501	1,167
21	0,1305	0,2553	1,191
22	0,1332	0,2606	1,215
23	0,1359	0,2659	1,239
24	0,1386	0,2712	1,264
25	0,1411	0,2765	1,289
26	0,1441	0,2819	1,313
28	0,1496	0,2927	1,362
30	0,1552	0,3036	1,412
32	0,1609	0,3146	1,462
34	0,1667	0,3256	1,513
36	-	0,3368	1,564

Таблица 3. Значения средних ионных коэффициентов активности для водных растворов ряда электролитов различных концентраций при 25 °С.

Элек- тролит	Концентрация, моль/ кг воды								
	0,001	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1
ZnSO ₄	0,700	0,477	0,387	0,298	0,202	0,150	0,104	0,063	0,0435
CuSO ₄	0,74	0,573	0,438	0,317	0,217	0,154	0,104	0,062	0,043
CdSO ₄	0,726	0,505	0,399	0,307	0,206	0,150	0,102	0,061	0,0415

Таблица 4. Стандартные электродные потенциалы в водных растворах при 25 °С.

Электрод	Потенциалоопределяющая реакция	E^0 , В
$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,7618
$\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}$	$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,4030
H^+ / H_2	$\text{H}^+ + e \rightleftharpoons 1/2 \text{H}_2$	0,0000
$\text{Ag}^+ / \text{AgCl} / \text{Cl}^-$	$\text{AgCl} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,2223
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,337
$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0,771

Отпечатано в полном соответствии с предоставленным оригинал-макетом

Подписано в печать 23.09.2013.
Форм. 60 × 84 1/16. Гарнитура «Таймс». Печать ризографическая.
Печ. л. 6,75. Тираж 300. Заказ 228.

Лаборатория оперативной полиграфии Издательства КФУ
420045, Казань, Кр. Позиция, 2а
Тел. 233-72-12