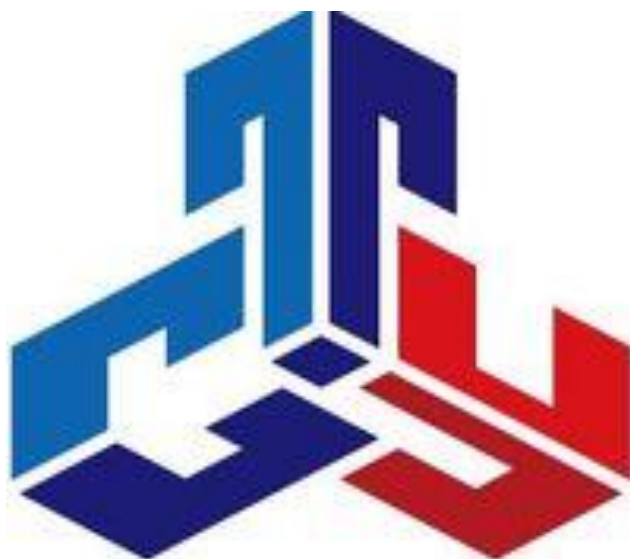


СОВРЕМЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ



А.Г.ШИРЯЕВ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ СТРОЙМАТЕРИАЛОВ
(методические указания для выполнения лабораторных работ)

Рязань, 2018

УДК 54
ББК 24.1
Ф51

Физическая химия стройматериалов (методические указания для выполнения лабораторных работ): учебно-методическое пособие/ сост. Проф., к.ф-м.н. Ширяев А.Г., Совр. техн. универ-т. – Рязань, 2018. – 44 с.-50 экз.

Рецензент: кандидат технических наук, Никандров Г.А.

Методические указания подготовлены в соответствии с образовательными стандартами для технических направлений.

Предназначено для студентов-бакалавров, обучающихся по техническим специальностям.

*Печатается по решению Ученого Совета
Современного технического университета.*

УДК 54
ББК 24.1
Ф51

© А.Г. Ширяев
© Современный технический университетт, 2018

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Физическая химия является базовой теоретической дисциплиной специальной подготовки будущих специалистов–исследователей. В курсе «Физическая химия» изучаются теоретические основы химии, методы описания количественных закономерностей протекания химических процессов, осваиваются современные физико–химические методы экспериментальных исследований и расчетов, подходы к применению законов теоретической химии к решению практических вопросов химии и химической технологии.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение в дисциплину. Физическая химия как теоретическая основа химической науки.

Химическая термодинамика. Основные понятия и определения. Термодинамические параметры и функции, системы и процессы. I закон термодинамики. Внутренняя энергия и энтальпия. Квантовая теория теплоемкости. Расчет высокотемпературных составляющих внутренней энергии и энтальпии. II закон термодинамики. Принцип Каратеодори и понятие энтропии. Статистическое толкование энтропии. Изменение энтропии в изотермических и неизотермических, обратимых и необратимых процессах, в процессах смешения идеальных газов. Постулат Планка, его использование в расчетах абсолютных энтропий твердых, жидких и газообразных веществ. Объединенное уравнение I и II законов термодинамики. Термодинамические потенциалы как критерии равновесия и направленности химических реакций в различных условиях. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца. Преобразования Лежандера. Фундаментальные уравнения химической термодинамики. III закон термодинамики и его прикладное значение.

Описание равновесий в однокомпонентных системах. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса. Диаграммы состояния однокомпонентных систем.

Основные понятия теории растворов. Газовые, жидкие, твердые, идеальные и неидеальные растворы. Полный дифференциал энергии Гиббса для систем с переменным числом частиц. Концентрация и активность компонента в растворе. Парциальные мольные величины, способы их определения из экспериментальных данных. I и II уравнения Гиббса–Дюгема. Парциальные мольные энтальпии, энтропии и химический потенциал компонента в идеальном растворе. Идея стандартизации, ее использование в термодинамических расчетах. Системы стандартных состояний.

Термохимические расчеты. Понятие "пробег химической реакции", его использование в термодинамике. Тепловой эффект химической реакции. Закон Гесса, следствия из закона Гесса. Методы расчета тепловых эффектов химических реакций. Зависимость теплового эффекта от температуры, уравнение Кирхгоффа. Методы расчета тепловых эффектов по температурным зависимостям теплоемкостей и высокотемпературным составляющим энтальпии. Особенности термохимических расчетов процессов в растворах.

Основы термодинамической теории химических равновесий. Термодинамический закон действия масс. Стандартные значения констант равновесия химических реакций для идеальных растворов. Уравнения изотермы и нормального химического сродства. Влияние температуры на химическое равновесие. Уравнение изобары химической реакции. Способы расчета констант равновесия при различных температурах. Расчет равновесного состава реакционной смеси. Неидеальные растворы. Сольватация. Летучесть и активность. Способы их определения. Стандартизация активности и летучести. Выражения для парциальных мольных величин в неидеальных растворах. Закон действия масс и особенности расчетов химических равновесий в неидеальных растворах.

Правило фаз Гиббса, закон Рауля и уравнение Шредера как основные элементы аналитического описания фазовых равновесий в двух- и многокомпонентных системах. Растворимость газов, жидких и твердых тел, ее зависимость от температуры. Аналитический и графический методы описания фазовых равновесий. Диаграммы состояния, методы их построения. Анализ диаграмм состояния в системах газ-жидкость, жидкость-твердое, жидкость-жидкость, твердое-твердое в двух- и трехкомпонентных системах. Физико-химический анализ, его разновидности. Фазовое равновесие, осложненное химическим взаимодействием компонентов. Расчет химического равновесия в гетерогенных системах.

Изотропные свойства растворов. Криоскопия и эбулиоскопия. Осмотическое давление растворов. Методы определения коэффициентов активности. Особенности межчастичных взаимодействий в растворах электролитов. Активность компонентов растворов электролитов. Средние ионные активности и коэффициенты активности. Основы теории Дебая-Хюккеля.

Электрохимия. Необратимые явления на электродах. Законы Фарадея. Электропроводность растворов электролитов. Степень диссоциации и коэффициент электропроводности. Зависимость электропроводности от концентрации и температуры. Термодинамическая теория гальванического элемента. Типы электродов. Ионоселективные электроды. Теория стеклянного электрода. Типы гальванических элементов. Анализ работы гальванического элемента с помощью уравнения Гиббса-Гельмгольца. Потенциометрический метод определения термодинамических характеристик отдельных компонентов и химических реакций в растворах электролитов.

Теоретические основы спектроскопии. Виды молекулярных спектров. Энергетические уровни молекулы и происхождение оптических молекулярных спектров. Вероятность переходов и правила отбора. Вращательные, колебательные, электронные, вращательно-колебательные и электронно-колебательные спектры двухатомных молекул. Особенности спектров многоатомных молекул и спектров конденсированных систем. Основные принципы резонансной (ЭПР и ЯМР) спектроскопии. Применение спектроскопии для определения молекулярных постоянных, идентификации веществ и исследования механизмов химических реакций.

Статистическая термодинамика. Основы квантовой статистики Больцмана. Суммы по состояниям молекулы. Расчет термодинамических функций идеальных газов из спектральных данных.

Кинетика химических реакций. Основные понятия формальной кинетики: механизм, стадии, скорость, порядок и молекулярность. Простые и сложные реакции. Кинетический закон действующих масс. Кинетика одностадийных реакций. Методы определения порядка реакций. Формальная кинетика простейших многостадийных реакций. Принцип независимости. Лимитирующая стадия. Индукционный период. Стационарный и квазистационарный режим протекания сложной реакции. Интермедиаты. Метод Боденштейна. Основы теорий элементарного химического акта. Квантово-механическое объяснение наличия потенциального барьера для химического взаимодействия. Энергия активации. Источники активации. Влияние температуры на скорость реакции. Основы теории активных соударений. Сечение соударений. Уравнение Аррениуса. Стерический фактор. Механизм элементарного акта в теории активированного комплекса. Поверхность потенциальной энергии. Интерпретация энергии активации в теории активированного комплекса. Вывод и анализ уравнения теории для константы скорости реакции. Статистический и термодинамический аспекты теории активированного комплекса. Определение энергии и энтропии активации из опытных данных. Сравнительный анализ теорий элементарного акта. Практическое и теоретическое значение химической кинетики.

Лабораторная работа №1.

Определение теплоты гидратации соли

Цель работы: Ознакомиться с калориметрическим методом измерения тепловых эффектов. Определить теплоту растворения соли. Определить теплоту образования кристаллогидрата из безводной соли для данного разбавления раствора.

Оборудование и реактивы: калориметр, мешалки, ступка, пробирка, цилиндр, воронка, пипетка, безводная соль и её кристаллогидрат, соль для определения постоянной калориметра, дистиллированная вода, термометр (цена деления не менее 0,01 град), секундомер, термометр (цена деления не менее 1 град), весы лабораторные четвертого класса точности.

Техника безопасности: помимо общелабораторных правил техники безопасности необходимо обратить внимание на следующее. При использовании термометров обращаться с ними очень аккуратно - между проведениями измерений они должны быть вытерты и лежать на столе в футлярах. Ходить по лаборатории с термометрами не допускается. Калориметр выполнен из стекла и требует бережного обращения, особенно, когда в нем находится жидкость. Снег (лёд) в пустой калориметр помещать нельзя.

Тепловой эффект химической реакции

Тепловым эффектом химической реакции называется количество тепла, которое выделяется или поглощается при протекании реакции в условиях, когда исходные вещества и продукты реакции имеют одну и ту же температуру, система не производит никакой работы кроме работы против сил внешнего давления при постоянном объеме или давлении. Растворение большинства веществ также сопровождаются тепловыми эффектами.

В соответствии с первым началом термодинамики тепловой эффект реакции при постоянном объеме Q_v равен приращению внутренней энергии системы ΔU , а тепловой эффект при постоянном давлении Q_p равен приращению ΔH . Тепловой эффект считается положительными (термохимическая система знаков) или отрицательными (термодинамическая система знаков), если тепловая энергия в ходе реакции выделяется системой.

Раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций, называется термохимией.

Если тепловой эффект прямым экспериментом определить нельзя, то его вычисляют, используя результаты вспомогательных калориметрических опытов. В основе таких расчетов лежит закон Гесса (1837 г.). В соответствии с

этим законом *тепловые эффекты химических реакций не зависят от пути, по которым протекает реакция, а зависят лишь от природы и физического состояния исходных веществ и продуктов реакции.*

Например, при помощи прямого измерения трудно определить точно величину теплоты образования кристаллогидратов, так как реакция образования кристаллогидратов из безводного твердого вещества и воды идет быстро только вначале, пока не прореагируют с водой поверхностные слои кристалликов безводного вещества, а затем реакция сильно замедляется и долго не заканчивается. Кроме того, процесс осложняется растворением вещества в воде. Однако при помощи основного закона термохимии можно определить теплоту образования кристаллогидрата. Для этого надо определить теплоту растворения безводной соли и теплоту растворения кристаллогидрата, и из первой величины вычесть вторую:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{безв}} - \Delta H_{\text{крист}}$$

Теплота растворения вещества увеличивается с увеличением количества растворителя, приходящегося на 1 моль растворяемого вещества. Поэтому под тепловым эффектом растворения понимают количество выделившейся или поглощенной теплоты при растворении 1 моля вещества в определенном количестве (не менее 400 молей) растворителя. Дальнейшее разбавление раствора очень слабо изменяет величину теплоты растворения. В целом можно сказать, что *теплотой растворения принято называть количество теплоты, поглощающейся или выделяющейся при растворении одного моля вещества в таком количестве растворителя, когда дальнейшее его добавление не сопровождается измеримым тепловым эффектом.*

Отнесенное к одному молю растворенного вещества, полное изменение энтальпии при растворении n -ва молей вещества в m -ля. молях растворителя называется *интегральной теплотой растворения* и обозначается ΔH_m . Индекс m - это численное значение концентрации раствора в молярной шкале:

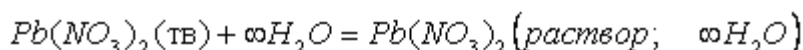
$$C_m = \frac{1000 \cdot n_{\text{в-во}}}{M \cdot n_{\text{раст-ль}}}$$

Важное преимущество молярной шкалы перед другими концентрационными шкалами заключается в том, что при изменении концентрации растворенного вещества количество молей растворителя не меняется, то есть $n_{\text{раст-ля}} = \text{const}$.

Интегральная теплота растворения зависит от температуры и концентрации, поэтому указание этих характеристик процесса является обязательным. В литературе по термохимии концентрацию раствора обычно выражают величиной разбавления, то есть числом молей растворителя, приходящимся на 1

моль растворенного вещества, а количественное соотношение компонентов при растворении представляют термодимическим уравнением, например:

Особый интерес представляет *первая интегральная теплота растворения* - изменение энтальпии при растворении 1 моля вещества в бесконечно большом количестве растворителя. В результате процесса образуется бесконечно разбавленный раствор, например,



Растворение твёрдых веществ складывается из нескольких процессов, каждый из которых сопровождается тепловым эффектом:

1. разрушение кристаллической решётки, сопровождающееся эндотермическим эффектом ($\Delta H_{кр.реш.} > 0$);
2. процесс сольватации или гидратации, сопровождающееся экзотермическим эффектом ($\Delta H_{сольв.} < 0$);
3. процесс диффузии, но этот эффект настолько мал, что его в данном случае не учитывают.

Следовательно, теплота растворения твёрдого тела определяется алгебраической суммой двух теплот:

$$\Delta H_{раст.} = \Delta H_{кр.реш.} + \Delta H_{сольв.}$$

При сольватации (гидратации) всегда выделяется теплота, то есть $\Delta H_{сольв.} < 0$.

Величина же $\Delta H_{кр.реш.}$ может быть отрицательной (при растворении газов) и положительной (при растворении твёрдых веществ).

Поэтому вещества, обладающие прочной кристаллической решеткой и слабо гидратирующиеся в растворе, растворяются с поглощением теплоты. Вещества же с непрочной кристаллической решеткой, образующие в растворе сильно гидратированные ионы, например гидроксид-ионы, растворяются с выделением теплоты. Исследование теплот растворения и зависимости их от концентрации позволяет получить много информации о строении раствора.

Калориметр и методика калориметрических измерений

Измерение тепловых эффектов производится в калориметрах различных конструкций. Калориметром называют прибор, служащий для измерения тепловых эффектов различных физико-химических процессов, а также для измерения теплоемкостей. Простейший калориметр (рис. 1) состоит из сосуда, изготовленного из материала, не проводящего тепло, в который помещается исследуемое вещество и защитной оболочки, уменьшающей тепловое взаимодействие калориметра и исследуемого вещества с окружающей средой.

Совокупность частей калориметра, между которыми распределяется подлежащее определению тепло, называется калориметрической системой.

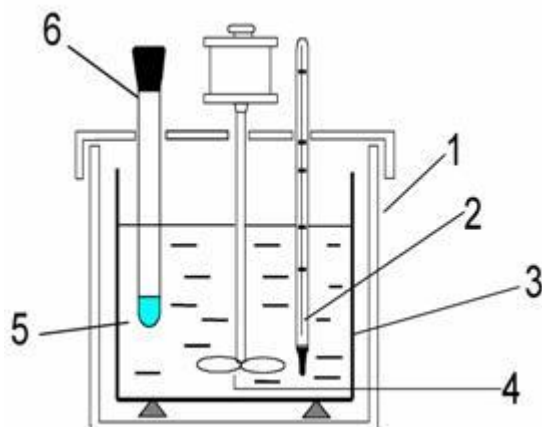


Рис. 1. Схема калориметра: 1 - внешний сосуд; 2 - термометр; 3 - калориметрический стакан; 4 - мешалка; 5 - вода; 6 - пробирка с веществом, закрытая пробкой

Поскольку во время опыта давление в калориметрической системе остается постоянным и равным атмосферному давлению, то $-\bar{Q}_p = \Delta H$.

В крышке калориметра сделаны отверстия для введения исследуемого вещества, термометра, перемешивающего устройства.

Температуру измеряют с помощью обычного термометра с интервалом измерений 0-25 °С и ценой деления 0,01°С. Отсчет показаний проводят с точностью до 0,005 °. Перемешивание раствора производят ручной мешалкой, которая при вращении не должна задевать частей калориметра.

Для учета теплообмена калориметра с окружающей средой и определения истинного изменения температуры во время опыта весь калориметрический процесс делятся на три периода:

1. *предварительный период*, продолжающийся 5 мин;
2. *главный период* - время протекания изучаемого процесса, то есть период, в течение которого будет растворяться соль;
3. *заключительный период*, продолжающийся 5 мин.

С начала калориметрического опыта раствор равномерно и непрерывно перемешивают мешалкой, при этом скорость движения её должна быть одинакова во всех трех периодах.

Соли, необходимые для определения постоянной калориметра и теплоты гидратации, указываются преподавателем. Навески солей рассчитываются по заданной величине разбавления (l) по формуле:

$$l = \frac{n_{\text{воды}}}{n_{\text{соли}}}, \text{ где } n - \text{ число молей. (1.1)}$$

Рассчитанные величины навесок солей, разбавление, объем взятой воды заносятся в следующую таблицу:

Таблица 1

$V_{\text{воды}}$, мл	Разбавление, l	Соль для определения константы	Масса, г
		безводная	
		кристаллогидрат	

Для определения теплоты гидратации соли необходимо определить теплоту растворения 1 моль безводной соли и её кристаллогидрата. Предварительно определяется постоянная калориметра.

Определение постоянной калориметра

Перед измерением тепловых эффектов необходимо определить постоянную калориметра K . По физическому смыслу K представляет количество тепла, необходимое для нагревания калориметра на 1°C . Величина K постоянна только для данного калориметра и данного количества жидкости. Эта постоянная зависит от теплоемкости всех составных частей калориметра. Для нагревания калориметра на Δt потребуется тепла:

$$\bar{Q} = K \cdot \Delta t \quad (1.2)$$

Значение K можно рассчитать по массам и теплоемкостям составных частей системы, однако результат будет неточным. Более точное значение K получают экспериментально. Для этого вводят в калориметр известное количество тепла, например, путем растворения точного количества вещества (табл. 1), теплота растворения которого известна. Определив Δt , вычисляют по уравнению 1.2 значение K .

Таблица 2

Соль для определения постоянной калориметра	KCl	NH_4NO_3	KNO_3	NH_4Cl
Теплота растворения, \bar{Q}_p , кДж/моль	-17,51	-25,82	-34,99	-15,02

Для определения K в калориметр наливают мерным цилиндром заданный объем дистиллированной воды, опускают мешалку, закрывают калориметр крышкой и погружают в него термометр так, чтобы ртутный шарик находился в средней части жидкости. Температура воды должна быть комнатной ($20 - 21^\circ \text{C}$).

В чистую сухую пробирку насыпают навеску соли для определения постоянной калориметра. Пробирку закрывают резиновой пробкой и вставляют в калориметр так, чтобы нижняя часть пробирки с солью находилась в воде, и приступают к калориметрическому опыту.

Результаты калориметрических измерений заносят в таблицу 3.

1. Предварительный период.

Начинают перемешивать воду и записывают показания термометра через каждую минуту в течение 5 минут. Для отсчёта времени удобнее пользоваться секундомером. Результаты калориметрических наблюдений записывают в таблицу. (См. форму отчёта).

2. Главный период.

Не останавливая секундомера, вынимают пробирку (её берут только за резиновое кольцо), открывают и быстро высыпают соль с помощью воронки через отверстие в калориметре, которое затем закрывают заранее подобранной пробкой. Так как в этот период происходит быстрое изменение температуры, её надо фиксировать через 10-15 секунд до тех пор, пока вся соль не растворится.

Пустую пробирку в раствор не погружают, поэтому её теплоёмкость не учитывают при вычислении константы. Высыпав соль, пробирку закрывают пробкой и по окончании опыта вытирают снаружи досуха и взвешивают для точного определения навески растворённой соли.

3. Заключительный период.

Он идёт после главного и продолжается 5 минут. Отсчёт температуры производят через минуту.

Таблица 3

Периоды	Время	Изменение температуры °С при растворении		
		КСІ	Безводной	Кристаллогидрата
Предварительный (5 мин)	1			
	2			
	3			
	4			
	5			
Главный (время растворения соли)				
Заключительный (5 мин)	1			
	2			
	3			
	4			
	5			

Определение теплоты растворения безводной соли

После того как найдено изменение температуры при определении постоянной калориметра K , аналогично определяют теплоту растворения безводной соли, то есть фактически решается обратная задача.

Результаты калориметрических измерений заносят в таблицу 3.

Определение теплоты растворения кристаллогидрата

Кристаллогидрат тщательно растирают в ступке в порошок, взвешивают рассчитанное количество и высыпают в чистую сухую пробирку.

Воды для растворения кристаллогидрата необходимо взять меньше, учитывая количество воды, которое содержится в нём.

$$m_{\text{воды}} = m_{\text{кристаллогидрата}} - m_{\text{безв. соли}} = V_{\text{воды}} \text{ мл}$$

Для этого в цилиндр заливают заданное количество воды и пипеткой отбирают количество воды, содержащееся в кристаллогидрате. Воду наливают в калориметр, погружают в неё пробирку с кристаллогидратом и приступают к калориметрическим измерениям.

Результаты калориметрических измерений заносят в таблицу 3.

Обработка результатов

Расчёт постоянной калориметра. На основании полученных данных (табл. 3) построить графики $t = f(\tau)$ для определения действительного изменения температуры (Δt) при растворении соли, по которой проводилось измерение постоянной калориметра K .

График строят на миллиметровой бумаге, в масштабе 1 мин = 1 см на оси абсцисс откладывают время, на оси ординат - температуру, выбор масштаба которой зависит от величины Δt . При $\Delta t \leq 1^\circ \text{C}$, $1^\circ = 10 \text{ см}$; при $\Delta t \geq 1^\circ \text{C}$, $1^\circ = 5 \text{ см}$.

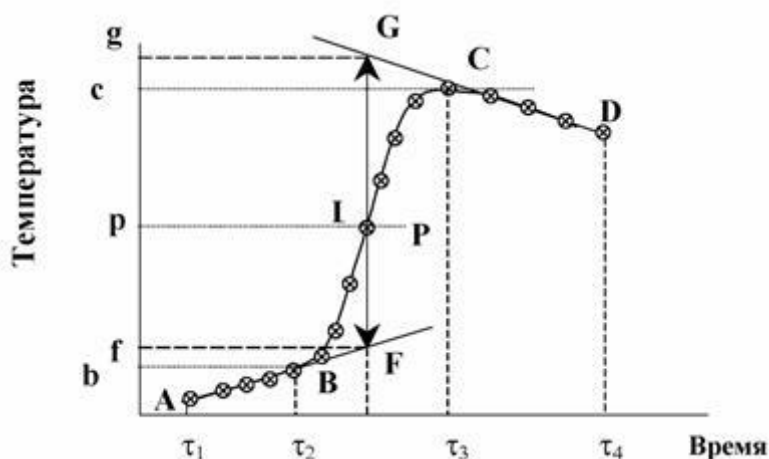


Рис. 2. Графическое определение изменения температуры в ходе калориметрического опыта при измерении экзотермического эффекта:

$(\tau_1 - \tau_2)$ - предварительный период; $(\tau_2 - \tau_3)$ - главный период; $(\tau_3 - \tau_4)$ - заключительный период.

Вычисление Δt . При определении Δt необходимо учитывать, что в процессе опыта калориметр непрерывно обменивается теплом с окружающей средой, то есть получает или отдает некоторое количество тепла. Наиболее простой способ учета теплообмена - графический. После нанесения на график всех экспериментальных точек получается кривая ABCD (рис. 2). Участок AB называется предварительным периодом, BC - главным, CD - заключительным. Экстраполируют зависимость температуры от времени предварительного и заключительного периодов на время главного периода (линии AF и GD). На ось ординат наносят точки b и c, соответствующие начальной и конечной температурам главного периода. Через середину отрезка bc проводят линию Pp, пересечение которой с линией ABCD дает точку L. Через эту точку проводят вертикальную прямую до пересечения с прямыми AF и GD. Отрезок fg и будет равен Δt . Характер линии BC зависит от условий протекания теплового процесса (например, от размешивания), наклон кривых AB и CD зависит от характера теплообмена с окружающей средой. Таким образом, по виду кривой ABCD можно судить о качестве проведенного опыта.

Определив Δt , необходимо рассчитать постоянную калориметра K :

$$K = \frac{Q_p \cdot m_c}{\Delta t \cdot M_c} \quad (1.4)$$

где: Q_p - тепловой эффект растворения 1 моля соли, m_c - масса соли, M_c - молярная масса соли, Δt - изменение температуры.

Расчёт теплоты растворения безводной соли и её кристаллогидрата

Аналогично, как было показано выше, построить графики для определения Δt при растворении безводной соли и её кристаллогидрата. Рассчитать теплоты растворения безводной соли и её кристаллогидрата по уравнению (1.5) для данного разбавления раствора:

$$Q_p = \frac{K \cdot \Delta t \cdot M_c}{m_c} \quad (1.5)$$

где: Q_p - тепловой эффект растворения 1 моля соли, m_c - масса соли, M_c - молярная масса соли, Δt - изменение температуры.

Расчёт теплоты гидратации

Теплоту образования Q кристаллогидрата из безводной соли вычисляют по уравнению:

$$Q = Q_{\text{безв}} - Q_{\text{крист}} \quad (1.6)$$

Отчёт о работе

1. Построить графики, заполнить таблицы 1 и 3, выполнить необходимые расчеты для определения постоянной калориметра, теплоты растворения безводной соли и её кристаллогидрата.
2. Привести термохимическую схему, иллюстрирующую расчёт теплоты гидратации по закону Гесса.
3. Рассчитать теплоту гидратации.
4. Используя справочные данные по теплотам гидратации (сольватации) рассчитать погрешность эксперимента. Проанализировать причины погрешности.
5. Сделать вывод по работе.
6. Ответить на контрольные вопросы, решить задачи.

Примерные контрольные вопросы

1. Дать определение понятий: "термодинамическая система", "открытая система", "закрытая система", "изолированная система". Привести примеры.
2. Дать определение понятия "процесс" ? Дать определение изотермических, адиабатических, изобарических и изохорических процессов. Графическое изображение процессов.
3. Дать определение понятий: работа, теплота, внутренняя энергия. Каковы общие черты теплоты и работы ? Их отличия ?
4. Что такое функция состояния ? Привести примеры.
5. Содержание и формулировка 1-го начала термодинамики.
6. Первый закон термодинамики для различных процессов. Вывести математические выражения для теплоты и работы следующих процессов: изохорного, изобарного, изотермического, адиабатического.
7. Что такое энтальпия, её физический смысл.
8. Тепловой эффект реакции. Соотношение между теплотами реакций при постоянном давлении и при постоянном объеме.
9. Закон Гесса, следствия из него (на примерах реакций).
10. Термодинамическая и термохимическая системы знаков для тепловых эффектов реакций.
11. Теплота образования, стандартная теплота образования. Расчет теплового эффекта по теплотам образования. Пример.
12. Теплота сгорания, стандартная теплота сгорания. Расчет теплового эффекта по теплотам сгорания. Пример.
13. Зависимость теплоты реакции от температуры. Уравнение Кирхгоффа и его решение.
14. В чем заключается калориметрический метод измерения теплоты гидратации соли ?
15. Физический смысл постоянной калориметра.
16. Рассмотреть термохимическую схему расчета теплоты гидратации медного купороса на основе закона Гесса.

Теплота растворения. Почему процессы растворения веществ могут протекать не только с экзотермическим, но и с эндотермическим эффектом.

Лабораторная работа №2.

Определение константы равновесия и термодинамического потенциала реакции сульфосалициловой кислоты с трёххлористым железом

Цель работы: Определение константы равновесия, константы нестойкости, термодинамического потенциала реакции сульфосалициловой кислоты с трёххлористым железом.

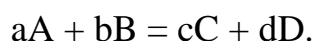
Приборы и оборудование: мерные колбочки на 50 мл, растворы соляной кислоты, сульфосалициловой кислоты и хлорида железа (III), фотоэлектрический калориметр, пипетки, груша, фильтровальная бумага.

Техника безопасности: помимо общелабораторных правил техники безопасности необходимо обратить внимание на следующее. В ходе работы используются кислоты. Необходимые их количества отбирают мерным цилиндром или пипеткой. При использовании пипетки в качестве засасывающего устройства использовать грушу (ртом засасывать жидкость категорически запрещается). Фотоэлектроколориметр является электрическим прибором, поэтому недопустимо работать с ним с влажными руками. Перед работой необходимо проверить наличие заземления на приборе. Недопустимо попадание кислоты внутрь фотоэлектроколориметра.

Химическое равновесие

Состояние равновесия - это такое термодинамическое состояние системы, в ходе которого не протекает каких-либо изменений, причем это изменение не обусловлено протеканием внешних процессов. В соответствии с этим *химическое равновесие - это такое состояние системы, когда число молекул в системе остается постоянным во времени при постоянных внешних условиях.* Таким образом в системе имеются как продукты, так и реагенты, и при этом не происходит изменения их концентраций. Такие концентрации называются равновесными.

Допустим, что происходит реакция между веществами А, В, С, D по уравнению:



В зависимости от условий эта реакция может протекать самопроизвольно как в прямом, так и в обратном направлении. Химическая реакция протекает самопроизвольно до тех пор, пока не достигнуто химическое равновесие между реагирующими веществами. Условия химического равновесия, как и всякого равновесия определяются термодинамическим или молекулярно-статистическим методом.

Термодинамически химическое равновесие определяется как соотношение концентраций исходных веществ и продуктов реакций, при котором энтропия системы имеет максимальное, а энтальпия - минимальное значения. Условием термодинамического химического равновесия является соотношение концентраций продуктов реакций и исходных веществ, при котором в реакционной системе $dG = 0$, причем энергия Гиббса имеет минимальное значение.

Молекулярно-статистически химическое равновесие определяется как такое состояние, при котором скорости прямой и обратной реакции равны друг другу, при этом равновесие наступает тогда, когда состав смеси с течением времени не меняется при постоянных внешних условиях. В этих условиях скорости прямой и обратной реакции равны и их отношение определяет константу равновесия (в частности для вышеуказанного уравнения можно записать):

$$K_p = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Энергия Гиббса и константа равновесия связаны между собой выражением:

$$-\Delta G = RT \ln K_p$$

Система, состояние которой характеризуется двумя признаками - неизменностью состава и подвижностью, называется равновесной системой, а состав её - равновесным составом.

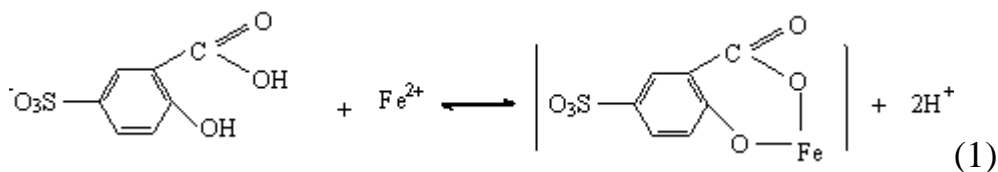
Условия устойчивости равновесия:

1. Неизменность равновесия при постоянных внешних условиях.
2. Подвижность равновесия (самопроизвольное восстановление равновесия после прекращения внешнего воздействия).
3. Динамический характер равновесия.
4. Минимум характеристических функций или экстремальное значение других.

Химическое равновесие может смещаться при изменении начальных концентраций реагирующих веществ, но константа же равновесия остается неизменной. Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывать внешние воздействие, то в системе происходит такое смещение равновесия, которое ослабляет это воздействие (*принцип Ле-Шателье*).

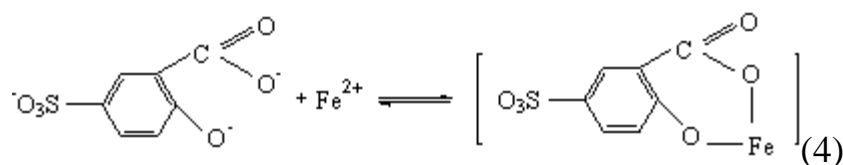
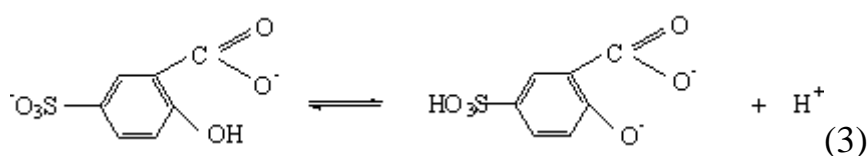
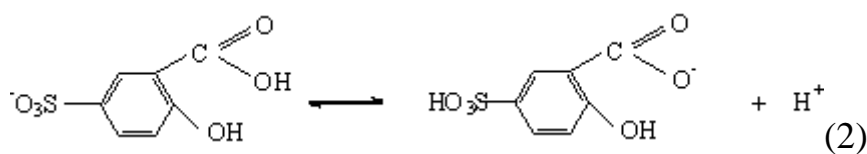
Основная задача экспериментального изучения химического равновесия - определение состава равновесной смеси. Рассмотрим следующую химическую реакцию.

Известно, что в кислом растворе при $\text{pH} = 2 \div 2,25$ образуется комплексный катион фиолетового цвета при реакции сульфосалициловой кислоты (SSal) с FeCl_3 :



Целью данной работы является определение константы равновесия реакции (1), вычисление ΔG^0 при комнатной температуре и определение константы нестойкости железо-сульфосалицилатного комплекса.

Реакция (1) является суммарной. В растворе протекает ряд последовательных реакций:



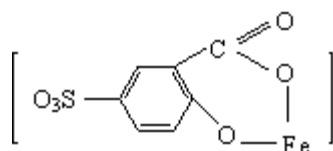
Если константы равновесия реакций 1, 2, 3, 4 обозначить соответственно K_p , K_1 , K_2 , K_3 , то между ними существует соотношение:

$$K_p = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$$

Константы диссоциации сульфосалициловой кислоты в воде в первой (K_1) и второй (K_2) стадии известны и равны при комнатной температуре соответственно $1,4 \cdot 10^{-3}$ и $1,8 \cdot 10^{-12}$.

Экспериментально определенная величина K_p и известные из литературы K_1 и K_2 позволяют вычислить константу устойчивости K_3 или обратную ей величину, называемую константой нестойкости железо-сульфосалицилатного комплекса K_n (см. уравнение 4).

Принцип колориметрического определения концентрации комплекса



основан на законе Ламберта-Бера.

Ламберт установил, что ослабление интенсивности dJ света, прошедшего через слой толщиной dl , прямопропорционально толщине слоя и интенсивности падающего света J . Бер показал, что поглощение тонким слоем прямо пропорциональному числу частиц (молекул) или их концентрации в слое. Сказанное можно записать в виде уравнения:

$$J = J_0 \cdot e^{-kcl}$$

где: J_0 - интенсивность светового потока до прохождения поглощающего слоя; J - то же после поглощения в слое толщиной l ; K - молекулярный коэффициент поглощения - некоторая постоянная величина, зависящая от длины падающего света, природы растворенного вещества и температуры раствора; c - молярная концентрация.

Логарифм отношения J_0 к J носит название поглощения, или оптической плотности раствора (D):

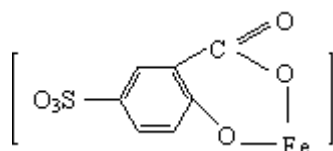
$$D = \lg \frac{J_0}{J} = \frac{k}{2,3} \cdot l \cdot c$$

Из этого уравнения видно, что D прямо пропорционально концентрации вещества в растворе. Для измерения оптической плотности пользуются фотоэлектрическим колориметром (методика работы на приборе описана в работе 3 (вариант 2)).

Для определения концентрации раствора обычно пользуются шкалой оптической плотности.

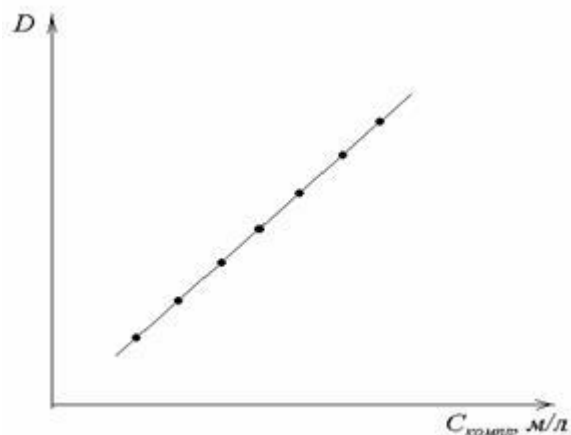
Порядок выполнения работы

Определение концентрации вещества в растворе



Для определения концентрации комплекса, имеющего фиолетовую окраску, необходимо построить градуировочную кривую по ряду стандартных растворов известной концентрации железо-сульфосалицилатного комплекса.

Имея градуировочную кривую, можно определить неизвестную концентрацию вещества в растворе. Для этого определяют оптическую плотность раствора с неизвестной концентрацией для той же кюветы, для которой получена градуировочная кривая.



Построение градуировочного графика

Возьмите у лаборанта раствор FeCl_3 в 0,05 Н соляной кислоте и растворы сульфосалициловой и соляной кислот. Концентрацию раствора сообщит лаборант.

Для построения градуировочной прямой приготовить пять растворов. Для этого в мерные колбочки на 50 мл влейте пипетками указанные в таблице количества растворов исследуемых веществ, затем доведите дистиллированной водой до метки и встряхните.

Таблица 1

$\text{FeCl}_3 + 0,05$ н мл HCl	2,5+7,5	3+7	3,5+6,5	4,5+5,5	6+4	5+5
SSal кислота, мл	5	6	7	9	8	10
$C_{\text{КОМПЛЕКС}}$, МОЛЬ/Л						
D						

Рассчитайте концентрации трехвалентного железа в полученных растворах (в молях на литр). Они будут равны концентрациям сульфосалицилатного комплекса, так как в условиях избытка кислоты все железо вступает в реакцию. Для каждого раствора определите оптическую плотность по колориметру и постройте градуировочную прямую.

Определение концентрации комплекса в исследуемых растворах

Приготовить четыре раствора, смешивая следующие количества растворов FeCl_3 и SSal-кислоты, мл:

Таблица 2

FeCl ₃ + 0,05 н мл HCl	4+6	4,5+5,5	5+5	5,5+4,5	6+4	6,5+3,5
SSal кислота, мл	6	5,5	5	4,5	4	3,5
C _{комплекса} , МОЛЬ/Л						
D						

И один раствор для сравнения: 10 мл раствора HCl и 10 мл раствора SSal.

Полученные смеси разбавить до 50 мл дистиллированной водой и приступить к их колориметрированию. За время приготовления растворов в них практически установилось равновесие. По градуировочному графику, зная оптическую плотность исследуемого раствора, определите концентрацию в нем железо-сульфосалицилатного комплекса.

Расчет константы равновесия

Константа равновесия K_p рассчитывается на основании закона действующих масс по выражению:

$$K_p = \frac{C_K \cdot C_{H^+}^2}{C_{Fe^{3+}} \cdot C_{SSal}} \quad (5), \text{ где}$$

C_K - равновесная концентрация (моль/л), определяемая по градуировочной прямой.

C_{H^+} - равновесная концентрация ионов водорода в исследуемом растворе принимается равной сумме концентрации соляной кислоты и устроенной концентрации образующегося комплекса.

C_{SSal} - равновесная концентрация сульфосалициловой кислоты равна разности ее начальной концентрации и концентрации образующегося комплекса.

$C_{Fe^{3+}}$ - равновесная концентрации ионов Fe^{3+} , численно равна разности начальной и израсходованной на образование комплекса.

Начальные концентрации рассчитываются исходя из количества объема, взятого для реакции и доведенного до 50 мл. Израсходованные концентрации численно равны $C_{\text{комплекса}}$, определенным по градуировочным графикам.

Обработка результатов

1. По вычисленным равновесным концентрациям рассчитываются K_p для каждого исследуемого раствора и рассчитывают $K_{p(ср)}$ (как среднее арифметическое отдельных измерений).
2. По известным величинам K_p , K_1 и K_2 вычисляют константу нестойкости железо-сульфосалицилатного комплекса.
3. Определяют ΔG_0 по уравнению. $\Delta G_0 = -RT \ln K_p$.
4. Определяют среднюю квадратичную ошибку.
5. Результат представляют как: $K_p \pm \sigma$

Результаты изменений рекомендуется представить в виде таблиц 3 и 4.

Таблица 3.

No.	1	2	3	4	5	6
$C_{Fe^{3+}} \cdot 10^{-3}, M$						
$C_{Ssal} \cdot 10^{-3}, M$						
Константа равновесия (K_p)						
Константа нестойкости (K_H)						
ΔG^0 , Дж						

Таблица 4.

№	K _p	ε _i	ε _i ²	Примечание
1				$\epsilon_i = K_p + K_H$ $\sigma = \pm \sum \left[\frac{\epsilon_i^2}{n(n-1)} \right]^{1/2}$ $K_p = K_p \pm \sigma$
2				
3				
4				
5				
6				
Среднее значение	K_p	$\sum \epsilon_i$	$\sum \epsilon_i^2$	

Форма отчета

1. Выполнить расчеты согласно пункта "обработка результатов".
2. Заполнить все таблицы (табл. 1, табл. 2, табл. 3, табл. 4) по работе.
3. Представить градуировочный график.
4. Сделать вывод по работе.

Примерные контрольные вопросы

1. Химическое равновесие. Общие условия равновесия химического процесса.
2. Кинетический вывод закона действующих масс.
3. Термодинамический вывод закона действующих масс методом термодинамических потенциалов.
4. Вывод закона действующих масс методом циклов (ящик Вант-Гоффа).
5. Изотерма химической реакции.
6. Константа равновесия. Связь констант равновесия, выраженных через концентрацию, давление, мольную долю, фугитивность, активность.
7. Принцип смещения химического равновесия. Влияние концентрации реагирующих веществ, давления, температуры на химическое равновесие.
8. Уравнения изохоры и изобары.
9. Изотерма химической реакции. Направление химической реакции. Стандартная энергия Гиббса реакции.
10. Расчет константы равновесия гетерогенной химической реакции.
11. Способы расчета K_p и равновесного выхода продуктов реакции.

Лабораторная работа №3.

ИЗУЧЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКИЙ РАСТВОР – ПАР В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ

Задания к работе

1. Определить на приборе Свентославского температуры кипения двух неограниченно смешивающихся органических растворителей и их смесей различных концентраций (по указанию преподавателя); отобрать пробы конденсата.
2. Определить показатели преломления чистых веществ, исходных растворов и проб конденсата.
3. Построить калибровочный график зависимости показателя преломления от состава раствора и с его помощью определить состав проб конденсата.
4. Построить диаграмму температура кипения – состав жидкости и равновесного пара; сделать вывод о наличии либо отсутствии отклонений от закона Рауля для изученной системы. В случае наличия экстремума на кривой состав – температура кипения определить состав азеотропной смеси.

Описание работы

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

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

1. Приготовление растворов

В сухих колбах с притёртыми пробками приготавливают по 15 мл растворов шести различных концентраций, смешивая отмеренные с помощью пипетки количества каких-либо органических растворителей (по указанию преподава-

теля или лаборанта). Колбы с растворами следует держать плотно закрытыми.

Объёмы компонентов, используемые для приготовления растворов, указаны в таблице 1, в которую впоследствии заносятся и все полученные экспериментальные данные.

Таблица 1.

№№ колб	V _A , мл	V _B , мл	W _B (р-р)	t _{кип} , °С	n	W _B (пар)	X _B (пар)
1	15	0	0				
2	13	2	0.133				
3	11	4	0.267				
4	9	6	0.400				
5	7	8	0.533				
6	5	10	0.667				
7	3	12	0.800				
8	0	15	1				

Здесь W_B – объёмная доля компонента В соответственно в растворе и конденсате;

V_A и V_B – объёмы компонентов А и В, используемые для приготовления растворов;

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

n – показатель преломления конденсата.

2. Определение температур кипения и отбор проб конденсата

Определение температур кипения и отбор проб конденсата осуществляется с использованием прибора Свентославского. Схема прибора приведена на рис.

1. Внимание! При выполнении работы используется открытое пламя! Работу надлежит выполнять только под тягой с соблюдением всех необходимых мер безопасности!

В перегонный куб помещают 15 мл исследуемой жидкости (раствора либо чистого компонента) и спиртовкой нагревают жидкость до стабильного кипения (кран для слива конденсата при этом должен быть закрыт). После появления жидкости в кармане для сбора конденсата записывают температуру кипения. Скорость нагрева подбирают опытным путём таким образом, чтобы накопление конденсата в кармане происходило вожно медленнее. Во избежание перегрева жидкости в перегонный куб следует поместить кипяточные камешки.

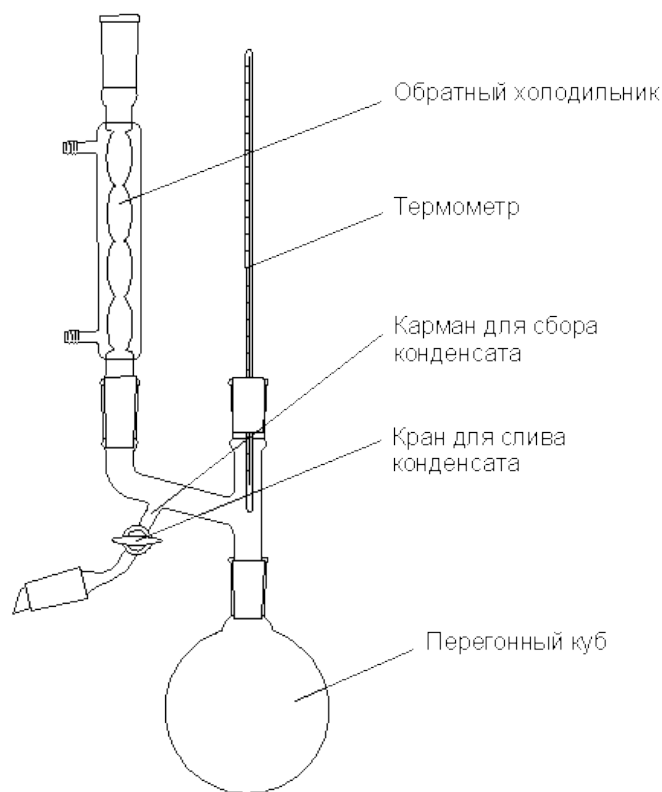


Рисунок 1. Прибор Свентославского

После заполнения кармана нагревание немедленно прекращают и гасят спиртовку. Конденсат переливают из кармана в нумерованную пробирку с притёртой пробкой.

Кубовой остаток сливают под тягой в специально отведённую склянку, прибор тщательно продувают воздухом для удаления остатков жидкости. После этого приступают к следующему опыту.

3. Определение состава пара

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

$$W_B = \frac{V_B}{V_A + V_B} \quad (1)$$

Определение состава конденсата производится по калибровочному графику. Для его построения измеряют показатели преломления чистых компонентов А и В (или, если нет уверенности в чистоте исходных растворителей, для

конденсата, собранного при определении температур их кипения) и проводят на графике зависимости показателя преломления n от объёмной доли W_B компонента В прямую, соединяющую полученные значения (рис. 2).

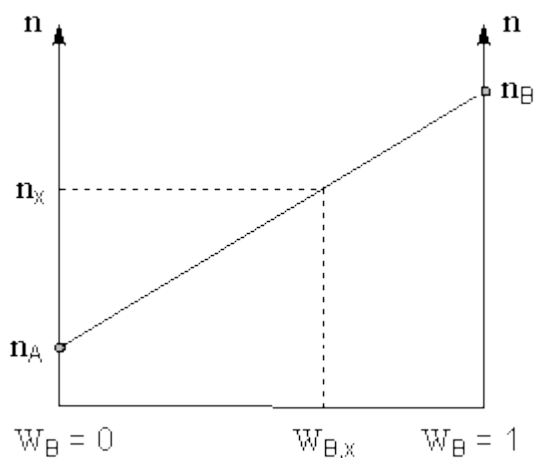


Рисунок 2. Калибровочный график зависимости показателя преломления от состава

По величинам показателей преломления образцов конденсата n_x определяют с помощью калибровочного графика объёмную долю компонента В. Полученные результаты заносят в таблицу 1.

4. Построение диаграммы температура кипения – состав

Полученные данные позволяют построить диаграмму состояния системы в координатах температура – состав, выраженный в объёмных долях. Однако на практике, как правило, используются диаграммы состояния, в которых состав системы выражен в мольных долях. Поэтому для построения диаграммы состояния системы необходимо пересчитать содержание компонента В из объёмной доли W_B в мольную долю X_B по формуле (2):

$$X_B = \left(1 + \frac{M_B \rho_A}{M_A \rho_B} \frac{1 - W_B}{W_B} \right)^{-1} \quad (2)$$

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

После пересчёта состава раствора и пара в мольные доли строят диаграмму состояния системы. На графике в координатах состав - температура наносят точки, образующие две зависимости: зависимость температуры кипения от состава раствора и зависимость температуры кипения раствора от состава равновесного пара (рис. 3). Соединяя эти точки, получают диаграмму состояния системы.

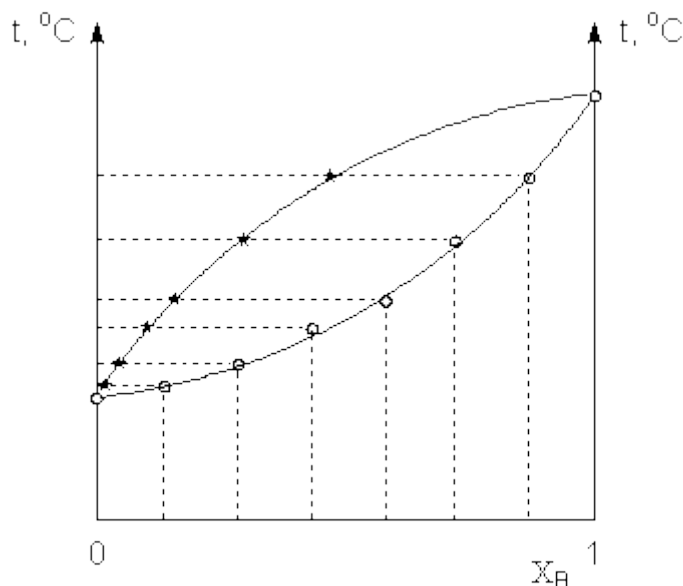


Рисунок 3. Построение диаграммы состояния системы
раствор – пар.

В таблице 2 приведены характеристики растворителей, используемых при выполнении данной лабораторной работы. Величины показателя преломления и плотности даны для температуры 20 °С.

Таблица 2.

Некоторые характеристики используемых растворителей

Растворитель	М, г/моль	$t_{\text{кип}}$, °С	ρ_{20} , г/см ³	n_{20}
Четырёххлористый углерод (CCl ₄)	153.8	76.7	1.5939	1.4585
Хлороформ (CHCl ₃)	119.4	61.1	1.4985	1.4432
Гексан (C ₆ H ₁₄)	86.2	68.7	0.6594	1.3751
Гептан (C ₇ H ₁₆)	100.2	98.4	0.6838	1.3876
Октан (C ₈ H ₁₈)	114.2	124.7	0.7025	1.3975
Толуол (C ₇ H ₈)	92.1	110.6	0.8669	1.4969
Ацетон (C ₃ H ₆ O)	58.1	56.0	0.7920	1.3591

Лабораторная работа №4.

Измерение электродвижущей силы электрохимических (гальванических) элементов

Цель работы: Измерить электродвижущую силу гальванического элемента. Определить потенциал электрода. Проанализировать зависимость ЭДС от концентрации растворов.

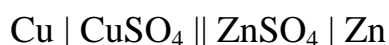
Оборудование и реактивы: Потенциометр, источник питания постоянного тока, гальванометр, нормальный элемент Вестона, хлорсеребряный электрод, цинковый электрод, медный электрод, медные провода с клеммами, соляной мостик, фильтровальная бумага, наждачная бумага, растворы $ZnSO_4$ (0.1 М и 0,01 М) и $CuSO_4$ (0.1 М и 0,01 М), насыщенный раствор KCl .

Техника безопасности: помимо общелабораторных правил техники безопасности необходимо обратить внимание на следующее. Перед работой необходимо проверить наличие заземления на приборах. При работе с потенциометром руки должны быть сухие (чтобы не ударило током).

Гальванический элемент

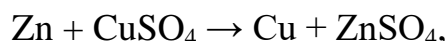
Прибор, в котором в результате химической реакции получают электрическую энергию, то есть химическую энергию превращают в электрическую, называется гальваническим элементом.

Гальванический элемент состоит из двух или нескольких соприкасающихся друг с другом растворов электролитов, в которые погружены металлические пластинки - электроды, соединенные между собой внешним проводником. Примером такой системы может служить медно-цинковый гальванический элемент, который схематически можно представить следующим образом:

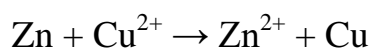


раствор раствор

В этом элементе электрическую энергию получают в результате химической реакции:



или



Неполная электролитическая диссоциация, то есть распад не всех молекул растворенного вещества на ионы происходит только в растворах слабых электролитов. Для таких растворов можно говорить о концентрации ионов. Для сильных электролитов полная электролитическая диссоциация всех молекул растворенного вещества наблюдается даже в концентрированных растворах, но образовавшиеся ионы испытывают электростатическое взаимодействие. Межионные силы вызывают отклонение поведения раствора сильных электролитов от законов идеальных растворов. Для того чтобы эти законы можно было применить к растворам сильных электролитов, в формулы вместо величины общей концентрации вводят величину активности:

$$\alpha = \gamma \cdot C,$$

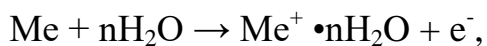
где α - активность; γ - коэффициент активности; C концентрация растворенного вещества в моль/л.

При бесконечном разбавлении раствора сильного электролита $\gamma=1$ и $\alpha = C$.

Электродвижущая сила

В зависимости от природы металлов, погруженных в электролит, от концентрации электролита и температуры в гальваническом элементе возникает электродвижущая сила (ЭДС). Последняя представляет разность потенциалов, возникающих на границе раздела металл - электролит.

Возникновение ЭДС в гальваническом элементе объясняется следующим образом. При погружении металлической пластинки в воду атомы металла, находящиеся в его поверхностном слое, под действием сильно полярных молекул воды гидратируются. В результате гидратации связь их с остальными атомами ослабляется и некоторое количество атомов, отрываясь от металла переходит в виде гидратированных ионов в слой жидкости, прилегающий к поверхности металла; металлическая пластинка заряжается при этом отрицательно:



где Me - атом металла; Me^+ - гидратированный ион металла; e^- - электрон.

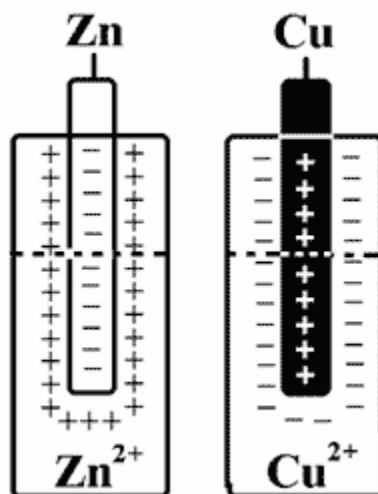


Рис.1. Схема возникновения электродного потенциала: цинковый электрод и медный электрод

Между положительно заряженными ионами, перешедшими в раствор, и отрицательно заряженной пластинкой металла возникает электростатическое притяжение, что препятствует дальнейшему течению процесса. Однако процесс не останавливается, то есть переход ионов металла в жидкость не прекращается, но одновременно с такой же скоростью протекает обратный процесс перехода ионов из раствора на поверхность металла. В системе устанавливается подвижное равновесие. При этом на границе соприкосновения металла с раствором происходит образование двойного электрического слоя (рис. 1). Между металлом и окружающей водной средой возникает разность потенциалов.

Разность потенциалов, проявляющаяся на поверхности соприкосновения металла и жидкости, называется электродным потенциалом. Металлы в зависимости от их строения и прочности связи между атомами обладают различной способностью к переходу в раствор в виде ионов.

Каждому металлу соответствует своя равновесная разность потенциалов и равновесная концентрация ионов в растворе.

Явление перехода атома в виде ионов наблюдается и при погружении металла в водный раствор своей соли. Здесь, так же как и при погружении металла в воду, часть атомов металла переходит в виде ионов в слой раствора, прилегающий к поверхности металла. Одновременно из раствора на поверхность металла переходят ионы, обладающие достаточно большой кинетической энергией. При этом могут наблюдаться следующие явления.

Скорость перехода ионов в раствор может быть больше, чем скорость разряда и осаждения их на металле. В этом случае поверхность металла заряжается отрицательно благодаря избытку оставшихся электронов.

У металлов, атомы которых обладают слабой способностью к переходу в раствор, скорость перехода ионов из раствора на металл будет больше скорости перехода ионов металла в раствор. При этом поверхность металла заряжается положительно, а раствор у поверхности его - отрицательно.

И наконец, возможно такое явление, когда не происходит адсорбция и десорбция ионов на поверхности металла. В этом случае электрод не заряжен, его потенциал соответствует потенциалу нулевого заряда (нулевой точке).

Электрическое поле, создаваемое заряженным металлом в окружающих слоях раствора, вызывает неравномерное распределение ионов в жидкости. Когда металл заряжен отрицательно, то катионы, находящиеся в этих слоях, притягиваются металлом и их концентрация в слоях, окружающих металл, будет повышена, особенно в слое, непосредственно прилегающем к металлу.

Гальванический элемент Даниэля-Якоби

Рассмотрим гальванический элемент Даниэля-Якоби, где цинковая и медная пластинки опущены в растворы своих солей, разделенных диафрагмой.

Цинк лучше растворяется в растворах своих солей то есть легче отдает ионы в раствор, чем медь, и поэтому он заряжается отрицательно. На поверхности цинка будет находиться избыток электронов. В то же время медь, обладая меньшей скоростью растворения, заряжается положительно, так как скорость перехода ионов из раствора на поверхность меди больше, чем скорость перехода ионов меди с пластинки в раствор. На поверхности пластинки в результате этого возникает недостаток электронов - пластинка заряжается положительно (рис.1). Если соединить эти пластинки проводником (например, медной проволокой), то избыточная часть электронов, имеющих в цинке, будет переходить на медную пластинку это приводит к понижению заряда цинковой пластинки и нарушает равновесие двойного электрического слоя. Для восстановления равновесия двойного слоя с пластинки в раствор будет переходить определенное количество цинка. При переходе избыточных электронов с цинковой пластинки на медную положительный заряд последней будет уменьшаться. Для сохранения равновесия в двойном электрическом слое часть положительных ионов из раствора будет выделяться на медной пластинке.

Таким образом, разность в зарядах пластинки, обусловленная переходом электронов с цинковой пластинки на медную, будет восстанавливаться.

В результате возникает самопроизвольно протекающий процесс, сопровождающийся растворением цинковой пластинки и выделением на медной пластинке положительно заряженных ионов меди и их разрядкой. Это направленное течение электронов по проводнику и представляет электрический ток, который можно измерить при помощи соответствующих приборов.

Электрический ток, определяемый разностью потенциалов между электродами в таких обратимых условиях их работы, называется электродвижущей силой элемента.

На основании теоретических расчетов установлено, что величина электродного потенциала, возникающая на границе между металлом и раствором соли этого металла, то есть раствором, содержащим ионы этого металла, равна:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a ,$$

где E_0 - постоянная, характерная для данного металла; R - газовая постоянная, равная 8,32 Дж/град•моль; T - абсолютная температура; n - степень окисления металла в данном соединении, то есть число электронов, которое теряет атом металла, превращаясь в ион; F - число Фарадея, равное 96500 Кл; a - активная молярная концентрация ионов металла в данном растворе.

Это уравнение выражает зависимость потенциала металла от концентрации его ионов в растворе и называется уравнением электродного потенциала, известным под названием *уравнения Нернста*.

При использовании концентрированных растворов сильных электролитов концентрация раствора C заменяется его активностью a .

При активности равной 1, второе слагаемое правой части уравнения становится равным нулю, и тогда:

$$E = E_0$$

Таким образом, потенциал металла, погруженного в раствор, содержащий в 1 л 1 моль одноименных катионов, является величиной постоянной и характерной для данного металла. Эту величину назвали *нормальным* или *стандартным потенциалом*. Принято говорить в этом случае о скачке потенциала на границе металл - раствор, содержащий ионы этого металла.

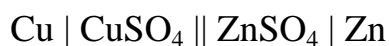
Измерить потенциал электрода непосредственно нельзя, но можно измерить его относительно другого электрода. В качестве электрода сравнения для измерения потенциалов различных металлов условились применять водородный электрод. Он представляет собой платинированный платиновый электрод, погруженный в раствор кислоты и омываемый струей газообразного водорода. Водород адсорбируется на поверхности платины; поэтому образуется водородный электрод, погруженный в раствор, содержащий ионы водорода. Условно это обозначается: $2H^+/H_2$.

Если давление водорода равно 760 мм.рт.ст., а раствор кислоты содержит в 1 л 1 моль ионов водорода, то такой электрод представляет собой нормальный

водородный электрод. Величину потенциала такого электрода условно принимают равной нулю. Если одним из электродов взят какой-либо металл, погруженный в раствор, содержащий в 1 л 1 моль одноименных катионов, а вторым - нормальный водородный электрод, то такой гальванический элемент дает возможность измерить относительный нормальный потенциал данного металла.

Величины электродных потенциалов выражают со знаком (-), если металл представляет собой восстановитель по отношению к водороду, и со знаком (+), если металл - окислитель.

ЭДС гальванического элемента, составленного из любой пары электродов, можно вычислить по разности потенциалов электродов, если пренебречь потенциалом, возникающим на границе раздела двух растворов (этот потенциал называется диффузионным); он по своей величине много меньше электродных потенциалов. ЭДС принято выражать положительной величиной. Например, в медно-цинковом гальваническом элементе



раствор раствор

цинк - отрицательный электрод, а медь - положительный. Нормальный потенциал цинка при 25° С равен -0,76 В. Нормальный потенциал меди при 25°С равен +0,34 В. ЭДС медно-цинкового гальванического элемента равна (+0,337) - (-0,763) = + 1,10 (В), то есть:

$$E^{\circ} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = E^{\circ}$$

$$(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^{\circ} (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = +0.337 - (-0.763) = +1.100 \text{ В.}$$

Зависимость потенциала от концентрации ионов соли в растворе выражается формулой Нернста.

Если ЭДС элемента положительна, то реакция (так, как она записана в элементе) протекает самопроизвольно. Если ЭДС отрицательна, то самопроизвольно протекает обратная реакция.

Разность потенциалов гальванической цепи можно получить, соединяя два металла, обладающие различной степенью растворения и погруженные в растворы, содержащие одноименные с ними ионы. Можно также соединить электроды из одного и того же металла, но погруженные в растворы с неодинаковой концентрацией ионов α_1 и α_2 , где $\alpha_2 > \alpha_1$.

В последнем случае ЭДС цепи будет равна:

$$E = E_{c2} - E_{c1} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1}.$$

Такая цепь называется концентрационной. Зная концентрацию ионов в одном из растворов и измерив ЭДС гальванического элемента, находят концентрацию ионов в другом растворе. На этом основан один из методов определения концентрации водородных ионов.

ЭДС элемента связана с ΔG протекающей в элементе реакции:

$$\Delta G = - nFE$$

Зная стандартную ЭДС, можно рассчитать константу равновесия протекающей в элементе реакции:

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{nFE^\circ}{RT}\right)$$

Константа равновесия реакции, протекающей в элементе Даниэля-Якоби при нормальных условиях, равна:

$$K = \exp\left(\frac{nFE^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{2 \cdot 96485 \cdot 1.10}{8.314 \cdot 298.15}\right) = 1.54 \cdot 10^{37}$$

Зная температурный коэффициент ЭДС $\frac{\delta E}{\delta T}$ для гальванического элемента можно рассчитать и некоторые термодинамические функции, например:

$$\Delta H = nF \left[T \left(\frac{\delta E}{\delta T} \right)_P - E \right],$$

$$\Delta S = nF \left[\frac{\delta E}{\delta T} \right]_P,$$

$$q = T\Delta S = TnF \left(\frac{\delta E}{\delta T} \right)_P.$$

Для измерения разности потенциалов между электродами гальванического элемента, или электродвижущей силы (ЭДС) элемента, применяют компен-

сационный, или уравнительный метод. Наряду с компенсационным методом ЭДС и потенциалы можно измерять вольтметрами с высокоомным входом.

Использование потенциометра для измерения ЭДС

Потенциометр - это прибор для определения электродвижущей силы и электрического напряжения компенсационным методом. На рис.2 показана схема установки для измерения ЭДС с использованием потенциометра.

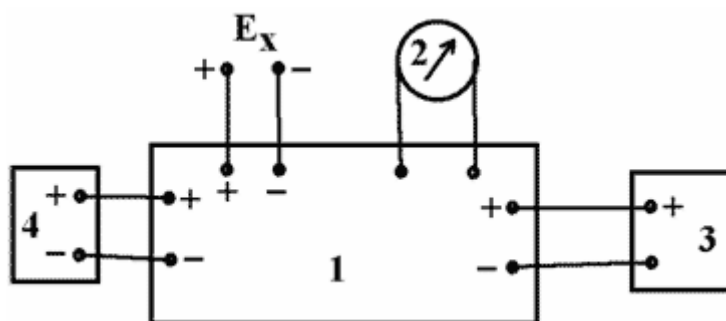


Рис. 2. Схема установки для измерения ЭДС:

1 - потенциометр Р307, 2 - гальванометр, 3 - источник питания, 4 - нормальный элемент Вестона, E_x - исследуемый элемент.

Присоединить к потенциометру источник питания или батарею, элемент Вестона, исследуемый элемент, нуль-инструмент (гальванометр) по схеме, как показано на рис.2. Обратит внимание на знаки "+" и "-". Переключатель моста поставить из положения "выключено" в положение "н.э.", установить значение ЭДС нормального элемента ручкой "н.э." в зависимости от температуры и вывести ручками регулировка тока "грубо" и "точно" стрелку гальванометра на нуль. При компенсации использовать последовательно фиксируемые кнопки "430 кОм" и "0". Переключатель моста поставить в положение измерение X_1 . Утопить кнопку "430 кОм" и двумя верхними ручками 0,1В и 0,01В, вывести стрелку гальванометра на нуль. Утопить кнопку "0" и более точно ручками 0,01В, 0,001В и так далее завершить измерение. По окончании измерения вернуть все ручки в исходное положение.

Соединение полуэлементов через соляной мостик, заполненный агар-агаром и хлористым калием, производится непосредственно перед измерением во избежание взаимной диффузии электролитов.

После измерения ЭДС каждый раствор слить в свою склянку.

Нормальный кадмиевый элемент Вестона

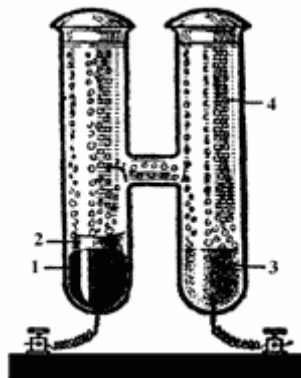


Рис.3. Нормальный элемент Вестона: 1 - ртуть, 2 - паста сульфата ртути (I), 3 - амальгама кадмия, 4 - насыщенный раствор и кристаллы сульфата кадмия.

Нормальный кадмиевый элемент Вестона представляет стеклянный сосуд, состоящий из двух пробирок, соединенных поперечной трубкой (рис. 3). В дно каждой пробирки впаяны платиновые проволочки для вывода электрического тока. В одну из пробирок налито немного чистой ртути, являющейся положительным полюсом: на дно второй пробирки налита амальгама кадмия 3, содержащая 12,5% кадмия, это отрицательный полюс. Положительный ртутный полюс покрыт пастой 2 из кристаллического сульфата ртути Hg_2SO_4 . Остальное пространство заполнено насыщенным раствором сульфата кадмия $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ со взвешенными в нем кристаллами этой соли. Обе пробирки герметически закрыты. ЭДС нормального кадмиевого элемента E точно измерена; она постоянна и мало изменяется с температурой:

$$E_n = 1,01830 - 0,00004 \cdot (T - 20).$$

При 20°C она равна 1,01830 В.

Нормальный водородный электрод (рис.4) состоит из сосуда 1, наполненного 1 М раствором серной кислоты, и пластинки из платины 2, на которую нанесен тонкий шероховатый слой платины. Электрод при помощи платиновой проволоки соединен со ртутью, налитой в стеклянную трубку 3; в ртуть опускают конец внешнего провода. При открытом кране 4 через трубку 5 пропускают под давлением 760 мм.рт.ст. ровную струю тщательно очищенного водорода, который омывает поверхность электрода. Водород выходит в верхней части сосуда через гидравлический затвор 6. Сифон 7 снабжен краном 8, который открывают перед введением водородного электрода в гальва

Нормальный водородный электрод

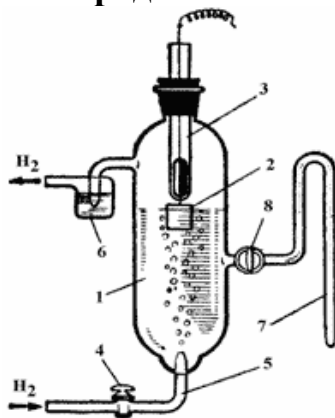


Рис.4. Нормальный водородный электрод: 1 - сосуд, 2 - платиновый электрод, 3 - стеклянная трубка, 4, 8 - краны, 5 - трубка для ввода водорода, 6 - гидравлический затвор, 7 - сифон.

ническую цепь. Электродный потенциал водородного электрода принят равным нулю; поэтому электродный потенциал, который требуется измерить, равен наблюдаемой ЭДС элемента E , состоящего из испытуемого полуэлемента и водородного электрода сравнения

$$E = E_x - 0 = E_x .$$

При пользовании водородным электродом следует применять только чистый водород, следить за постоянством его давления, учитывать давление водяного пара над раствором серной кислоты и соблюдать ряд других предосторожностей. Поэтому его часто заменяют другими электродами, потенциалы которых точно измерены по сравнению с водородным. В качестве таких электродов применяют хлорсеребряный, каломельный и хингидронный электроды, отличающиеся простотой устройства и устойчивостью потенциала.

Хлорсеребряный электрод

Хлорсеребряный электрод $Ag|AgCl(тв), KCl(нас)$ хорошо воспроизводим, мало подвержен побочным реакциям и прост в изготовлении, получил широкое распространение в качестве электрода сравнения.

Хлорсеребряный электрод (рис.5) состоит из стеклянного корпуса 1 с впаянной асбестовой нитью 2. Корпус электрода заполнен насыщенным раствором хлорида калия 3. В верхней части корпуса имеется отверстие 4 для заливки хлорида калия, закрытое резиновой пробкой 5, которая при измерениях вынимается. Хлорсеребряный электрод хранят в дистиллированной воде.

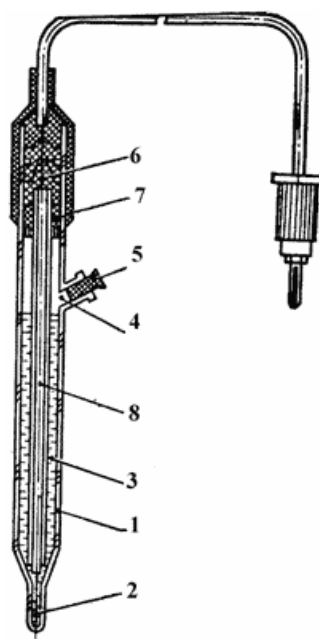


Рис.5. Хлорсеребрянный электрод: 1 - корпус, 2 - асбестовая нить, 3 - раствор хлорида калия, 4 - отверстие для залива раствора хлорида калия, 5 - резиновая пробка, 6 - серебряная проволока, 7 - хлорид серебра, 8 - асбестовый фитиль.

Потенциал хлорсеребряного электрода связан с потенциалом водородного электрода соотношением:

$$E_{хс} = E + E_{2H^+ / H_2}$$

где E_{2H^+ / H_2} - потенциал водородного электрода, который при 25° С равен -0,22 В.

Основные задачи работы

1. Измерить электродвижущую силу гальванического элемента Даниэля-Якоби и проанализировать зависимость ЭДС от концентрации (М) растворов.
2. Рассчитать ЭДС, если $E_{Zn^{2+} / Zn}^0 = -0,763$ В, $E_{Cu^{2+} / Cu}^0 = +0,337$ В, коэффициенты активности ионов равны соответственно:

$$\gamma(0,1 \text{ M CuSO}_4) = 0,150; \gamma(0,1 \text{ M ZnSO}_4) = 0,150;$$

$$\gamma(1,0 \text{ M CuSO}_4) = 0,05 ; \gamma(1,0 \text{ M ZnSO}_4) = 0,044;$$

$$\alpha_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m$$

3. Измерить электродные потенциалы меди и цинка по отношению к нормальному хлорсеребряному электроду ($E_{хс} = +0,22$ В) и проверить за-

кон аддитивности - суммирование электродвижущей силы элемента из отдельных электродных потенциалов.

4. Рассчитать по уравнению Нернста электродные потенциалы медного и цинкового электродов.

Измеряются ЭДС следующих электрохимических цепей:



$$m=1,0 \quad m=1,0$$



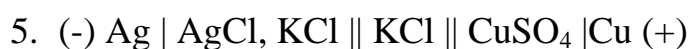
$$m=1,0 \quad m=0,1$$



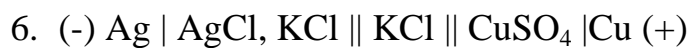
$$m=0,1 \quad m=1,0$$



$$m=0,1 \quad m=0,1$$



$$m=1,0$$



$$m=0,1$$



$$m=1,0$$



$$m=0,1$$

Порядок выполнения работы

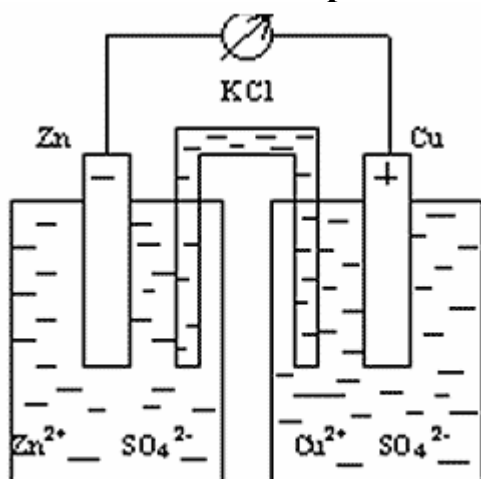


Рис.6. Схема 1, 2, 3, 4 цепей

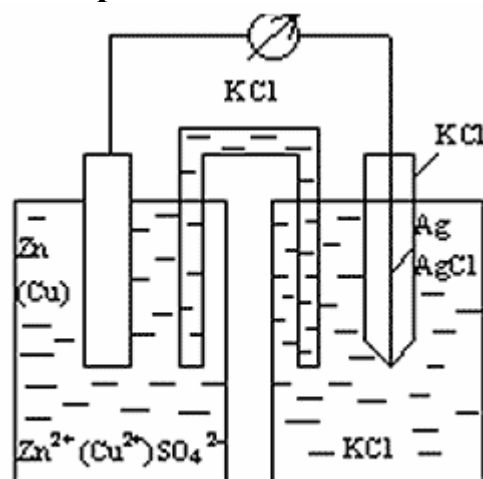


Рис.7. Схема 5, 6, 7, 8 цепей.

Для измерения ЭДС элемента Даниэля-Якоби составляют цепи из двух полуэлементов (см. рис.6). Для измерения потенциалов медного $E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}}$ и цинкового $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ электродов составляют цепи из полуэлементов как на рис.7.

Цинковый и медный электроды необходимо тщательно зачистить наждачной бумагой и промыть дистиллированной водой (для зачистки медного электрода не применять бумагу, которой зачищали цинковый электрод и наоборот!).

В сосуды полуэлементов наливают соответствующие растворы необходимой концентрации с таким расчетом, чтобы не менее половины поверхности электродов были погружены в раствор электролита.

Собирают установку для измерения ЭДС, согласно рис. 2. Измерения производят в соответствии с методикой описанной в пункте Использование потенциометра для измерения ЭДС (см. выше).

Измерения для каждой цепи провести не менее трех раз. Перед каждым измерением показания потенциометра сбрасывать. Данные занести в таблицу 1, найти средние значения, которые использовать для дальнейших расчетов.

Таблица 1.

Цепь элемента №	Концентрация (M)		Активность ионов $a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m$		$E_{\text{эксп}}, \text{ В}$	$E_{\text{теор}}, \text{ В}$	Отн. ошибка %
	ZnSO ₄	CuSO ₄	ZnSO ₄	CuSO ₄			
1	2	3	4	5	6	7	8

Для приближенного измерения, выполняемого в данной работе можно считать диффузионный потенциал элиминированным, то есть практически сведенным к нулю, так как соляной мостик заполнен KCl, а подвижности ионов K^+ и Cl^- близки.

Форма отчета

1. Указать цель работы. Привести электрохимические схемы цепей и реакции, протекающие на электродах.
2. Привести схему установки компенсационного метода измерения ЭДС гальванического элемента.
3. Заполнить таблицу 1 и привести расчеты ЭДС и электродных потенциалов.
4. Экспериментальные данные измерения ЭДС привести в виде таблицы.
5. Рассчитать для 1-4 цепей изменение энергии Гиббса по уравнению $\Delta G = -nEF$, где n - число электронов, F - число Фарадея, E - ЭДС.
6. Рассчитать константу равновесия (K_a) химической реакции, протекающей в гальваническом элементе Даниэля-Якоби по уравнению:

$$E = \frac{2,3RT}{nF} \lg K_a$$

Примерные контрольные вопросы

1. Понятие электролизера и гальванического элемента. Законы Фарадея.
2. Правила схематической записи электрохимического элемента.
3. Чем отличается течение реакции в гальваническом элементе от обычной реакции, проводимой в сосуде ?
4. Электрохимический ряд напряжений.
5. Дать определение ЭДС гальванического элемента.
6. Скачки потенциалов на границе раздела фаз: "металл-раствор", "раствор₁-раствор₂", "металл₁-металл₂".
7. Виды электродов. Электроды 1 и 2 рода. Примеры. Формула Нернста для электродов 1-го и 2-го рода.
8. Газовые электроды. Примеры.
9. Элемент Даниэля-Якоби. Электрохимические реакции, протекающие в элементе Даниэля-Якоби.
10. Элемент Вестона.
11. Электродный потенциал. Расчет ЭДС по электродным потенциалам.
12. Электроды сравнения. Примеры.
13. Методы измерения ЭДС. Компенсационный метод измерения ЭДС. Особенности измерения ЭДС.
14. Концентрационные гальванические элементы.
15. Методы измерения рН растворов.

ЛИТЕРАТУРА

Основная:

1. www.knigafund.ru: Сватовская Л.Б. Современная химия: уч.пос. - Изд-во УМЦ ЖДТ (Маршрут), 2013
2. www.knigafund.ru: Емельянов А.А., Чарикова Т.А., Кувшинников И.М. Физическая химия: Учебное пособие.- Изд-во: Издательство Московского государственного открытого университета, 2009
3. www.knigafund.ru: Кувшинников И.М., Эйбатова Э.М. Физическая химия материалов и процессов электронной техники: учебное пособие. Изд-во Московского государственного открытого университета, 2011

Дополнительная:

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия.- М.: Высшая школа, 2003.
2. ЭБС Руконт: Калинина Т.А. Физическая химия: практикум.- Омск, ОГУ, 2005.
3. ЭБС Руконт: Чагина Н.Б. Практические занятия по физической и коллоидной химии.- Архангельск: Изд-во САФУ, 2012.

Подписано в печать 24.03.18. Формат 84x108/32
Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Бумага мелованная. Усл. Печ. л. – 2,31.
Тираж 50 экз.

Издательство Современного технического университета
390008, г. Рязань, ул. Новоселов, 35А.
(4912) 300630, 30 08 30