

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Воронежский государственный архитектурно-строительный университет»

**О.В. Слепцова, Г.Г. Кривнева**

# **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

## **Лабораторный практикум**

*Рекомендовано редакционно-издательским советом  
Воронежского ГАСУ в качестве учебного пособия для студентов,  
обучающихся по направлению 020300 «Химия, физика и механика материалов»*

Воронеж 2012

УДК 544  
ББК 24.5  
С473

**Слепцова, О.В.**

С473 **Физическая химия:** лабораторный практикум  
/ О.В. Слепцова, Г.Г. Кривнева; Воронежский ГАСУ. – Воронеж,  
2012. – 96 с.

Практикум составлен в соответствии с федеральным государственным образовательным стандартом высшего профессионального образования по дисциплине «Современная физическая химия» и предназначен для студентов, обучающихся по направлению 020300 «Химия, физика и механика материалов».

Описана методика выполнения лабораторных работ, в том числе и на учебно-лабораторном комплексе «Химия», по наиболее важным для данного направления подготовки бакалавров разделам физической химии. Каждый раздел содержит краткие теоретические сведения, вопросы для подготовки к лабораторным занятиям, задачи для самостоятельного решения.

Ил. 19. Табл. 10. Библиогр.: 4 назв.

**УДК 544**  
**ББК 24.5**

**Рецензенты:**

*кафедра физической химии ФГБОУ ВПО  
«Воронежский государственный университет»;  
Л.П. Бондарева, канд. хим. наук, доцент кафедры  
физической и аналитической химии ФГБОУ ВПО  
«Воронежский государственный университет инженерных технологий»*

ISBN 978-5-89040-403-9

© Слепцова О.В., Кривнева Г.Г., 2012  
© Воронежский ГАСУ, 2012

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ .....	4
<b>Раздел 1. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА.....</b>	<b>6</b>
<b>1.1. Первый закон термодинамики. Термохимия.....</b>	<b>6</b>
Работа 1. Определение молярной интегральной энтальпии растворения соли.....	9
Работа 2. Определение энтальпии гашения извести.....	18
<b>1.2. Термодинамика растворов.....</b>	<b>20</b>
Работа 3. Определение молярной массы растворенного вещества криоскопическим методом.....	22
<b>Раздел 2. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ.....</b>	<b>24</b>
Работа 4. Построение диаграммы плавкости двухкомпонентной системы.....	27
<b>Раздел 3. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА.....</b>	<b>36</b>
Работа 5. Изучение кинетики гидролиза уксусно-этилового эфира.....	39
Работа 6. Изучение кинетики гидролиза сахарозы.....	41
Работа 7. Изучение кинетики гидролиза уксусного ангидрида кондуктометрическим методом.....	45
<b>Раздел 4. ЭЛЕКТРОХИМИЯ.....</b>	<b>50</b>
<b>4.1. Растворы электролитов.....</b>	<b>50</b>
Работа 8. Определение удельной и молярной электропроводности слабых электролитов.....	53
<b>4.2. Электрохимические цепи.....</b>	<b>59</b>
Работа 9. Определение термодинамических характеристик химической реакции по температурному коэффициенту ЭДС.....	62
Работа 10. Определение рН с помощью стеклянного электрода. Расчет степени и константы диссоциации слабых электролитов ....	69
<b>Раздел 5. ФИЗИКО-ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И НАНОМАТЕРИАЛОВ.....</b>	<b>76</b>
Работа 11. Определение поверхностного натяжения жидкостей стагмометрическим методом.....	81
Работа 12. Определение удельной поверхности кварцевого песка калориметрическим методом.....	85
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.....	88
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.....	94
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	95

## **ВВЕДЕНИЕ**

Физическая химия – наука, объясняющая химические превращения веществ на основе законов физики. Закономерности, установленные физической химией, определяют возможность и направление химических реакций, условия химических и фазовых равновесий, наиболее выгодные условия протекания процессов, позволяют создавать новые материалы с необходимыми свойствами. Таким образом, физическая химия является научным фундаментом наук о материалах.

Непременным условием успешного освоения курса физической химии студентами, обучающимися по направлению «Химия, физика и механика материалов», является выполнение лабораторных работ. В пособие включены лабораторные работы по наиболее важным разделам данной дисциплины. Многие лабораторные работы выполняются на учебно-лабораторном комплексе (УЛК) «Химия». УЛК «Химия» является многофункциональным прибором, благодаря наличию комплекта модулей «Термостат», «Электрохимия», «Термический анализ», позволяющих создавать различные типы установок для проведения соответствующих лабораторных работ. Управление УЛК через компьютер дает возможность не только задавать параметры эксперимента, но и проводить компьютерную обработку результатов, строить и обрабатывать экспериментальные графики. Использование компьютеризированного оборудования при выполнении лабораторных работ формирует у студентов умение спланировать, организовать и провести эксперимент, обработать, обобщить и представить в устном и письменном виде полученные результаты.

Приведенные в практикуме вопросы и задачи по различным разделам физической химии помогут студентам глубже проникнуть в сущность физико-химических процессов получения материалов различной реакционной способности, систематизировать их самостоятельную работу при изучении курса.

## **ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ**

При проведении лабораторных работ должны соблюдаться требования техники безопасности, учитывающие правила безопасной работы в химической лаборатории, оборудованной электроприборами.

Без разрешения преподавателя работать на приборах и установках, проводить химические опыты запрещено. Запрещается находиться в химической лаборатории в верхней одежде и головных уборах, принимать пищу.

Лабораторные работы выполняются за рабочим столом, на котором следует соблюдать чистоту и порядок. Всё пролитое или рассыпанное на столе или на полу следует тотчас же убрать и нейтрализовать. По окончании выполнения эксперимента необходимо вымыть химическую посуду и привести в порядок рабочее место.

Работы на УЛК «Химия» выполняются под непосредственным контролем преподавателя. Запрещается оставлять включённым прибор без присмотра. При обнаружении неисправности следует обесточить прибор, выключив рубильник.

В случае любого происшествия необходимо немедленно сообщить об этом преподавателю или лаборанту.

## Раздел 1. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

### 1.1. Первый закон термодинамики. Термохимия

Классическая термодинамика применяется к системам, находящимся в термодинамическом равновесии, и рассматривает только начальные и конечные состояния. *Первый закон термодинамики* представляет собой закон сохранения энергии в применении к термодинамическим процессам. Одна из его формулировок: *в любом процессе приращение внутренней энергии  $\Delta U$  какой-либо системы равно количеству сообщенной системе теплоты  $Q$  минус количество работы  $W$ , совершенной системой.* Математическое выражение первого закона для процессов, связанных с бесконечно малыми изменениями, имеет вид

$$dU = \delta Q - \delta W, \quad (1.1)$$

для конечного изменения состояния системы

$$\Delta U = Q - W. \quad (1.2)$$

*Внутренняя энергия* системы представляет собой совокупность всех видов энергии, заключенных в рассматриваемой системе. Внутренняя энергия  $U$  зависит от природы вещества, его количества, агрегатного состояния, температуры, давления, объема.

Теплота  $Q$  является положительной, если энергия поступает в систему, и отрицательной, если энергия отводится из системы. Работа  $W$  считается положительной, если она совершается системой, и отрицательной, если совершается над системой.

Для системы, подчиняющейся законам идеального газа, при постоянной температуре  $dU = 0$ ; при изменении температуры изменение внутренней энергии рассчитывается по уравнению

$$dU = n C_V dT, \quad (1.3)$$

где  $C_V$  – теплоемкость системы при постоянном объеме;  $n$  – количество вещества;  $T$  – температура.

Во многих термодинамических процессах работа совершается против внешнего давления и рассчитывается по формуле

$$\delta W = p dV, \quad (1.4)$$

где  $p$  – давление;  $V$  – объем.

Величина работы расширения, совершаемой системой, зависит от условий протекания процесса:

а) при изохорном процессе ( $V = \text{const}$ )

$$W_V = 0; \quad (1.5)$$

б) при изотермическом процессе ( $T = \text{const}$ )

$$W_T = n R T \ln \frac{V_2}{V_1}; \quad (1.6)$$

в) при адиабатическом процессе, протекающем без теплообмена системы с внешней средой ( $Q = \text{const}$ ),

$$W_Q = -\Delta U \text{ или } W_Q = n C_V (T_2 - T_1); \quad (1.7)$$

г) при изобарическом расширении ( $p = \text{const}$ )

$$W_P = p (V_2 - V_1) \text{ или } W_P = n R (T_2 - T_1). \quad (1.8)$$

Применительно к термодинамическим процессам, идущим в гомогенных системах при различных внешних условиях, уравнение (1.2) первого закона термодинамики записывается следующим образом:

для изохорного процесса ( $\Delta V = 0$ )

$$Q_V = \Delta U = n C_V (T_2 - T_1); \quad (1.9)$$

для изотермического процесса ( $\Delta U = 0$ )

$$Q_T = W_T = n R T \ln \frac{V_2}{V_1} = n R T \ln \frac{P_1}{P_2}; \quad (1.10)$$

для изобарного процесса ( $p = \text{const}$ )

$$Q_P = \Delta U + p \Delta V. \quad (1.11)$$

Для процессов, связанных с бесконечно малыми изменениями, уравнение (1.11) принимает вид

$$\delta Q = dU + p dV. \quad (1.12)$$

В случае изобарического процесса сумма  $U + pV$  обозначается  $H$  и называется *энтальпией*, тогда

$$\delta Q_P = dU + p dV = dH, \quad (1.13)$$

то есть изменение энтальпии  $dH$  системы равно теплоте, которая поглощается либо выделяется в ходе изобарического процесса.

*Термохимия* изучает тепловые эффекты химических реакций. Основной закон термохимии – *закон Гесса*: *если химическая реакция протекает при постоянном объеме или давлении, то её тепловой эффект будет определяться начальным и конечным состоянием системы и не будет зависеть от пути процесса*. Закон является основой всех термохимических расчетов при условии равенства температуры исходных веществ и продуктов реакции.

Согласно следствию закона Гесса энтальпия процесса  $\Delta H_r^o$  может быть определена как разность между суммой энтальпий образования продуктов реакции  $\Delta_f H_{\text{прод}}^o$  и суммой энтальпий образования исходных веществ  $\Delta_f H_{\text{исх.в-в}}^o$  с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции.

Для реакции в общем виде  $a A + b B \rightarrow d D + e E$

$$\Delta H_r^o = \sum n \Delta_f H_{\text{прод}}^o + \sum n \Delta_f H_{\text{исх.в-в}}^o \text{ или}$$

$$\Delta H_r^o = d \Delta_f H^o(D) + e \Delta_f H^o(E) - (a \Delta_f H^o(A) + b \Delta_f H^o(B)), \quad (1.14)$$

где  $a, b, d, e$  – стехиометрические коэффициенты;  $\Delta_f H^o(A), \Delta_f H^o(B), \Delta_f H^o(D), \Delta_f H^o(E)$  – стандартные энтальпии образования веществ.

Стандартные энтальпии образования  $\Delta_f H^o$  приводятся в справочниках физико-химических величин [4].

Тепловые эффекты химических реакций зависят не только от природы реагирующих веществ, но и от температуры. Зависимость теплового эффекта от температуры выражается *уравнением Кирхгофа*, которое приведено в интегральном виде:

$$\Delta H_r(T) = \Delta H_r(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_p(T) dT, \quad (1.15)$$

где  $\Delta H_r(T)$  – тепловой эффект реакции при заданной температуре  $T$ ;  $\Delta H_r(T_0)$  – тепловой эффект реакции при температуре  $T_0$ ;  $\Delta C_p$  – изменение теплоёмкости при постоянном давлении.

Зависимость теплоёмкости от температуры выражается довольно сложно:

$$C_p = a + bT + c'T^2 + dT^3, \quad (1.16)$$

где  $a, b, c', d$  – коэффициенты (приводятся в справочниках физико-химических величин).

Изменение теплоёмкости в ходе процесса рассчитывается по уравнению

$$\Delta C_p = \sum n C_p(\text{прод}) - \sum n C_p(\text{исх.в} - \text{в}), \quad (1.17)$$

где  $\sum n C_p(\text{прод})$  и  $\sum n C_p(\text{исх.в} - \text{в})$  – суммы теплоёмкостей продуктов реакции и исходных веществ соответственно.

### Вопросы для подготовки

- Функции состояния и функции процесса.
- Основные формулировки первого начала термодинамики.
- Взаимосвязь теплоты, работы и изменения внутренней энергии в процессах.
- Термохимия. Термодинамическое обоснование закона Гесса.
- Способы вычисления тепловых эффектов.
- Зависимость теплового эффекта от температуры (уравнение Кирхгофа).
- Калориметрический метод измерения тепловых эффектов.

**Литература:** [1 – гл. II]; [2 – гл. 2-4]; [3 – разд. 4].

## Задачи для самостоятельного решения

1. Теплоемкость кислорода при постоянном объеме выражается уравнением  $C_V = 0,6527 + 2,5 \cdot 10^{-4} T$  кДж/кг·К. Вычислите изменение внутренней энергии при охлаждении 1 кг кислорода от 473 до 273 К.

2. 10 л азота, взятого при температуре 273 К и давлении  $5,0662 \cdot 10^5$  Па, расширяется изотермически до давления  $1,01325 \cdot 10^5$  Па. Рассчитайте работу, совершенную системой, и поглощенную в ходе процесса теплоту.

3. Работа, затраченная на адиабатное сжатие 3 кг воздуха, равна - 471 кДж. Начальная температура 288 К. Определите изменение внутренней энергии системы и конечную температуру процесса. Средняя теплоемкость воздуха при сжатии равна 0,732 кДж/кг·К.

4. 2 л азота (считать  $N_2$  идеальным газом), взятого при 273 К и давлении 5067,25 кПа, расширяются изотермически до давления 1013,25 кПа. Вычислите работу и теплоту, затраченную на прохождение процесса.

5. Вычислите энтальпию гидратации строительного гипса в стандартных условиях, протекающей по уравнению



если  $\Delta_f H^\circ(CaSO_4 \cdot 0,5 H_2O) = - 1575,2$  кДж/моль,  $\Delta_f H^\circ(H_2O_{(ж)}) = - 285$  кДж/моль,  $\Delta_f H^\circ(CaSO_4 \cdot 2 H_2O) = - 2021,1$  кДж/моль.

6. Теплота диссоциации  $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$  при 900 °С составляет 178,3 кДж/моль. Теплоемкости веществ Дж/моль·К:

$$C_p(CaCO_3) = 104,5 + 21,9 \cdot 10^{-3} T - 25,9 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$C_p(CaO) = 49,6 + 4,5 \cdot 10^{-3} T - 6,9 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$C_p(CO_2) = 44,1 + 9,0 \cdot 10^{-3} T - 8,5 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Вычислите теплоту диссоциации при 1000 °С.

## Работа 1. Определение молярной интегральной энтальпии растворения соли

### Цель работы

1. Освоить калориметрический метод определения тепловых эффектов химических реакций с использованием УЛК «Химия».
2. Рассчитать молярную интегральную энтальпию растворения соли.

### Оборудование

Учебно-лабораторный комплекс «Химия» (прил.1) в комплектации:

- компьютер;
- универсальный контроллер (рис. П.1.1);
- модуль «Термостат» (рис. П.1.2) в комплекте со стеклянным стаканом на 100 мл в термоизоляционном кожухе, термодатчиком (рис. П.1.4) и магнитной мешалкой (термостат используется в пассивном режиме в качестве калориметра).

## Рабочее задание

При растворении соли в жидкости имеют место два процесса: разрушение кристаллической решетки – эндотермический процесс и сольватация образовавшихся ионов – экзотермический процесс. Энтальпия растворения соли  $\Delta H$  складывается из двух составляющих – энтальпии разрушения кристаллической решетки  $\Delta H_1$  и энтальпии сольватации  $\Delta H_2$ :

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2. \quad (1.18)$$

В зависимости от соотношения этих составляющих энтальпия растворения соли может быть как положительной ( $\Delta H > 0$ ), так и отрицательной ( $\Delta H < 0$ ) величиной.

Различают молярную, удельную, интегральную и дифференциальную энтальпии растворения.

*Молярной и удельной энтальпией* растворения называют теплоту, которая выделяется или поглощается при растворении 1 моля или 1 г твердого вещества соответственно.

*Дифференциальная энтальпия* растворения – тепловой эффект растворения 1 моля или 1 г вещества в таком большом количестве растворителя, что изменение его концентрации при растворении соли можно считать равным нулю.

*Интегральная энтальпия* растворения – тепловой эффект растворения 1 моля или 1 г вещества в таком объеме растворителя, чтобы получился раствор определенной концентрации.

В калориметрических опытах определяют величину интегральной энтальпии растворения. Значения дифференциальных энтальпий находят расчетным путем.

### Опыт 1. Определение постоянной калориметра

*Постоянной калориметра* или теплоемкостью калориметрической системы называют количество теплоты, которое необходимо подвести к калориметрической системе, чтобы поднять ее температуру на 1 К (1°С).

В ходе калориметрических измерений, проводимых в изотермическом калориметре, происходит теплообмен с окружающей средой, следствием чего являются тепловые потери в окружающую среду. Поэтому разница между температурами начала и конца изучаемого процесса обычно отличается от изменения температуры процесса, определяемого в условиях, исключающих тепловые потери.

При определении действительного изменения температуры фиксируют температуру калориметрической жидкости в стакане, помещенном в подготовленный для работы калориметр, до тех пор, пока изменение температуры не станет равномерным. Затем начинают растворение соли, не прерывая записи температуры. Когда изменение температуры снова станет равномерным, продолжают записывать температуру еще 5 минут, после чего опыт считают закон-

ченным. По полученным экспериментальным данным строят график в координатах температура – время. График имеет следующий вид (рис. 1.1).

Участок  $AB$  называется *предварительным периодом*,  $BC$  – *главным периодом*,  $CD$  – *заключительным*. Чтобы определить действительное изменение температуры  $\Delta T$ , проводят линии через точки, фиксирующие равномерное изменение температуры предварительного и заключительного периодов  $AB$  и  $CD$ . За начало главного периода принимают момент начала растворения соли, после которого начинается резкое изменение температуры, а за конец главного периода – точку, которая первой ложится на прямую  $CD$ . Точки  $B$  и  $C$  проектируют на ось ординат, находят середину отрезка  $mn$  и проводят линию  $kp$ . Через точку пересечения  $g$  проводят вертикаль. Экстраполируют линейные участки  $AB$  и  $CD$  до пересечения с вертикалью в точках  $E$  и  $F$ . Отрезок  $EF$  соответствует изменению температуры  $\Delta T$  в калориметрическом опыте с учетом поправки на теплообмен.

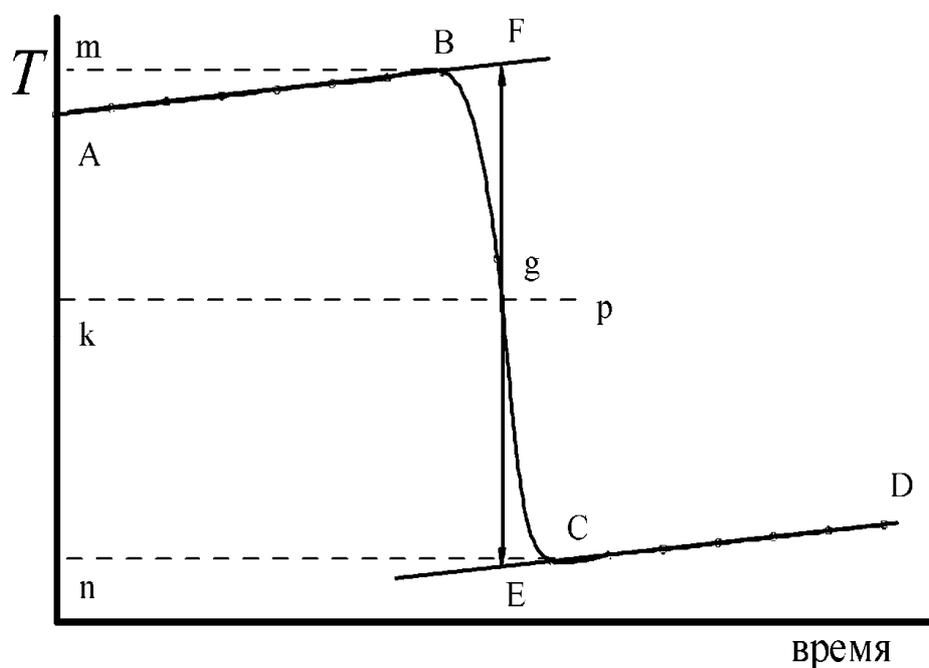


Рис. 1.1. Изменение температуры во время калориметрического опыта

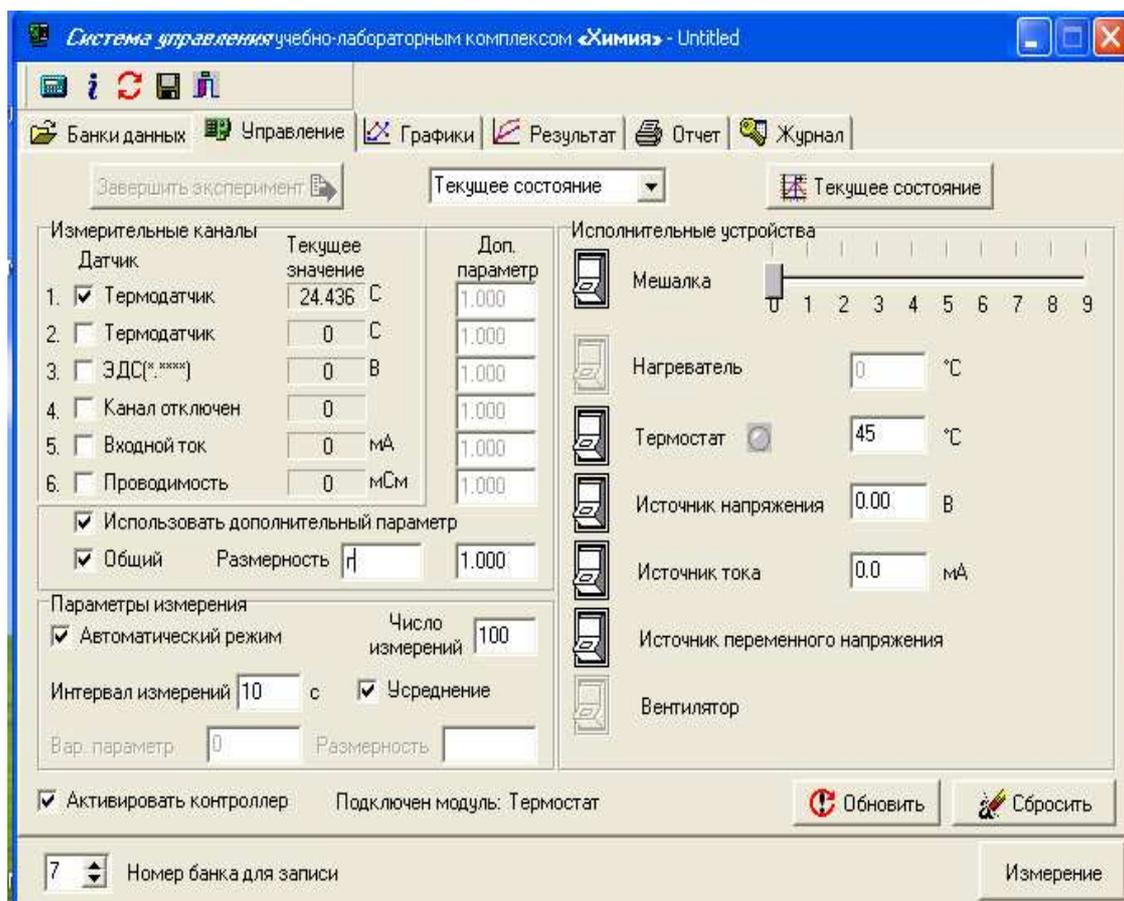
### **Выполнение измерений**

1. Ознакомьтесь с модулем «Термостат» УЛК «Химия» (прил. 1).
2. Взвесьте на аналитических весах 1 г нитрата калия  $KNO_3$ .
3. Промойте калориметрический стакан с мешалкой дистиллированной водой. Отмерьте мерной колбой и налейте в стакан 100 мл дистиллированной воды. Поместите стакан в термоизоляционный кожух, установите в колбу термостата и накройте крышкой (рис. П.1.2). Датчик температуры подключите к разъему «температура» 1 (или 2) модуля «Термостат» (рис. П.1.3, поз. 1) и по-

местите его в калориметрический стакан, укрепив в специальном отверстии крышки термостата.

4. Подготовьте УЛК к работе, подключив к контроллеру модуль «Термостат» (прил. 2).

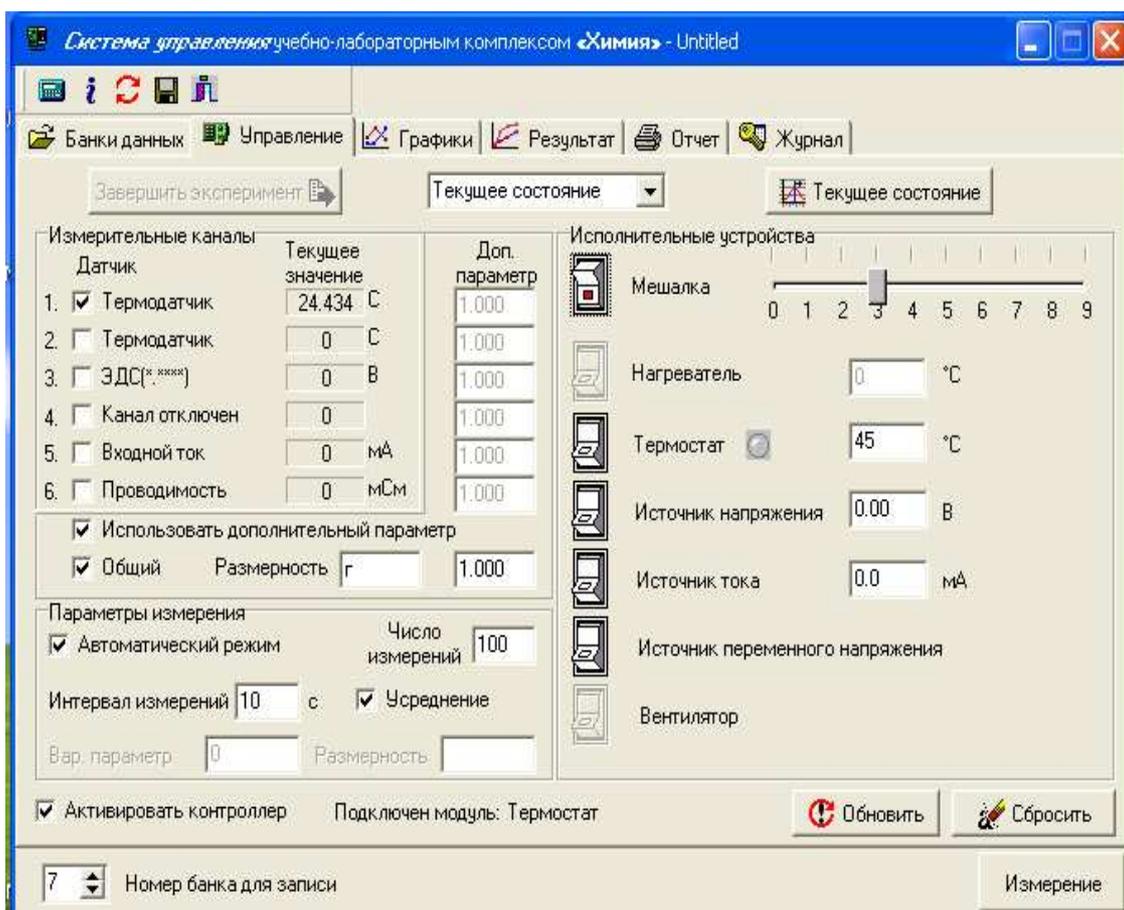
5. В окне управления программой включите термодатчик (1-й или 2-й измерительный канал) и активируйте контроллер (поставьте мышкой галочки).



6. При проведении эксперимента измеряется изменяющаяся температура, поэтому установите в соответствующем окне интервал измерений (например, 10 с) и количество измерений (например, 100).

7. При проведении нескольких опытов для каждого эксперимента необходимо указывать массу навески. Для этого в группе элементов «Дополнительный параметр» поставьте галочку у пункта «Использовать дополнительный параметр», затем выберите пункт «Общий». В поле значения укажите массу навески. Размерность (г) укажите в поле «Размерность».

8. Так как измерение производится при перемешивании, установите интенсивность перемешивания (например, 3) и включите мешалку кнопкой «Мешалка».



9. Нажмите кнопку «Измерение». При этом появится окно состояния измерения – «Обмен данными с контроллером». Одновременно программа перейдет к окну первичных графиков, где будут отображаться результаты текущих измерений. Во время измерения на график и в таблицу передаются текущие значения температуры.

10. По окончании *предварительного периода* (рис. 1.1), в течение которого выравнивается температура всех частей калориметра (около 5 мин), через воронку, вставленную в отверстие крышки, осторожно всыпьте навеску соли  $KNO_3$ . Отверстие закройте специальной пробкой. Процесс растворения соли сопровождается резким понижением температуры (*главный период*). После растворения соли устанавливается равномерный ход изменения температуры (*заключительный период*).



11. Когда изменение температуры станет незначительным и равномерным, нажмите кнопку «Стоп». При этом экспериментальные данные автоматически запоминаются и установка переходит в режим управления. Измерение может закончиться автоматически, когда будет проведено заданное число измерений (100). Если обработка экспериментальных данных будет выполняться после проведения всех экспериментов, то для проведения следующих измерений нажмите кнопку «Текущее состояние».

12. Для передачи на график и в таблицу полученных значений температур перейдите в окно «Графики». Добавление графика осуществляется после нажатия кнопки  в специальном окне. Выберите для оси абсцисс (X) «Время», а для оси ординат (Y) – «1. Термодатчик», укажите номер эксперимента.

Выберите каналы

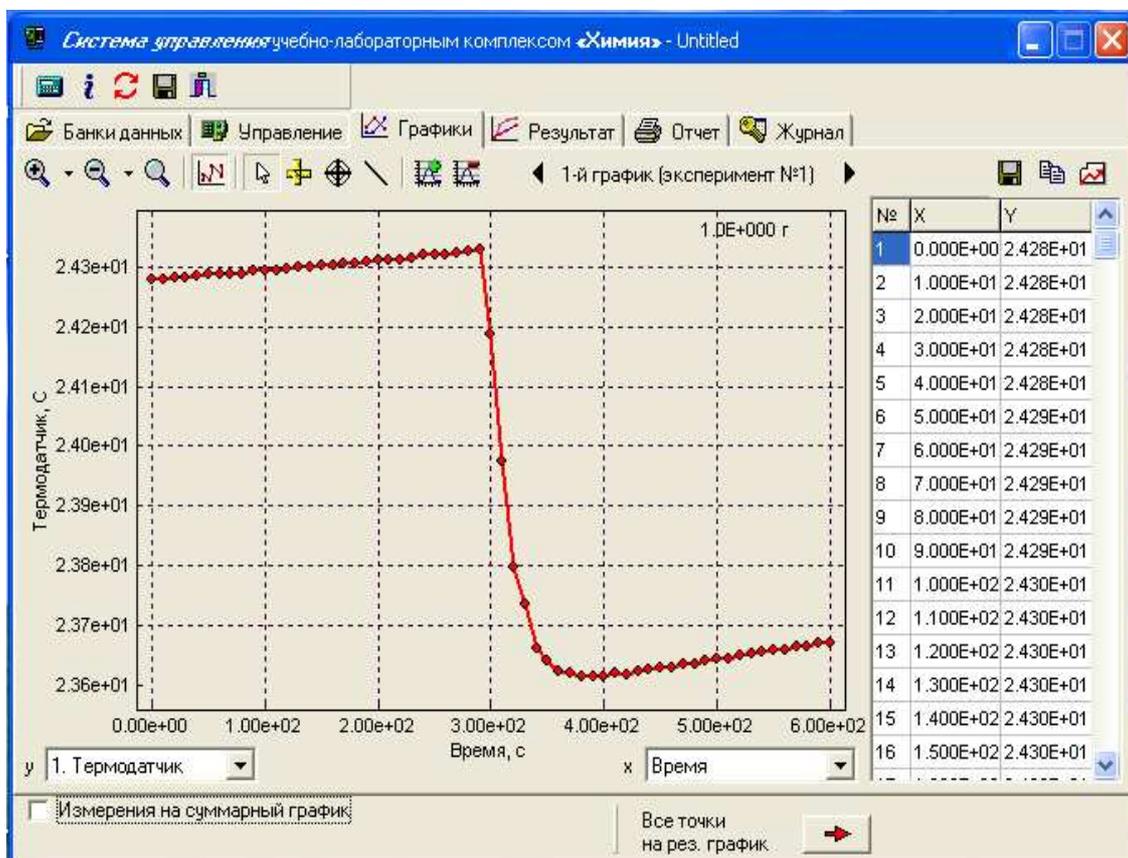
На X:

На Y:

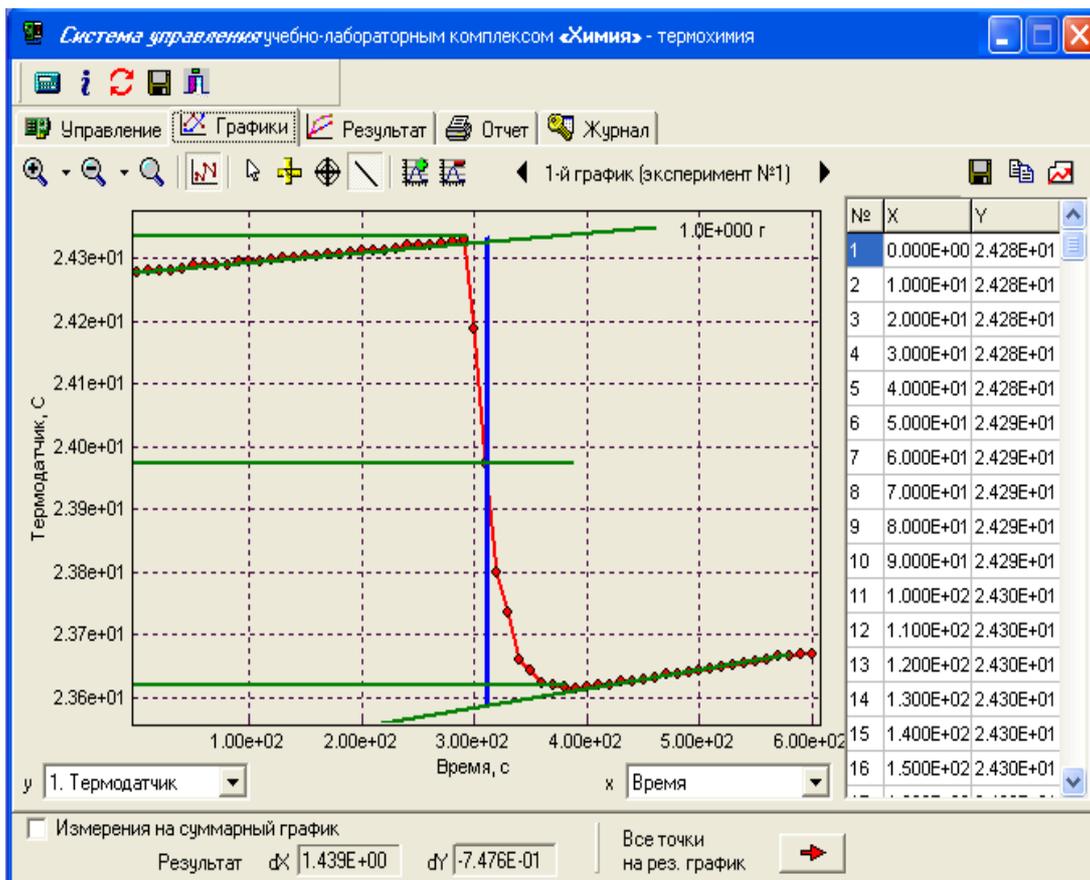
Номер эксперимента

Отмена      Принять

13. Появится график с точками. Со следующими графиками поступают так же. В дальнейшем переключение между графиками осуществляется кнопками «◀» «▶» в правой части управляющей палитры. Там же отображается номер эксперимента. В правом верхнем углу графика указывается масса навески растворимой соли.



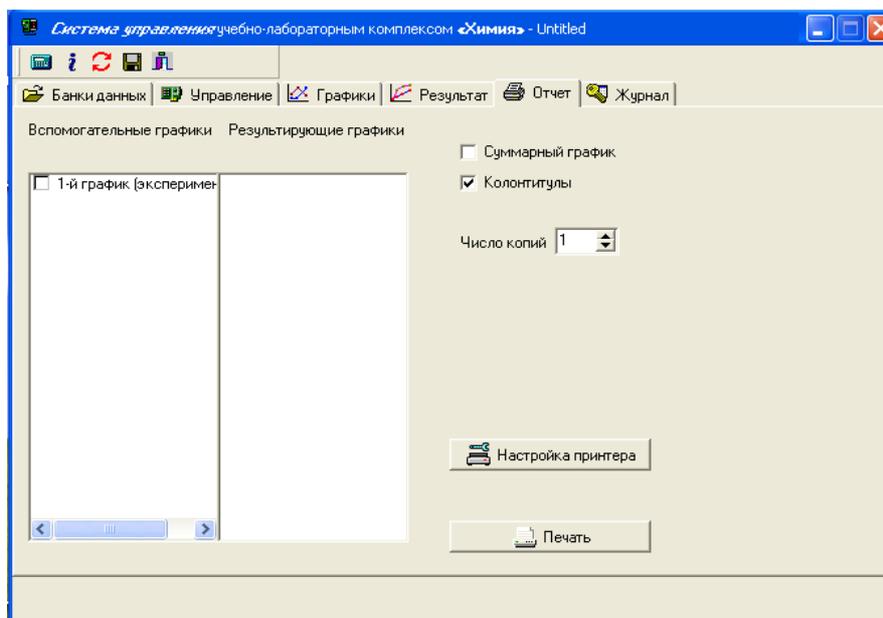
14. Для определения изменения температуры  $\Delta T$  вначале отключите окно «Измерения на суммарный график» (уберите мышкой галочку). На графике проведите необходимые линии (см. рис. 1.1 и пояснения к нему). Для этого нажмите кнопку «прямая линия» (  ), подведите курсор к соответствующей точке графика и, нажав левую клавишу мышки, установите начальную точку линии. Зафиксировать линию нужно повторным нажатием левой клавиши, отменить — правой клавишей мышки. Затем проведите вертикальную линию до пересечения с полученными линиями. Для этого нажмите кнопку «линейка» (  ), мышкой установите курсор на одной из линий, проведите вертикальную линию и зафиксируйте ее повторным нажатием левой клавиши мышки. В секторе «Результат»  $dY$  появится значение  $\Delta T$ , которое запишите в тетрадь.



15. Изменить масштаб графика можно с помощью кнопок, расположенных в левом верхнем углу окна «Графики». Проведенные линии можно убрать, используя соответствующие режимы: в режиме «прямая линия» подвести курсор к линии и нажать правую клавишу мышки; в режиме «линейка» убирается результат измерения.

16. График можно скопировать в буфер обмена, нажав кнопку  в правом верхнем углу в окне «Графики». Таблицу данных можно сохранить как отдельный файл с расширением .txt, нажав кнопку «Сохранение»  над таблицей, или скопировать таблицу в буфер обмена, нажав кнопку  над таблицей, и вставить в нужный файл в формате Word или Excel.

17. Полученный график с сохранением выбранного масштаба и элементов оформления может быть распечатан на принтере. Для этого перейдите в окно «Отчет» и выберите требуемые для печати графики, предварительно отключив мышкой окно «Суммарный график» и включив окно «Колонтитулы».



18. Для продолжения работы вернитесь в окно «Управление» и отключите перемешивание.

### ***Расчет постоянной калориметра***

Постоянную калориметра  $K$  (кДж/К) рассчитайте, пользуясь уравнением

$$K = -\frac{\Delta H_{KNO_3} \cdot m_{KNO_3}}{\Delta T \cdot M_{KNO_3}}, \quad (1.19)$$

где  $\Delta H_{KNO_3}$  – молярная интегральная энтальпия растворения  $KNO_3$ , равная 34,77 кДж/моль;

$m_{KNO_3}$  – масса навески  $KNO_3$ , равная 1 г;

$M_{KNO_3}$  – молярная масса нитрата калия, г/моль;

$\Delta T$  – изменение температуры в процессе растворения  $KNO_3$ , К.

### **Опыт 2. Определение молярной интегральной энтальпии растворения соли**

Получите у преподавателя и взвесьте на аналитических весах 1 г исследуемой соли. Промойте стакан с мешалкой дистиллированной водой. Отмерьте мерной колбой и налейте в стакан 100 мл дистиллированной воды. Поместите стакан в термоизоляционный кожух, установите в термостат и накройте крышкой с установленным термодатчиком.

Далее определите изменение температуры калориметрической системы при растворении навески данной соли согласно пп. 6–14. Полученное значение  $\Delta T$  запишите.

Молярную интегральную теплоту растворения соли  $\Delta H$  (кДж/моль) рассчитайте по уравнению

$$\Delta H = -\frac{K \cdot \Delta T \cdot M}{m}, \quad (1.20)$$

где  $K$  – постоянная калориметра, кДж/К;  
 $M$  – молярная масса исследуемой соли, г/моль;  
 $\Delta T$  – изменение температуры в ходе опыта, К;  
 $m$  – масса соли, г.

Чтобы сохранить работу в папке *ULK*, нажмите кнопку «Сохранение»  в левой верхней части окна управления.

### Выводы

1. Укажите термохимический тип процесса.
2. Сравните экспериментально полученные результаты с теоретическими.

## Работа 2. Определение энтальпии гашения извести

### Цель работы

1. Освоить калориметрический метод определения тепловых эффектов химических реакций.
2. Определить тепловой эффект гашения извести и ее сорт.

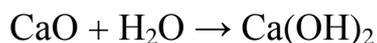
### Оборудование

Учебно-лабораторный комплекс «Химия» (прил.1) в комплектации:  
- компьютер;  
- универсальный контроллер (рис. П.1.1);  
- модуль «Термостат» (рис. П.1.2) в комплекте со стеклянным стаканом на 100 мл в термоизоляционной кожухе, термодатчиком (рис. П.1.4) и магнитной мешалкой (термостат используется в пассивном режиме в качестве калориметра).

### Рабочее задание

Технический продукт, полученный из карбонатных пород путем их обжига до возможно более полного удаления углекислого газа и состоящий преимущественно из оксида кальция, называется *воздушной строительной известью*. В зависимости от процентного содержания оксида кальция известь делят на три сорта. В негашеной кальциевой извести 1 сорта активных оксидов должно быть не менее 90 %, 2 сорта – не менее 80 % и 3 сорта – не менее 70 %.

Гашение извести, представляющее собой процесс взаимодействия ее с водой, протекает по реакции



и сопровождается выделением значительного количества теплоты ( $\Delta H = -65$  кДж/моль).

По скорости гашения известь подразделяется:

- а) на быстрогасящуюся – со скоростью гашения до 10 минут;
- в) среднегасящуюся – со скоростью гашения от 10 до 30 минут;
- с) медленногасящуюся – со скоростью гашения свыше 30 минут.

В зависимости от температуры гашения различают:

- а) низкоэкзотермическую – с температурой гашения ниже  $70^\circ\text{C}$ ;
- в) высокоэкзотермическую – с температурой гашения выше  $70^\circ\text{C}$ .

### Опыт 1. Определение постоянной калориметра

Подготовьте модуль «Термостат» к работе и определите постоянную калориметра, обратившись к работе 1 (опыт 1).

### Опыт 2. Определение теплоты гашения извести

1. Активируйте окно «Управление» (работа 1, опыт 1, п. 18).

2. Отмерьте цилиндром 80 мл дистиллированной воды. Измерьте температуру воды, опустив термодатчик непосредственно в цилиндр. Кнопку «Измерение» в окне «Управление» не нажимайте. Запишите в тетрадь показание термодатчика ( $T_1$ ), затем осушите термодатчик фильтровальной бумагой.

3. Поместите *сухой* калориметрический стакан в термоизоляционный кожух. На технических весах взвесьте 20 г исследуемой извести и пересыпьте ее в сухой стакан с мешалкой.

4. Установите стакан с известью в калориметр. Быстро прилейте воду к извести. Энергично перемешайте. Накройте стакан крышкой, термодатчик поместите в стакан. Включите «Мешалку».

5. В окне «Управление» нажмите кнопку «Измерение». При этом появится окно состояния измерения – «Обмен данными с контроллером». Наблюдайте за изменением температуры. Процесс гашения извести экзотермический, поэтому температура будет плавно повышаться. Когда температура перестанет расти, нажмите кнопку «Стоп». Измерение может закончиться автоматически, когда будет проведено заданное число измерений (100).

6. Для передачи на график и в таблицу полученных значений температуры перейдите в окно «Графики» и постройте график. Добавление графика осуществляется после нажатия кнопки  в специальном окне. Выберите для оси абсцисс (X) «Время», а для оси ординат (Y) – «1.Термодатчик». С помощью инструмента «прицел»  зафиксируйте максимальное значение температуры  $T_2$ .

7. Рассчитайте максимальное повышение температуры в процессе гашения:

$$\Delta T = T_2 - T_1.$$

8. По полученным экспериментальным данным рассчитайте удельную энтальпию гашения извести  $\Delta H_{\text{эксн}}$  (кДж/г):

$$\Delta H_{\text{эксп}} = -\frac{K \cdot \Delta T}{m}, \quad (1.21)$$

где  $K$  – постоянная калориметра, кДж/К;  
 $\Delta T$  – изменение температуры в процессе гашения, К;  
 $m$  – масса извести, г.

9. Вычислите процентное содержание активных оксидов в исследуемой негашеной извести  $\omega$ , пользуясь уравнением

$$\omega = \frac{\Delta H_{\text{эксп}}}{\Delta H_{\text{теор}}} \cdot 100\%. \quad (1.22)$$

Теоретическое значение удельной энтальпии гашения извести  $\Delta H_{\text{теор}} = -1,16$  кДж/г.

### Выводы

1. Сделайте вывод о количестве активного оксида кальция и укажите сорт извести.
2. Классифицируйте исследуемую известь по скорости и температуре гашения.

### 1.2. Термодинамика растворов

Одним из важнейших свойств растворов, с которым связан ряд других свойств, является *давление насыщенного пара*. Давление насыщенного пара над раствором нелетучего вещества в летучем растворителе при одной и той же температуре всегда ниже, чем над чистым растворителем. Зависимость давления насыщенного пара растворителя над раствором от концентрации растворенного вещества выражается уравнением, вытекающим из *закона Рауля (относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества  $\chi_B$ )*:

$$\chi_B = \frac{p_A^o - p_A}{p_A^o}, \quad (1.23)$$

где  $p_A^o$  – давление насыщенного пара над чистым растворителем;  $p_A$  – давление насыщенного пара растворителя над раствором;  $\chi_B$  – молярная доля растворенного вещества, равная

$$\chi_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}, \quad (1.24)$$

где  $n_A$ ,  $n_B$  – число молей растворителя и растворенного вещества соответственно.

При замерзании разбавленного раствора из него выкристаллизовывается чистый растворитель. Температура, при которой давление насыщенного пара над раствором и кристаллами одинаково, называется *температурой замерзания раствора*  $T_{зам}$ .

Вследствие понижения давления пара растворителя над растворами нелетучих и малолетучих веществ температуры их замерзания ниже, чем у чистых растворителей. Понижение температуры замерзания раствора  $\Delta T_{зам}$ , равное разности температур замерзания растворителя  $T_{зам}^0$  и раствора  $T_{зам}$ , прямо пропорционально моляльной концентрации  $c_m$  растворенного вещества:

$$\Delta T_{зам} = K c_m, \quad (1.25)$$

где  $K$  – криоскопическая константа растворителя, численно равная понижению температуры кристаллизации одномоляльного раствора;  $c_m$  – моляльная концентрация раствора.

Криоскопическая константа зависит только от природы растворителя.

Подставив в формулу (1.25) выражение моляльной концентрации через массы растворенного вещества  $m_B$  и растворителя  $m_A$  и молярную массу растворенного вещества  $M_B$ , получим

$$\Delta T_{зам} = \frac{K \cdot m_B \cdot 1000}{M \cdot m_A}. \quad (1.26)$$

Определив опытным путем  $\Delta T_{зам}$ , можно вычислить молярную массу растворенного вещества – неэлектролита  $M_B$ . Если растворенное вещество – электролит, молекулы которого в растворе диссоциируют на ионы, то при расчетах в формулу (1.25) вводится *изотонический коэффициент*  $i$ :

$$\Delta T_{зам} = i K c_m. \quad (1.27)$$

Изотонический коэффициент может быть рассчитан по формуле

$$i = \frac{\Delta T_{зам}^{эксп}}{\Delta T_{зам}^{теор}} \quad \text{или} \quad i = \frac{M_B^{теор}}{M_B^{эксп}}. \quad (1.28)$$

### Вопросы для подготовки

- Общая характеристика растворов.
- Явление сольватации.
- Идеальные, предельно разбавленные, атермальные, регулярные растворы.
- Коллигативные свойства растворов. Закон Рауля.

**Литература:** [1– гл. VI]; [2 – гл. 7].

### Задачи для самостоятельного решения

1. Определите относительное понижение давления пара для раствора, содержащего 0,01 моль нелетучего растворенного вещества в 500 г воды.

2. Температура замерзания чистого бензола 278,5 К, температура замерзания раствора, содержащего 0,2242 камфоры в 30,55 г бензола, 278,254 К. Определите молярную массу камфоры, если криоскопическая константа бензола 5,16 К·кг /моль.

3. Раствор, содержащий 1,5 КСl в 100 г Н<sub>2</sub>О, замерзает при 272,316 К. Определите изотонический коэффициент, если криоскопическая постоянная воды 1,86 К·кг /моль.

4. Растворение 0,231 г ацетона в 50 г ледяной уксусной кислоты понижает температуру замерзания раствора на 0,339 К. Определите криоскопическую постоянную для уксусной кислоты, если молярная масса ацетона 58 г/моль.

5. Для предотвращения замерзания различных растворов в зимнее время к ним прибавляют глицерин. Сколько граммов глицерина необходимо добавить к 100 г воды, чтобы температура замерзания понизилась на 5 К? Криоскопическая постоянная воды 1,86 К·кг/моль.

### Работа 3. Определение молярной массы растворенного вещества криоскопическим методом

#### Цель работы

1. Освоить криоскопический метод определения молярной массы растворенного вещества.
2. Убедиться в том, что исследуемые растворы подчиняются закону Рауля.

#### Рабочее задание

#### Опыт 1. Определение температуры замерзания чистого растворителя

Приготовьте охладительную смесь: в фарфоровый стакан поместите мелко наколотый лед, посыпьте его небольшим количеством хлористого натрия, сделайте углубление для пробирки.

Если в качестве растворителя используется дистиллированная вода, то отмерьте цилиндром 20 мл Н<sub>2</sub>О, перенесите ее в широкую сухую пробирку. Поскольку плотность воды равна 1 г/см<sup>3</sup>, то масса растворителя  $m_A$  составляет 20 г.

Если в качестве растворителя используется бензол, то предварительно на технических весах с точностью до 0,02 г взвесьте сухую чистую пробирку, затем пробирку с бензолом и по разности двух измерений определите массу растворителя.

Пробирку с растворителем, закрытую пробкой с термометром и мешалкой, поместите в охладительную смесь. Непрерывно перемешивая жидкость,

наблюдайте за понижением уровня ртути в термометре. Когда температура перестанет изменяться и станет постоянной, перемешивание прекратите, запишите температуру замерзания растворителя  $T^{\circ}$ .

Иногда при работе с водными растворами температура охлаждаемой жидкости может опуститься ниже истинной температуры замерзания (идет переохлаждение жидкости), после него начинается ее кристаллизация. Вследствие выделения при кристаллизации теплоты температура повышается до истинной температуры замерзания и остается постоянной.

Определив температуру замерзания растворителя, выньте пробирку из охлаждающей смеси, нагрейте ее в руке до расплавления кристаллов и вновь поместите в охлаждающую смесь для повторного определения температуры замерзания.

Если показания двух измерений превышает  $0,5^{\circ}\text{C}$ , эту операцию повторите еще раз. Полученные результаты занесите в таблицу (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Температура замерзания растворителя и раствора

Масса, г		Температура замерзания, К		Понижение температуры замерзания раствора $\Delta T = T_{cp}^{\circ} - T_{cp}$
растворителя $m_A$	исследуемого вещества $m_B$	растворителя $T_{cp}^{\circ}$	раствора $T_{cp}$	

### Опыт 2. Определение температуры замерзания раствора

Получите у преподавателя навеску исследуемого вещества. Массу навески  $m_B$  запишите в табл. 1.1. Осторожно внесите навеску в пробирку с растворителем и растворите ее. Закройте пробкой с термометром и мешалкой, опустите в охлаждающую смесь. Температуру замерзания определите таким же образом, как описано в опыте 1.

Температуру замерзания раствора определите два или три раза (до получения воспроизводимых результатов), расплавляя кристаллы и охлаждая раствор. Результаты запишите в табл. 1.1.

#### *Расчет молярной массы растворенного вещества*

Молярную массу исследуемого вещества  $M_B$  рассчитайте по формуле

$$M_B = (1000 m_B \cdot K) / (m_A \cdot \Delta T), \quad (1.29)$$

где  $m_A$  – масса растворителя, г;

$m_B$  – масса исследуемого вещества, г;

$\Delta T$  – понижение температуры замерзания раствора, К;

$K$  – криоскопическая константа, равная для воды 1,86 К·кг/моль, для бензола – 5,1 К·кг/моль.

Выясните у преподавателя формулу исследуемого вещества, рассчитайте теоретическую молярную массу и сравните с полученной экспериментально.

Если исследуемое вещество является электролитом, рассчитайте изотонический коэффициент  $i$  по формуле (1.28).

## Выводы

1. Объясните причину понижения температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания растворителя.

2. Охарактеризуйте растворенное вещество с точки зрения электролитической диссоциации.

## Раздел 2. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Равновесия в гетерогенных системах, в которых не происходит химическое взаимодействие между компонентами, а имеют место лишь переходы компонента из одной фазы в другую, называются *гетерогенными* или *фазовыми*.

*Фаза* – гомогенная часть гетерогенной системы, обладающая одинаковыми физическими, химическими и термодинамическими свойствами, отделенная от других фаз поверхностью раздела. *Компонент* или составляющее вещество – вещество, которое может быть выделено из системы и существовать вне её.

Условием равновесия в гетерогенной системе является равенство химических потенциалов  $\mu$  каждого компонента во всех фазах системы.

Фазовые равновесия определяются *правилом фаз Гиббса*, являющимся основным законом фазового равновесия: *число степеней свободы  $S$  равновесной термодинамической системы, на которую влияют только температура и давление, равно числу независимых компонентов  $K$  системы минус число фаз  $\Phi$  плюс два:*

$$S = K - \Phi + 2. \quad (2.1)$$

Число степеней свободы  $S$  характеризует *вариантность* системы, т.е. число независимых переменных, которые можно изменять в некоторых пределах так, чтобы число фаз и природа фаз оставались неизменными.

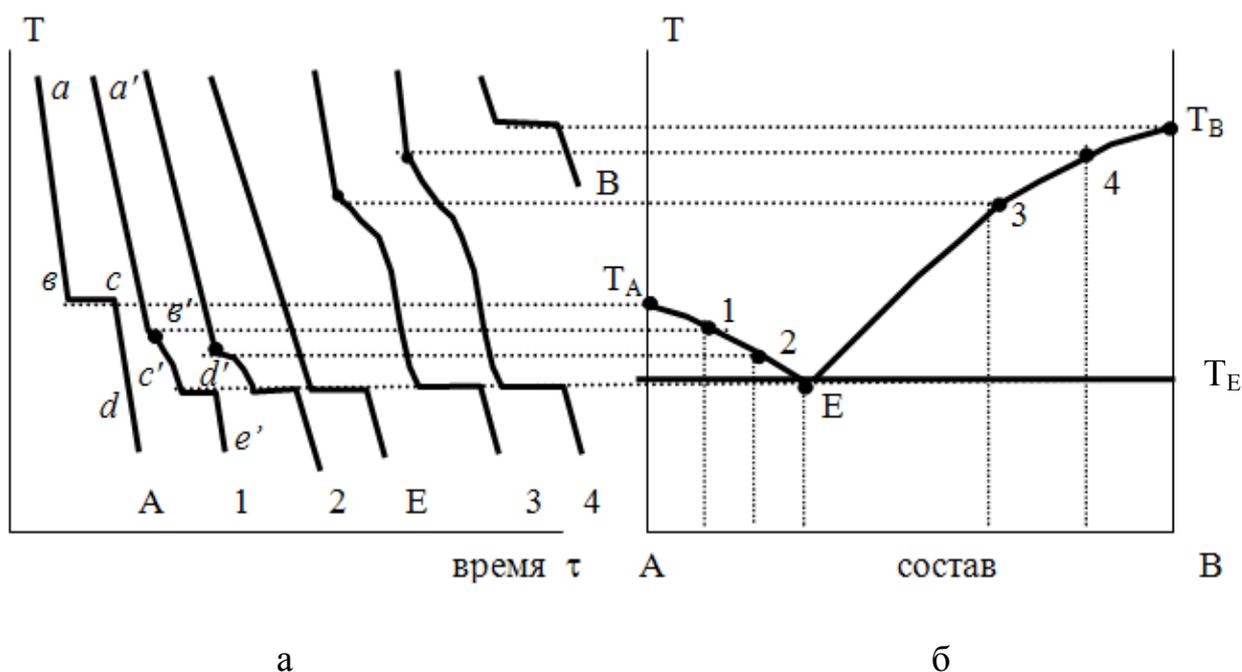
Изучение многокомпонентных систем, образующих несколько фаз, производится при помощи физико-химического анализа, основная задача которого состоит в измерении физических свойств системы, находящейся в термодинамическом равновесии, при последовательном изменении состава. Результатом такого исследования является диаграмма «состав – свойство», представляющая собой геометрическое отражение протекающих в системе процессов.

Геометрический анализ диаграмм «состав – свойство» дает возможность определить количество образующихся в системе фаз, их природу, области их

существования и особенности взаимодействия между ними. В качестве экспериментально измеряемого параметра может быть выбрана температура фазовых превращений, твердость, электропроводность и т.п. Если функцией состава служит, например, температура фазовых превращений, то такую диаграмму называют *диаграммой состояния* или *диаграммой плавкости*. Особенность диаграмм состояния заключается в том, что любая точка на диаграмме имеет строгий физико-химический смысл, так как характеризует определенное состояние вещества и численные значения параметров этого состояния. Другими словами, каждое состояние системы изображается на диаграмме некой точкой, которая называется *фигуративной точкой*.

В основе построения диаграмм плавкости лежат *кривые охлаждения*, полученные методом *термического анализа* – одним из наиболее распространенных видов физико-химического анализа, изучающего зависимость температуры плавления или кристаллизации исследуемой системы А – В от ее состава.

Диаграмма плавкости (рис. 2.1, б) строится на основании *кривых охлаждения* (рис. 2.1, а). Для их получения охлаждают расплавы индивидуальных веществ (компонентов) и их смесей и фиксируют изменение температуры остывающей системы во времени.



**Рис. 2.1.** Кривые охлаждения (а) и диаграмма плавкости (б) двухкомпонентной системы с эвтектикой

При охлаждении чистого вещества А (рис. 2.1, а; кривая А) участок *ab* соответствует равномерному охлаждению жидкой фазы (расплава). Переход чистого вещества из жидкого состояния в твердое при температуре плавления этого вещества  $T_A$  сопровождается выделением теплоты кристаллизации, в точности компенсирующей теплоотдачу. Поэтому, пока весь расплав не закри-

сталлизуется, температура остается постоянной (участок  $bc$  - температурная остановка). В точке  $c$  последняя капля жидкости переходит в твердое состояние, и далее охлаждается твердая фаза (участок  $cd$ ).

Аналогично выглядит кривая охлаждения вещества В (рис. 2.1, а; кривая В).

Характер кривой охлаждения бинарной системы зависит от ее природы. Кривая охлаждения смеси двух компонентов, неограниченно растворимых в жидком состоянии и нерастворимых в твердом, имеет иной вид, чем для чистого вещества (рис. 2.1, а; кривые 2–4).

Понижение температуры на участке  $a'b'$ , как и в случае чистого вещества, происходит равномерно и вызвано охлаждением жидкой фазы.

В точке  $b'$  – точке температурного перегиба – из расплава начинает кристаллизоваться один из компонентов, причем при более низкой температуре по сравнению с температурой кристаллизации чистого компонента. При этом состав раствора будет непрерывно изменяться, а температура кристаллизации непрерывно понижаться без температурной остановки (линия  $b'c'$ ). Поскольку при кристаллизации всегда выделяется теплота, с этого момента охлаждение становится более медленным. Когда наступает насыщение расплава по обоим компонентам, они кристаллизуются одновременно (точка  $c'$ ), и далее процесс кристаллизации протекает при постоянной температуре  $T_E$  (участок  $c'd'$ ). Состав твердой и жидкой фаз при этом остается постоянным, наблюдается температурная остановка. Смесь кристаллов веществ А и В, выпадающих при температуре  $T_E$ , называется *эвтектической* – легкоплавкой, так как температура ее кристаллизации  $T_E$  (*эвтектическая температура*) ниже температуры начала кристаллизации смеси любого другого состава.

После отверждения всей массы охлаждение возобновляется (участок  $d'e'$ ).

Кривая Е (рис. 2.1, а) отвечает охлаждению эвтектической смеси компонентов А и В.

Переноса с кривых охлаждения характерные точки, отвечающие температурным остановкам или температурным перегибам, строят диаграмму «состав–температура» (рис. 2.1, б).

### Вопросы для подготовки

- Основные понятия термодинамики фазовых равновесий. Условие фазового равновесия. Вывод правила фаз Гиббса и вариантность системы.
- Физико-химический анализ и его использование для изучения свойств материалов; вид кривых охлаждения расплавов чистых веществ и их смесей.
- Диаграммы состояния двухкомпонентных систем различного типа: диаграмма эвтектического типа; диаграмма для компонентов, образующих химическое соединение, плавящееся конгруэнтно и инконгруэнтно. Вид диаграмм и их анализ.

**Литература:** [1 – гл. V]; [2 – гл. 6]; [3 – разд. 2].

### Задачи для самостоятельного решения

1. Какой из компонентов будет кристаллизоваться первым из расплава состава 30 % компонента А и 70 % компонента В, если состав эвтектики 40 % компонента А и 60 % компонента В.

2. Изобразите диаграмму состояния двухкомпонентной системы, которая образует простую эвтектику, если известно, что температура плавления компонентов А, В и эвтектики соответственно 232 °С, 419 °С и 200 °С. Состав эвтектики 92 % А и 8 % В. Обозначьте качественный состав каждой области диаграммы. Определите качественный и количественный состав исходной смеси, содержащей 60 % В и 40 % А при температуре 300 °С. Постройте кривую охлаждения для исходной смеси состава 40 % В и 60 % А, нагретой до 400 °С.

### Работа 4. Построение диаграммы плавкости двухкомпонентной системы

#### Цель работы

1. Усвоить сущность термического анализа.
2. Овладеть методикой построения и анализа диаграмм плавкости с использованием УЛК «Химия».

#### Оборудование

Учебно-лабораторный комплекс «Химия» (прил. 1) в комплектации:

- компьютер,
- универсальный контроллер (рис. П.1.1),
- модуль «Термический анализ» в комплекте с 11 герметизированными ампулами из нержавеющей стали, содержащими дифениламин и нафталин в различных соотношениях (рис. П.1.9).

Каждая ампула на крышке имеет цифровую маркировку. Номер ампулы, умноженный на 10, соответствует содержанию дифениламина в смеси, выраженному в массовых процентах (табл. 2.1).

Температура плавления дифениламина  $(C_6H_5)_2NH$  54-55 °С, нафталина  $C_{10}H_8$  80 °С.

Таблица 2.1

Ампулы со смесью дифениламин-нафталин

Номер на ампуле	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Содержание дифениламина, %	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Содержание нафталина, %	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0

## Рабочее задание

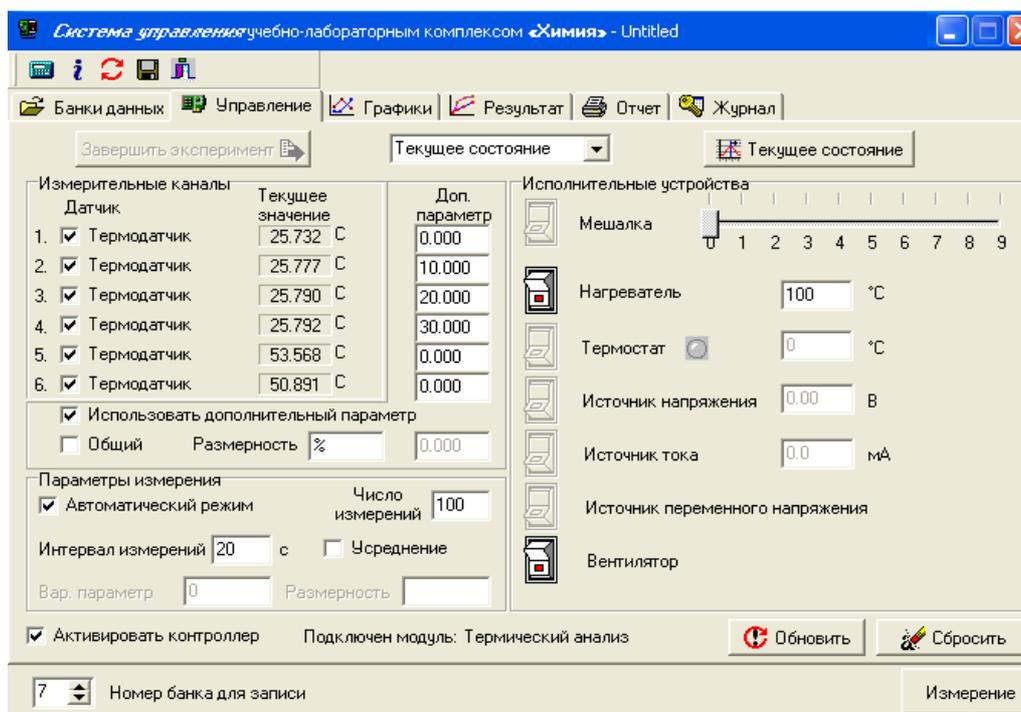
### Опыт 1. Получение кривых охлаждения

Для построения диаграммы состояния двухкомпонентной системы дифениламина и нафталина методом термического анализа необходимо построить кривые охлаждения как чистых компонентов (дифениламина и нафталина), так и их смесей в различных соотношениях.

1. Ознакомьтесь с модулем «Термический анализ» (прил. 1). Подготовьте УЛК к работе, подсоединив к контроллеру модуль «Термический анализ» (прил. 2).

2. Разместите четыре исследуемые ампулы в зоне нагрева, остальные ампулы – в зоне хранения. Первоначально в зону нагрева установите ампулы с маркировкой 0, 1, 2, 3.

3. В окне управления программой подключите все шесть термодатчиков (поставьте мышкой галочки). Температура в нагреваемых ампулах фиксируется на каналах 5 и 6. Температура в охлаждаемых ампулах будет фиксироваться на каналах 1–4.



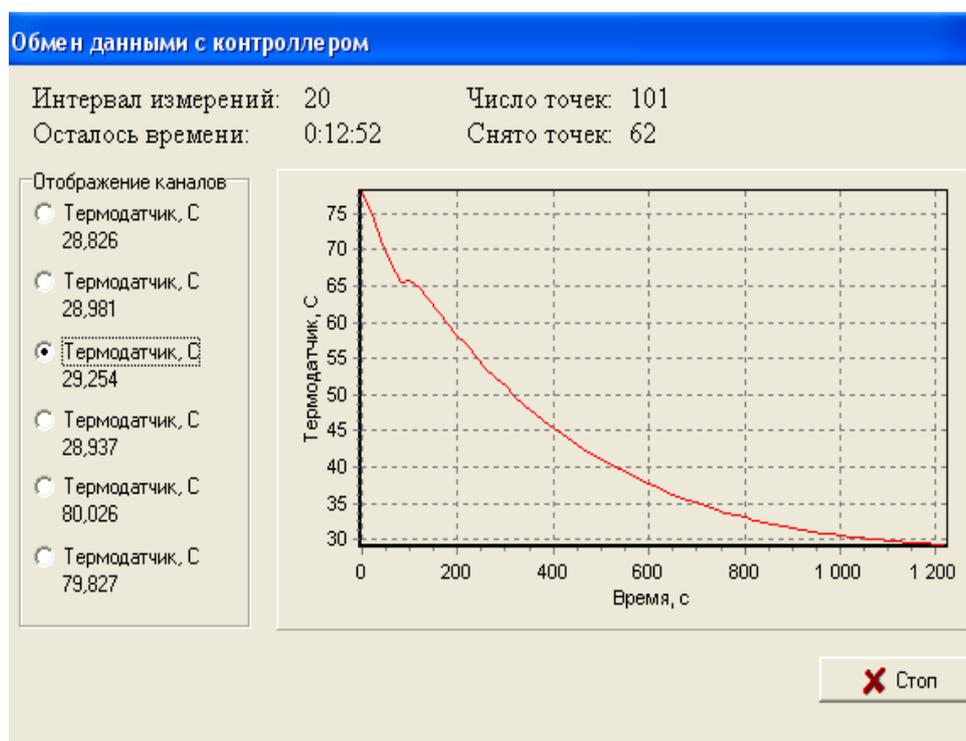
4. В группе элементов «Исполнительные устройства» установите температуру нагревателя. Ампулы 0, 1, 2, 3 требуют нагрева до 100 °С; 4, 5, 6, 7 – до 90 °С; остальные ампулы – до 70 °С. Включите мышкой нагреватель и вентилятор.

5. В группе элементов «Параметры измерений» установите пункт «Автоматический режим» и укажите интервал между измерениями в соответствующем поле – 20 с. Число измерений – 100.

6. В ходе проведения работы кривые охлаждения одновременно строятся для нескольких ампул, поэтому для каждой ампулы укажите ее состав. Для

этого в группе элементов «Дополнительный параметр» установите пункт «Использовать дополнительный параметр», уберите галочку в поле «Общий» и в соответствующих полях «Дополнительный параметр» для каждого канала укажите процентную концентрацию дифениламина в ампуле (табл. 2.1), например, в 1-м эксперименте для ампул с маркировкой 0, 1, 2, 3 укажите в соответствующих строках 0; 10; 20; 30. В поле «Размерность» укажите %. Размерность указывают только один раз. После редактирования последнего значения параметра нажмите клавишу «*Enter*» на клавиатуре компьютера.

7. Когда температура в ампулах приблизится к требуемой (п. 4), нагретые ампулы переставьте в измерительный блок. Некоторое время термодатчики 1–4 измерительного блока будут нагреваться и на измерительных каналах будет фиксироваться повышение температуры. Как только температура термодатчиков начнет понижаться, нажмите кнопку «Измерение». Появится окно состояния измерения «Обмен данными с контроллером» с результатами текущих измерений.



В ходе проведения измерений в окне будет отображаться кривая охлаждения одной из ампул. Наблюдение за текущей температурой в остальных ампулах производят, переключая каналы в группе элементов «Отображение каналов». Скорость охлаждения ампул зависит от температуры воздуха в лаборатории, поэтому охлаждение до некоторой определенной температуры может занимать различное время. В связи с достаточно низкой температурой эвтектики изучаемой системы охлаждение следует проводить до температуры 25–26 °С.

В некоторых случаях возможно проявление переохлаждения расплава. В этом случае происходит временное понижение температуры ниже температуры

фазового перехода с последующим некоторым повышением температуры. Особенно сильно переохлаждение проявляется в ампулах с чистыми веществами и эвтектической смесью.

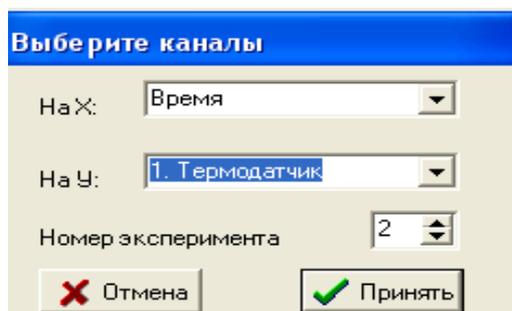
8. Когда температура в ампулах примет требуемое значение (25–26 °С), остановите измерения, нажав в окне «Обмен данными с контроллером» кнопку «Стоп».

9. После проведения первого эксперимента (ампулы с маркировкой 0, 1, 2, 3) продолжите измерения с очередными ампулами, установив в зону нагрева следующую партию ампул (ампулы 4, 5, 6, 7 и затем 8, 9, 10) и более низкую температуру нагревателя. Для этого перейдите в окно «Управление», нажав кнопку  Управление, и выберите «Текущее состояние». Далее продолжите выполнение работы, начиная с п. 4. Для анализа всех 11 ампул проведите 3 эксперимента.

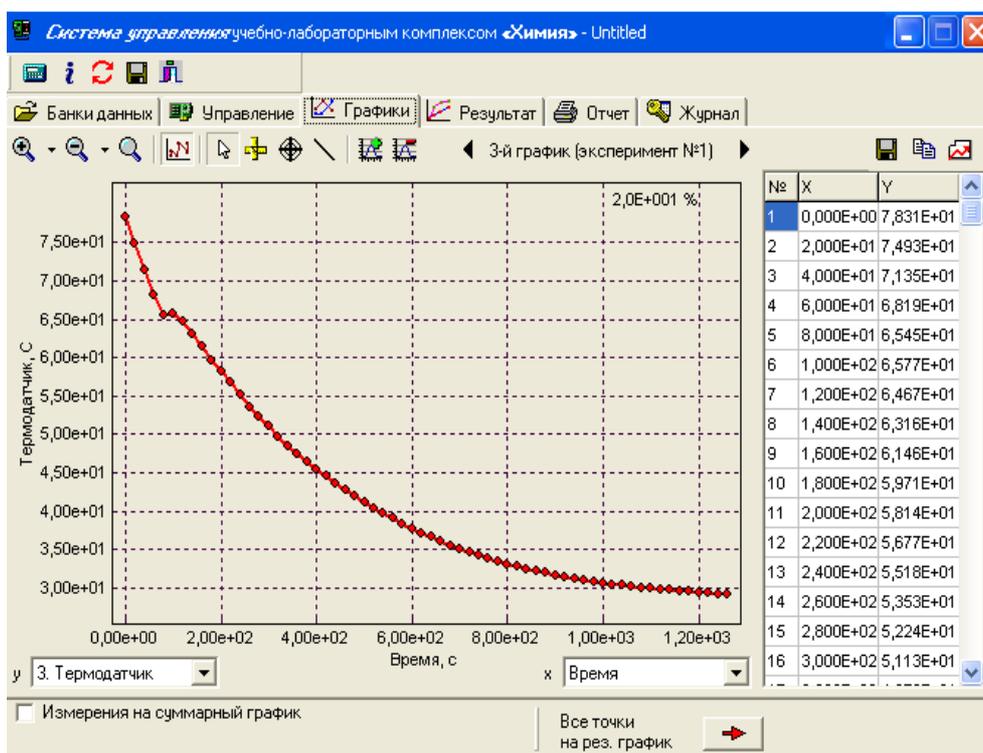
### ***Построение кривых охлаждения и диаграммы плавкости системы дифениламин – нафталин***

Наиболее ответственным этапом выполнения работы является анализ полученных кривых охлаждения. В нашем случае кривые охлаждения имеют довольно сложный характер. Это связано с тем, что при столь невысоких температурах трудно добиться условий равномерного охлаждения системы и по мере снижения температуры системы скорость охлаждения существенно снижается, так как она зависит от разности между температурами системы и охлаждающего потока воздуха. Поэтому на кривых охлаждения перегибы и температурные остановки могут иметь маловыраженный характер. Кроме того, обработку кривых затрудняет проявление в той или иной мере переохлаждения в системе.

1. Для построения кривых охлаждения перейдите в окно «Графики»  Графики. Для добавления очередного графика нажмите кнопку . В специальном окне для оси абсцисс (X) выберите «Время», а для оси ординат (Y) — требуемый канал, например, «1. Термодатчик». Выберите также номер эксперимента (1, 2 или 3), в ходе которого была получена очередная кривая охлаждения. Нажмите кнопку «Принять». Нажимая кнопку добавления графика , постройте таким образом все 11 кривых охлаждения.



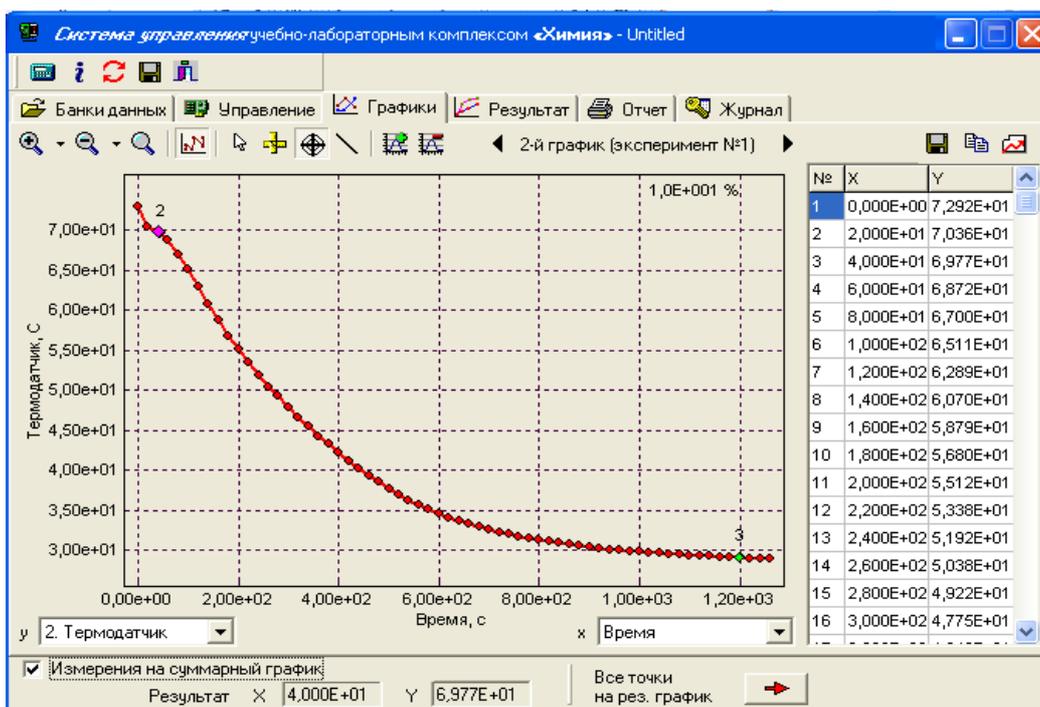
2. В результате вы получите первичные графики зависимости температуры в ампулах от времени охлаждения. Графики отображаются по одному в окне «Графики». Переключение между графиками осуществляется нажатием кнопок  и  в правой части управляющей палитры. Там же отображается номер текущего графика и номер эксперимента, в ходе которого он был получен. Значение дополнительного параметра (концентрация дифениламина) отображается в правом верхнем углу графика.



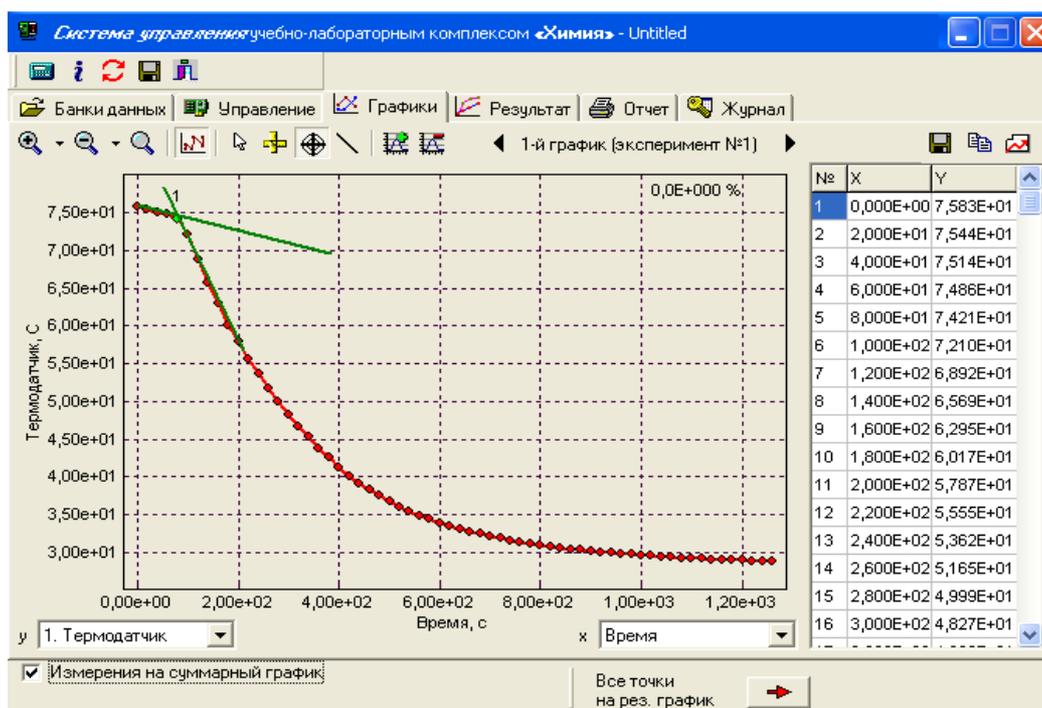
3. Проведите обработку всех кривых охлаждения по порядку, начиная с 1-го графика эксперимента № 1 (0 % дифениламина). Для этого необходимо определить температуры начала фазовых переходов и передать все отмеченные точки на суммарный результирующий график.

Перед обработкой каждого графика в окне «Графики» **поставьте галочку** в поле «Измерения на суммарный график».

Далее в окне «Графики» выберите измерительный инструмент «прицел» , расположенный на управляющей палитре в верхней части графика, и отметьте левой клавишей мышки точки перегибов на кривой охлаждения или температурные остановки. Если стоит галочка в поле «Измерения на суммарный график», то у выбранных точек появится номер. Удалить ошибочно установленные точки можно, нажав правую клавишу мышки после установки курсора на требуемой точке.

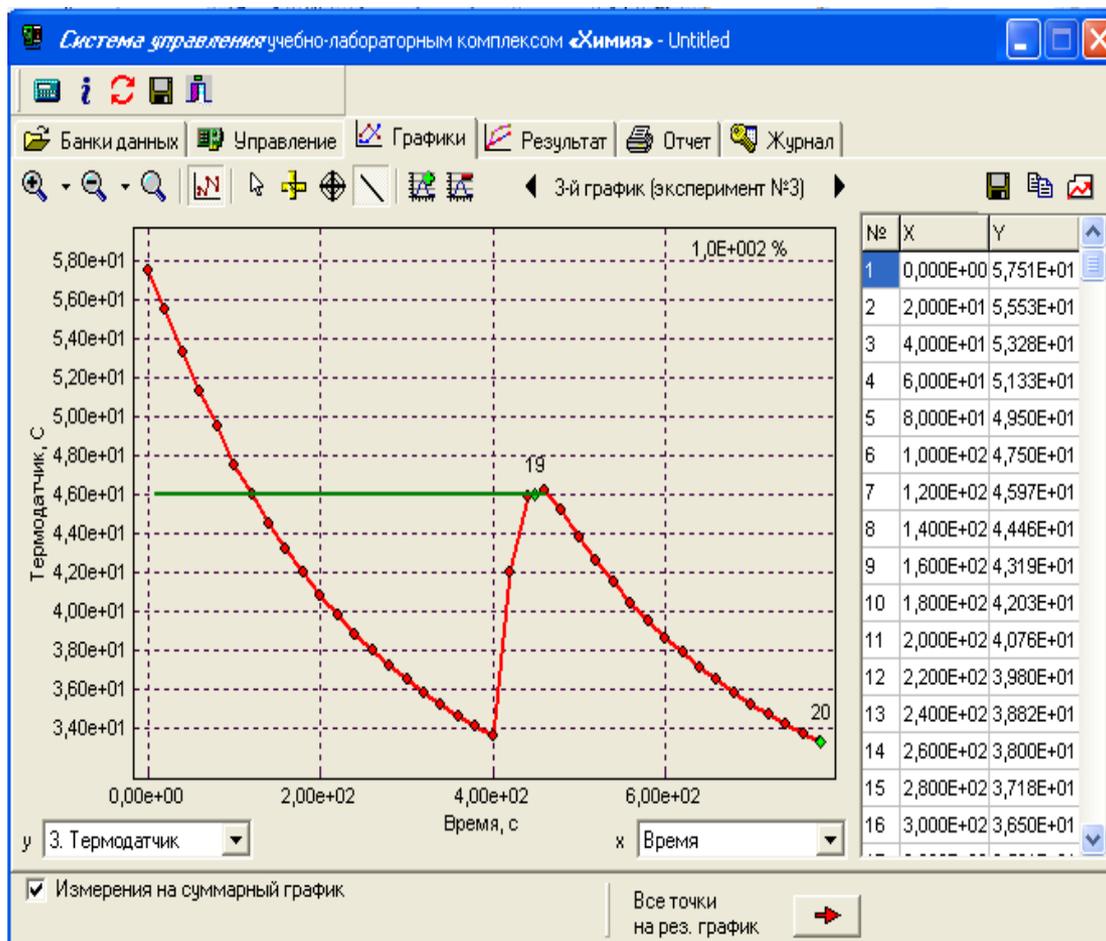


Если перегиб сглажен, воспользуйтесь инструментом «линейка»  на управляющей палитре для экстраполяции линейных участков кривой охлаждения, а затем зафиксируйте температуру перегиба инструментом «прицел» .



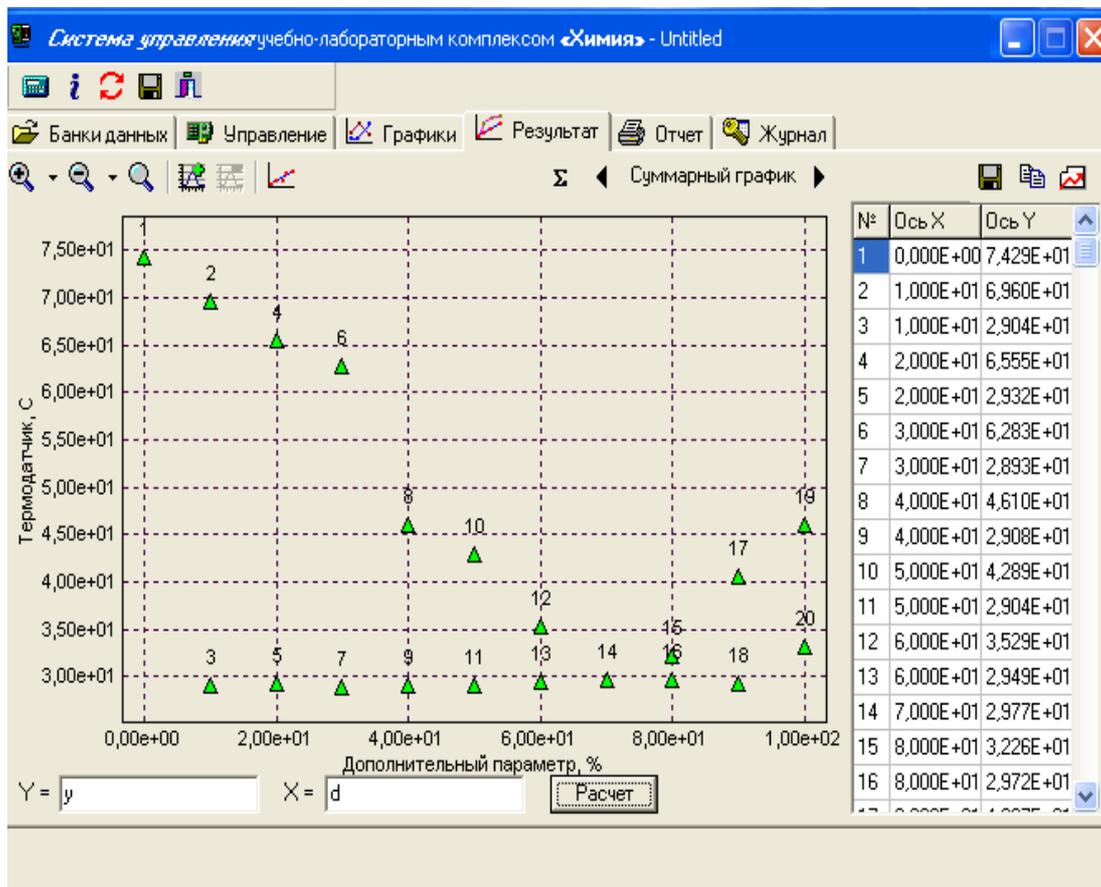
В случае если проявляется существенное переохлаждение, для получения правильных результатов следует экстраполировать участок кривой охлаждения, находящейся после переохлаждения, до участка, находящегося до переохлаждения.

дения, с помощью инструмента «линейка» . Пересечение этих линий будет указывать на точку, в которой должен был начаться фазовый переход. Для удобства проведения построения можно увеличить интересующий участок, выделив его нажатием кнопки  на управляющей палитре.



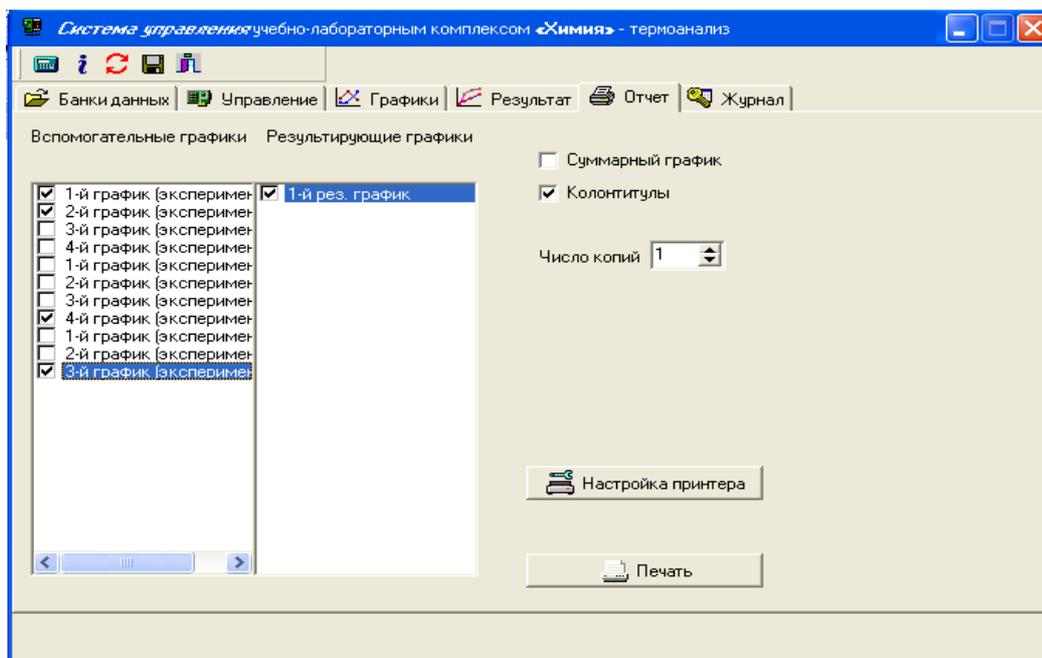
4. После того как отмечены все точки на кривых охлаждения, перейдите в окно «Результат». Назначьте соответствие оси абсцисс суммарного графика составам смесей исследуемой системы. Для этого в соответствующем поле «X=» введите обозначение дополнительного параметра  $d$  и нажмите клавишу «**Enter**» на клавиатуре компьютера.

После нажатия клавиши «**Enter**» появится суммарный график. Справа в таблице будут отображаться значения координат точек на графике. Выпадающие точки можно исключить, нажав левой клавишей мышки на соответствующую строку в таблице или на соответствующую точку на графике. Включить исключенную точку можно повторным нажатием левой клавиши мышки.



5. Таблицу можно сохранить отдельным файлом с расширением .txt, нажав кнопку «Сохранение»  над таблицей в окне «Графики». Для сохранения в другом формате скопируйте таблицу в буфер обмена, нажав кнопку  над таблицей, и вставьте в нужный файл в формате Word или Excel. Также можно скопировать в буфер обмена график, нажав кнопку .

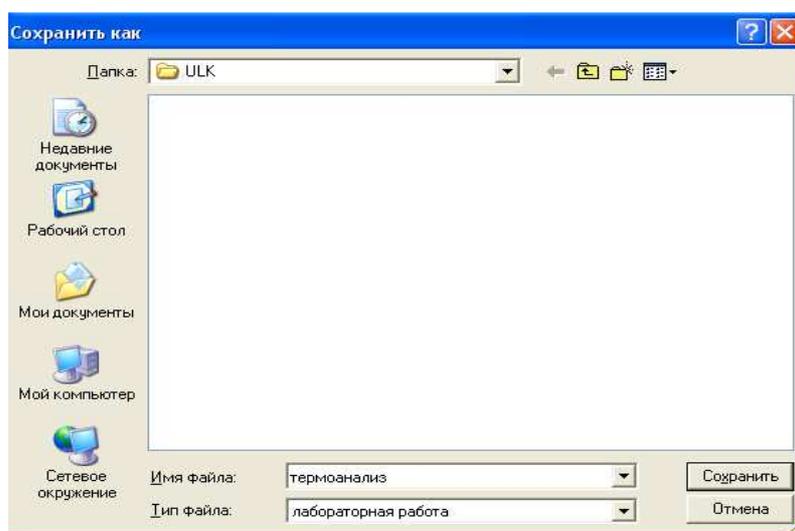
6. Полученные графики могут быть распечатаны на принтере с сохранением выбранного масштаба и элементов оформления. Для этого перейдите в окно «Отчет», выберите требуемые для печати графиков настройки и нажмите кнопку «Печать». В напечатанном виде на листе бумаги располагаются четыре графика.



7. Чтобы сохранить работу в папке ULK, нажмите кнопку «Сохранение»



в верхней части окна управления.



8. На полученной диаграмме плавкости (результатирующий график) определите температуру и состав эвтектики. Проведите анализ диаграммы, определяя значение всех полей, линий и точек на диаграмме.

### Выводы

1. Отрадите суть физико-химического метода анализа. Для анализа каких систем может быть использован метод термического анализа?
2. Укажите, к какому типу диаграмм плавкости относится полученная диаграмма.

### Раздел 3. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

*Кинетикой химических реакций* называется учение о скорости их протекания, механизме химического взаимодействия и зависимости скорости от различных факторов (концентрации реагирующих веществ, температуры, катализатора).

О скорости химических реакций судят по изменению концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени. Оперируя конечными изменениями концентраций ( $c_2 - c_1$ ), относящимися к определённому промежутку времени ( $\tau_2 - \tau_1$ ), рассчитывают *среднюю скорость реакции*:

$$v_{cp} = \pm \frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1}. \quad (3.1)$$

Истинная скорость вычисляется изменением концентрации за бесконечно малый промежуток времени:

$$v = \pm \frac{dc}{d\tau}. \quad (3.2)$$

Зависимость скорости реакции от концентрации определяется *законом действия масс*: при постоянной температуре скорость пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, с показателями, равными стехиометрическим коэффициентам веществ в уравнении реакции. Математическое выражение закона действия масс для гомогенной реакции общего вида  $a A + b B \rightarrow d D$  записывается:

$$v = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b, \quad (3.3)$$

где  $c_A$  и  $c_B$  – концентрации веществ  $A$  и  $B$  соответственно;  $a$ ,  $b$  – стехиометрические коэффициенты;  $k$  – константа скорости реакции.

*Константа скорости реакции  $k$*  зависит от природы реагирующих веществ и температуры. Она численно равна скорости реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных 1 моль/л.

В кинетическом отношении химические реакции делятся по признаку *молекулярности и порядка реакции*. *Молекулярность* определяется числом молекул, участвующих в единичном акте химического взаимодействия. *Порядок реакции* равен сумме показателей степеней концентрации веществ в выражении закона действия масс (3.3).

Кинетические уравнения, описывающие реакции различного порядка:

- для реакции первого порядка

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{c_0}{c} \quad \text{или} \quad k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{c_0}{c_0 - x}, \quad (3.4)$$

- для реакции второго порядка

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{c_0 - c}{c_0 \cdot c} \quad \text{или} \quad k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{x}{c_0(c_0 - x)}, \quad (3.5)$$

где  $c_0$  – начальная концентрация исходного вещества;  $c$  – концентрация исходного вещества к моменту времени  $\tau$ ;  $x = c_0 - c$  – уменьшение концентрации исходного вещества за промежуток времени  $\tau$ .

Уравнения (3.5) приведены для случая, когда начальные концентрации реагирующих веществ одинаковы.

О скорости химической реакции можно судить по величине *периода полураспада* ( $\tau_{1/2}$ ) – времени, в течение которого претерпевает превращение половина исходного вещества. Для времени  $\tau_{1/2}$   $c = \frac{c_0}{2}$ , тогда

- для реакций первого порядка

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \ln 2, \quad (3.6)$$

- для реакций второго порядка

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k \cdot c_0}. \quad (3.7)$$

Существует несколько методов нахождения порядка реакции. Наиболее простой – метод подстановок, заключается в том, что экспериментальные данные  $c = f(\tau)$  используют для расчета константы скорости, подставляя их в кинетические уравнения разного порядка. То уравнение, расчет по которому дает постоянную величину константы скорости, и определяет порядок реакции.

При графическом варианте определения порядка реакции строят графики, выражающие зависимость изменения концентрации одного из реагентов от времени. Если прямая линия получается в координатах  $\ln c - \tau$ , то реакция имеет первый порядок. Реакция имеет второй порядок, если прямая получается в координатах  $1/c - \tau$ .

Третий метод – опытным путем находят зависимость времени полураспада от начальной концентрации вещества. Как видно из уравнения (3.6), для реакции первого порядка  $\tau_{1/2}$  не зависит от  $c_0$ , для реакции второго порядка  $\tau_{1/2} = 1/c_0$ .

Зависимость скорости реакции от температуры выражается *уравнением Аррениуса*

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_{акт}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \quad (3.8)$$

где  $k_2$  и  $k_1$  – константы скорости реакции при температурах  $T_2$  и  $T_1$  соответственно;  $E_{акт}$  – энергия активации данной реакции.

*Энергия активации* – это избыточное количество энергии (по сравнению со средней энергией системы), которым должны обладать частицы в момент столкновения, чтобы между ними произошло химическое взаимодействие.

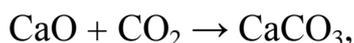
### Вопросы для подготовки

- Общие понятия химической кинетики. Скорость реакции. Закон действующих масс и кинетическое уравнение реакции, константа скорости реакции.
- Прямая и обратная кинетические задачи. Молекулярность и порядок реакции. Феноменологическое описание реакций различных порядков. Методы определения порядка реакции.
- Зависимость скорости реакции от температуры. Энергия активации. Уравнение Аррениуса. Определение энергии активации.

**Литература:** [1 – гл. VIII-XIII]; [2 – гл. 10].

### Задачи для самостоятельного решения

1. Докажите, что реакция, протекающая по уравнению



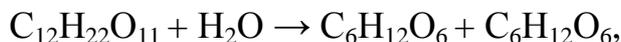
является реакцией второго порядка. Изменение концентрации реагирующих веществ во времени следующее:

время $\tau$ , с	0	1800	4500	5400
концентрация $c$ , моль/л	0,0198	0,00815	0,00504	0,00442

Чему равна молекулярность данной реакции?

2. Вычислите энергию активации разложения уксусного альдегида, если известно, что константа скорости этого процесса при 460 °С равна 0,035, а при 518 °С – 0,343.

3. Графическим методом определите порядок реакции гидролиза сахара, протекающей по уравнению



если изменения концентрации сахара во времени следующее:

время $\tau$ , с	0	1435	4315	7070	1360	141704
концентрация $c$ , кмоль/м <sup>3</sup>	0,650	0,601	0,513	0,440	0,355	0,307

Вычислите константу скорости реакции.

## Работа 5. Изучение кинетики гидролиза уксусно-этилового эфира

### Цель работы

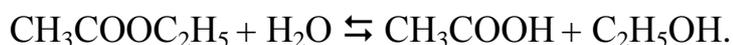
1. Изучить скорость реакции гидролиза уксусно-этилового эфира при различных температурах.
2. Рассчитать константы скорости реакции и определить порядок и молекулярность реакции.
3. Вычислить энергию активации.

### Оборудование

1. Термостат.

### Рабочее задание

Гидролиз уксусно-этилового эфира (этилацетата) идет по уравнению



В разбавленных растворах эфира из-за большого избытка воды гидролиз протекает практически полностью, но крайне медленно. Ионы  $\text{H}^+$  катализируют данный процесс, поэтому реакцию проводят в присутствии значительного количества сильной кислоты, например  $\text{HCl}$ .

Скорость гидролиза эфира будет зависеть от его концентрации, так как вода взята в избытке и ее концентрация практически неизменна. Концентрация разложившегося эфира будет эквивалентна концентрации образовавшейся уксусной кислоты.

### Опыт 1. Определение равновесной концентрации ионов водорода при различных температурах

Возьмите три сухие колбы на 250 мл с пробками. В каждую из них налейте 50 мл 0,2 М раствора соляной кислоты, отмеренного цилиндром.

В одну из колб добавьте с помощью мерной пипетки 5 мл этилацетата, тщательно перемешайте, соедините с обратным холодильником и поместите в водяную баню с температурой 60-75 °С на 1,5 часа. Данная проба необходима для определения объема щелочи  $V_k$ , израсходованного на титрование кислоты, получившейся при полном разложении эфира.

Вторую и третью колбы поместите на 10 минут в водяную баню или термостат с температурой 25 °С и 45 °С соответственно.

Тем временем для титрования приготовьте бюретку, заполненную 0,1 М раствором  $\text{NaOH}$ , колбы для титрования с 50 мл холодной воды и 2-3 каплями фенолфталеина. Колбу с содержимым держите в склянке со льдом. Холодная вода необходима для понижения скорости реакции в отобранной пробе.

Доведя температуру во второй и третьей колбе до нужной величины, внесите в каждую из них по 5 мл этилацетата, быстро перемешайте содержимое и

сразу же сухой пипеткой отберите 5 мл раствора, перенесите его в колбу для титрования. Время отбора пробы – это время начала реакции  $\tau_o$ . Щелочь, израсходованная на титрование до появления едва заметной не исчезающей во времени розовой окраски, пойдет только на нейтрализацию катализатора HCl, так как эфир еще не разложился. Объем щелочи в начальный момент  $V_o$ .

Далее, отбирая пробы из реакционной смеси через определенные промежутки времени от начала реакции (20, 40, 60, 80, 100 минут), анализируйте их аналогично описанному выше. Объем щелочи, пошедший на титрование в момент времени  $\tau$ , –  $V_\tau$ . Разность  $(V_\tau - V_o)$  эквивалентна концентрации кислоты, образовавшейся в результате гидролиза эфира.

По истечении 1,5 часа первую колбу отсоедините от холодильника, охладите и, отобрав 5 мл реакционной смеси, оттитруйте, определив  $V_k$ . Разность  $(V_k - V_o)$  эквивалентна концентрации кислоты, образовавшейся в результате полного разложения эфира.

Результаты эксперимента занесите в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Объем щелочи, пошедшей на титрование, и константы скорости реакции в различные промежутки времени для различных температур

Температура 25 °С			Температура 45 °С		
Время от начала реакции $\tau$ , мин	Объем щелочи, $V$ , мл	Константа скорости $k_1$	Время от начала реакции $\tau$ , мин	Объем щелочи $V$ , мл	Константа скорости $k_2$
0	$V_o =$		0	$V_o =$	
20			20		
40			40		
60			60		
80			80		
100			100		
$\tau_k$	$V_k =$	$k_{cp1}$	$\tau_k$	$V_k =$	$k_{cp2}$

### ***Расчет константы скорости реакции гидролиза***

Для расчета константы скорости воспользуйтесь кинетическим уравнением для реакций первого порядка (3.4)

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_o}{c}$$

Исходная концентрация этилацетата  $c_0$  эквивалентна объему щелочи ( $V_K - V_0$ ), а концентрация в момент времени  $\tau$  эквивалентна ( $V_K - V_\tau$ ). Отсюда константу скорости можно рассчитать по уравнению

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{V_K - V_0}{V_K - V_\tau}. \quad (3.9)$$

Рассчитав средние значения констант скорости при двух температурах  $k_{cp1}$  и  $k_{cp2}$ , вычислите величину энергии активации данного процесса  $E_{акт}$ :

$$E_{акт} = R \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}. \quad (3.10)$$

### Выводы

1. Укажите молекулярность и порядок реакции гидролиза этилацетата.
2. Охарактеризуйте процесс по его энергии активации.

## Работа 6. Изучение кинетики гидролиза сахарозы

### Цель работы

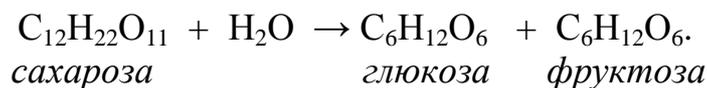
1. Изучить скорость гидролиза сахарозы при различных температурах.
2. Рассчитать константу скорости реакции, определить молекулярность и порядок реакции.
3. Вычислить энергию активации процесса.

### Оборудование

1. Поляриметр.
2. Термостат.

### Рабочее задание

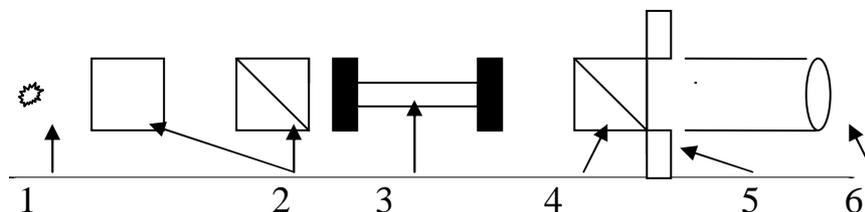
Гидролиз сахарозы протекает по уравнению



Сахароза, глюкоза и фруктоза обладают асимметричным атомом углерода и являются оптически активными, то есть эти вещества способны изменять положение плоскости поляризации проходящего через них поляризованного света. Водный раствор сахарозы вращает плоскость поляризации проходящего света вправо, раствор продуктов реакции – влево. По мере протекания реакции угол вращения плоскости поляризации уменьшается, падает до нуля и затем

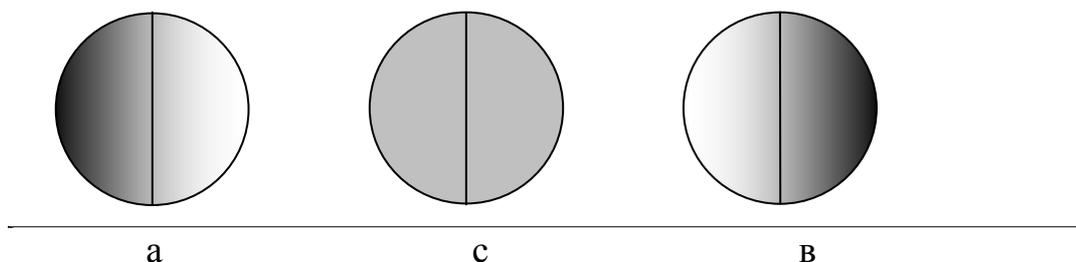
становится отрицательным. Окончанию реакции соответствует предельное, не изменяющееся во времени, отрицательное значение угла вращения  $\alpha_{\infty}$ .

Угол вращения плоскости поляризации определяют с помощью специального оптического прибора – поляриметра, схема которого представлена на рис. 3.1 .



**Рис. 3.1.** Схема поляриметра: 1– источник света; 2 – поляризатор; 3 – поляриметрическая трубка с исследуемым раствором сахарозы; 4 - анализатор; 5 – диск с делениями на градусы для определения угла поляризации; 6 – окуляр

Наиболее часто используются полутеневые поляризаторы. В таком поляризаторе угол поляризации определяется не по затемнению в окуляре, а по наступлению равной слабой освещенности (установка на полутень). В других положениях анализатора поле зрения в окуляре резко разделено на 2 части по освещенности или все ярко освещено. Если полутеневое положение найдено правильно (положение с на рис. 3.2), то малейший поворот анализатора вправо (в) или влево (а) приведет к нарушению равномерности освещения вплоть до резкого контраста в освещенности обеих половин поля зрения.



**Рис. 3.2.** Поле зрения в полутеневом поляризаторе

Угол поворота анализатора отсчитывается по шкале, движущейся при вращении анализатора. Отсчеты производятся следующим образом: нуль нониуса указывает на шкале число градусов с точностью до  $1^0$ . Десятые доли находят по делению нониуса, совпадающему с делением шкалы. Если цифры по шкале возрастают слева направо, то и по нониусу нужно смотреть совпадающее со шкалой деление справа от нуля. В таком случае угол вращения положительный.

Если же положение шкалы относительно нуля нониуса таково, что цифры по ней возрастают от нуля влево, то и по нониусу подсчитывают число делений

от нуля влево вплоть до совпадающего со шкалой деления, прибавляя соответствующее число десятых, угол вращения записывается со знаком минус.

### **Опыт 1. Измерение угла вращения плоскости поляризации растворов сахарозы при различных температурах**

Приготовьте раствор сахарозы с массовой долей 20 %. На технических весах взвесьте 20 г сахарозы и растворите ее в 80 мл дистиллированной воды. Если раствор мутный, профильтруйте его.

*Первый этап – определение угла вращения чистого раствора сахарозы  $\alpha_0$ .* Поляриметрическую трубку предварительно промойте дистиллированной водой и ополосните раствором сахарозы. Затем заполните трубку приготовленным раствором сахарозы следующим образом: держа трубку над раковиной, налейте раствор сахарозы так, чтобы жидкость образовала выпуклый мениск. Осторожно сбоку надвиньте стекло таким образом, чтобы не образовались пузырьки воздуха под стеклом, и закрутите штуцер. Трубку тщательно ополосните водой, насухо вытрите и поместите в поляриметр.

Вращая анализатор, добейтесь равной освещенности полей и запишите показания шкалы – угол вращения чистой сахарозы  $\alpha_0'$ .

*Второй этап – определение угла вращения, отвечающего равновесию – концу реакции  $\alpha_\infty$ .* Гидролиз сахарозы в водном растворе практически не идет. Его катализируют ионами водорода, добавляя к раствору кислоту, например, соляную. В мерную колбу на 50 мл влейте по 25 мл раствора сахарозы и 1 М соляной кислоты. Открытую колбу поместите в термостат или водяную баню с температурой 70-80 °С на 30 минут. По истечении указанного времени раствор охладите, долейте дистиллированной воды до метки. Затем заполните раствором поляриметрическую трубку и определите  $\alpha_\infty$ . Так как в дальнейшем работа ведется с раствором, разбавленным в 2 раза, то  $\alpha_0 = 1/2 \alpha_0'$ .

*Третий этап – определение изменения угла вращения во времени при различных температурах.* В зависимости от варианта, указанного преподавателем, подготовьте термостат или водяную баню с температурой 25 или 45 °С. Приготовьте раствор для исследования: отберите пипеткой 20 мл 20 % раствора сахарозы, перенесите в колбу, туда же прилейте 20 мл 1 М раствора соляной кислоты. Момент сливания растворов заметьте по часам – это время начала реакции. Смесь перемешайте и заполните поляриметрическую трубку, как было указано выше. Поместите трубку в водяную баню с заданной температурой. Через 10, 20, 30, 40, 50 минут от начала реакции определяйте угол вращения  $\alpha_t$ , вынимая трубку из термостата, и после определения, возвращая её обратно. Измерение угла вращения следует производить как можно быстрее с тем, чтобы температура опыта не изменялась.

По окончании опыта поляриметрическую трубку раскройте, тщательно промойте водой и высушите.

Экспериментально полученные результаты занесите в табл. 3.2 .

Таблица 3.2

Угол вращения плоскости поляризации раствора сахарозы и константы скорости гидролиза сахарозы в различные промежутки времени при различных температурах опыта

Температура 25 °С				Температура 45 °С			
Время от начала реакции $\tau$ , мин	$\alpha_\tau$	$\alpha_\tau - \alpha_\infty$	$k_1$	Время от начала реакции $\tau$ , мин	$\alpha_\tau$	$\alpha_\tau - \alpha_\infty$	$k_2$
0	$\alpha_0$			0	$\alpha_0$		
10				10			
20				20			
30				30			
40				40			
50				50			
	$\alpha_\infty$		$k_{cp1}$	$\alpha_\infty$			$k_{cp2}$

### ***Расчет константы скорости инверсии сахарозы и энергии активации процесса***

Угол вращения сахарозы пропорционален концентрации сахарозы, поэтому уравнение для расчета константы скорости  $k$  можно записать следующим образом:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\alpha_\tau - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty}, \quad (3.11)$$

где  $\tau$  – время от начала реакции.

Рассчитав средние значения констант скорости при двух температурах  $k_{cp1}$  и  $k_{cp2}$ , вычислите энергию активации данного процесса  $E_{акт}$  по формуле (3.10):

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

### **Выводы**

1. Укажите молекулярность и порядок реакции гидролиза сахарозы.
2. Охарактеризуйте процесс по его энергии активации.

## Работа 7. Изучение кинетики гидролиза уксусного ангидрида кондуктометрическим методом

### Цель работы

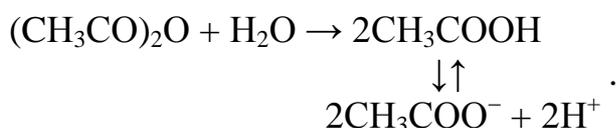
1. Изучить скорость гидролиза уксусного ангидрида при различных температурах.
2. Рассчитать константы скорости реакции и определить порядок и молекулярность реакции.
3. Рассчитать энергию активации процесса.

### Оборудование

Учебно-лабораторный комплекс «Химия» (прил.1) в комплектации:  
- компьютер;  
- универсальный контроллер (рис. П.1.1);  
- модуль «Термостат» (рис. П.1.2) в комплекте со стеклянным стаканом на 100 мл и магнитной мешалкой, датчик для кондуктометрических измерений (рис. П.1.8), термодатчик (рис. П.1.4). Термостат используется в активном режиме.

### Рабочее задание

Реакция гидролиза уксусного ангидрида идет практически необратимо по уравнению



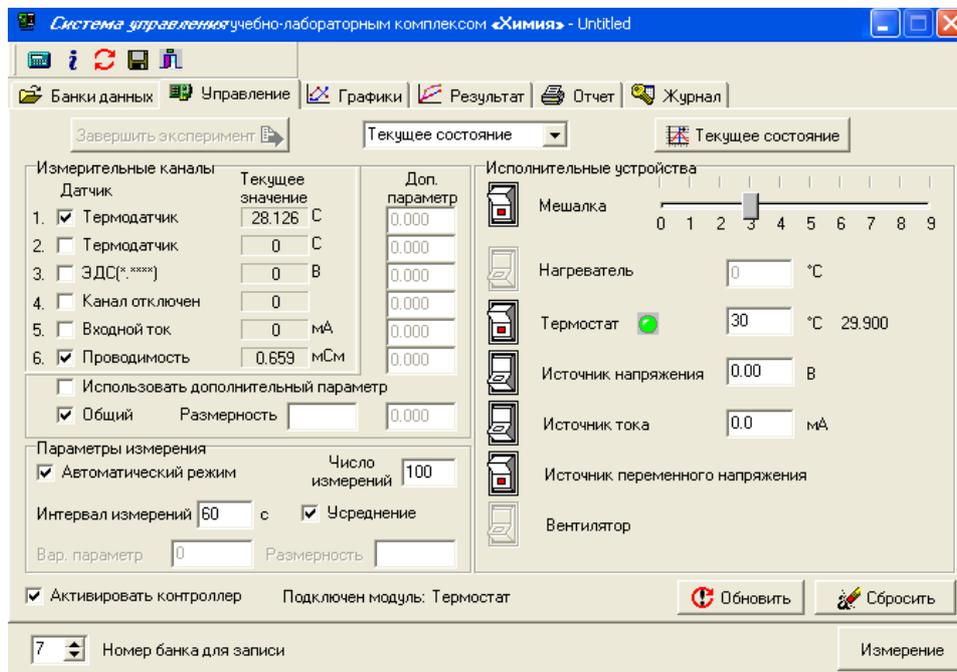
Концентрация вступившего в реакцию уксусного ангидрида пропорциональна концентрации образовавшейся слабой уксусной кислоты. Поскольку концентрация последней невелика, то степень диссоциации её достаточно высокая. Образующиеся при диссоциации уксусной кислоты ионы водорода повышают электропроводность раствора, при этом увеличение электропроводности будет пропорционально увеличению концентрации уксусной кислоты и прогидролизованного уксусного ангидрида.

### Опыт 1. Определение электропроводности раствора при различных температурах

1. Ознакомьтесь с модулем «Термостат» УЛК (прил. 1). В калориметрический стакан поместите мешалку, налейте 100 мл дистиллированной воды. Установите его в термостат, аккуратно заполните термостат водой и закройте крышкой. Закрепите в ней термодатчик и датчик для кондуктометрических измерений.
2. Подготовьте УЛК к работе (прил. 2), подключив модуль «Термостат» к контроллеру. Для определения проводимости датчик для кондуктометрических измерений подключите к разъемам **I**, **R** модуля «Термостат» без учета поляр-

ности (рис. П.1.2, поз. 3-4). Термодатчик подключите к разъему 1 канала «температура» (рис. П.1.2, поз. 1).

3. В окне управления программой в группе элементов «Измерительные каналы» установите мышкой галочки напротив каналов 1 и 6 – «Термодатчик» и «Проводимость». Значение проводимости в группе элементов «Измерительные каналы» появится после включения «Источника переменного напряжения» в группе элементов «Исполнительные устройства».



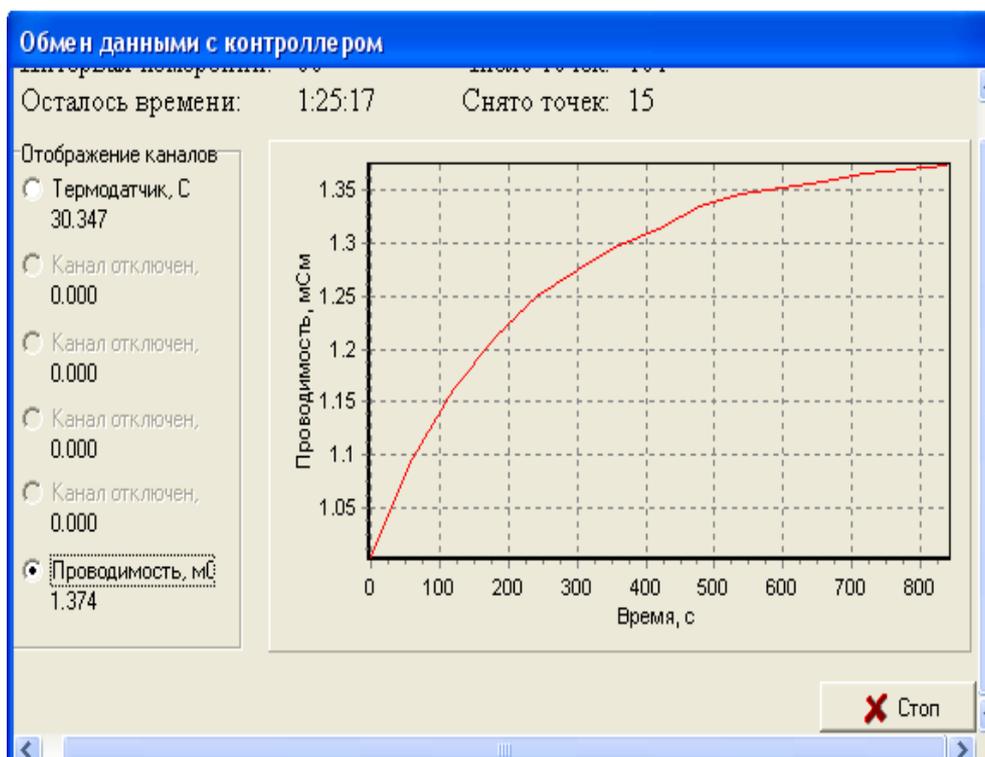
4. В группе элементов «Исполнительные устройства» установите интенсивность перемешивания (например, 3) и включите мешалку кнопкой «Мешалка». Включите кнопку «Термостат», установив требуемую температуру (первоначально 30 °С).

5. Для проведения кондуктометрических измерений используется высокочастотный генератор переменного тока, для его подключения нажмите кнопку «Источник переменного напряжения» в группе элементов «Исполнительные устройства». В столбце «Текущие значения» появятся текущие значения температуры и проводимости.

6. В группе элементов «Параметры измерения» установите интервал измерений 60 с и количество измерений 100 при включенном усреднении.

7. После достижения требуемой температуры в калориметрический стакан введите 0,1 мл уксусного ангидрида, отмеренного мерной пипеткой. Включите кнопку «Измерение».

8. Появится окно состояния измерения «Обмен данными с контроллером». Одновременно программа перейдет к окну первичных графиков, где будут отображаться результаты текущих измерений. Во время измерения на график и в таблицу передаются текущие значения электрической проводимости и температуры.



9. После проведения измерений передайте на график и в таблицу полученные значения проводимости исследуемого раствора. Для этого перейдите в окно «Графики» и нажмите кнопку . В появившемся окне «Выберите каналы» выберите для оси абсцисс (X) «Время», а для оси ординат (Y) – «б. Проводимость».

Выберите каналы

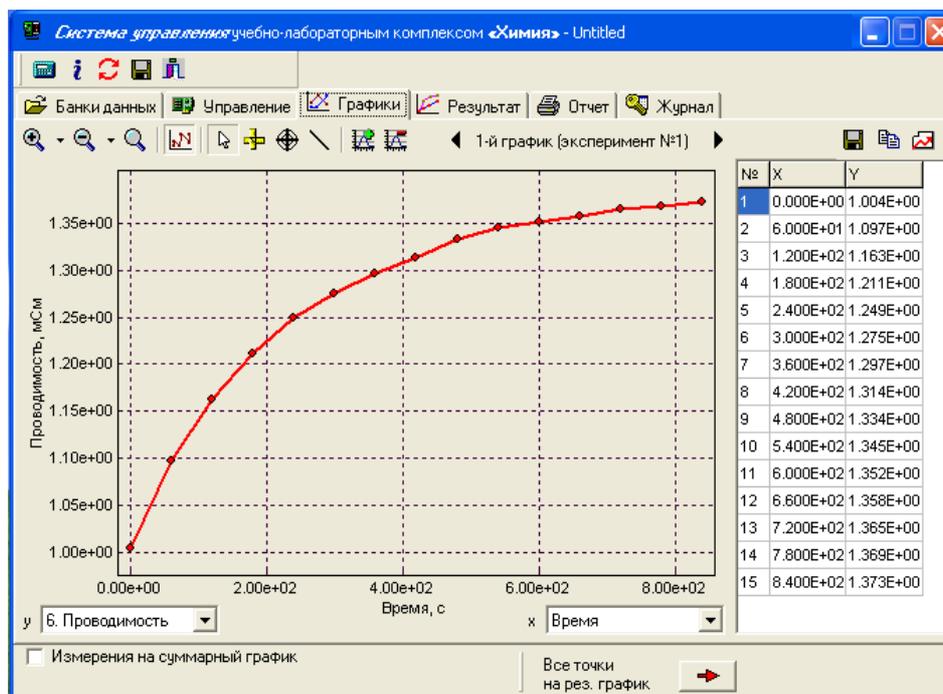
На X:

На Y:

Номер эксперимента

Отмена      Принять

10. Появится график с точками и таблица. Выпадающие точки можно исключить, нажав соответствующую строку в таблице или на соответствующую точку на графике левой клавишей мышки. Включить исключенную точку можно повторным нажатием левой клавиши мышки.



11. Таблицу можно сохранить как отдельный файл с расширением .txt, нажав кнопку «Сохранение»  над таблицей в окне «Графики». Для сохранения в другом формате необходимо скопировать таблицу в буфер обмена, нажав кнопку  над таблицей, и вставить в нужный файл в формате Word или Excel. Также можно скопировать в буфер обмена график, нажав кнопку .

12. График распечатайте на принтере с сохранением выбранного масштаба и элементов оформления. Для этого перейдите в окно «Отчет» и выберите требуемый для печати график или графики, предварительно отключив окно «Суммарный график».

13. Вернитесь в окно управления программой, нажав кнопку «Управление» .

14. Нажмите кнопку «Текущее состояние» и проведите эксперимент по измерению электрической проводимости при температуре 50 °С согласно пп. 1-13.

## Опыт 2. Определение электропроводности раствора при полном разложении уксусного ангидрида

В сухую колбу на 250 мл с пробкой налейте 100 мл дистиллированной воды, отмеренной цилиндром. Добавьте в колбу с помощью мерной пипетки 0,1 мл уксусного ангидрида, тщательно перемешайте, соедините с обратным холодильником и поместите в водяную баню с температурой 60–75 °С на 1,5 часа. По истечении данного времени определите электропроводность раствора при полном разложении уксусного ангидрида  $L_{\infty}$ , используя УЛК «Химия» при температурах 30 и 50 °С. Для этого:

1. В калориметрический стакан модуля «Термостат» поместите мешалку и перелейте весь исследуемый раствор. Стакан с установленными датчиками накройте крышкой и поместите в термостат, вылив предварительно из него калориметрическую жидкость – воду.

2. В группе элементов «Исполнительные устройства» установите интенсивность перемешивания (например, 3) и включите мешалку кнопкой «Мешалка».

3. Нажмите кнопку «Источник переменного напряжения» в группе элементов «Исполнительные устройства». В столбце «Текущие значения» появятся текущие значения температуры и проводимости. Наблюдайте за снижением температуры. После установления требуемой температуры (50 и 30 °С) запишите значение электрической проводимости раствора при полном разложении ангидрида при соответствующих температурах  $L_{\infty}$  в тетрадь. Кнопку «Измерение» можно не нажимать.

## РАСЧЁТЫ

### *Расчет константы скорости реакции*

Для расчета константы скорости воспользуйтесь кинетическим уравнением для реакций первого порядка (3.4)

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c}.$$

Концентрация разложившегося уксусного ангидрида эквивалентна концентрации образовавшейся уксусной кислоты, и, следовательно, для расчета константы скорости можно использовать величину электропроводности раствора.

Исходная концентрация уксусного ангидрида  $c_0$  эквивалентна  $(L_{\infty} - L_0)$ , а концентрация в момент времени  $\tau$  эквивалентна  $(L_{\infty} - L_{\tau})$ . Отсюда константу скорости можно рассчитать по уравнению

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{L_{\infty} - L_0}{L_{\infty} - L_{\tau}}, \quad (3.12)$$

где  $L_0$  – электропроводность раствора в начальный момент времени;

$L_{\tau}$  – электропроводность раствора к моменту времени  $\tau$ ;

$L_{\infty}$  – электропроводность раствора при полном разложении ангидрида.

Для расчета возьмите значения электропроводности при температурах  $T_1 = 30$  °С и  $T_2 = 50$  °С. Значения констант скорости реакции при разных температурах  $k_1$  и  $k_2$  запишите в тетрадь.

### Расчет энергии активации

Рассчитав значения констант скорости при двух температурах  $T_1$  и  $T_2$  (30 и 50 °С)  $k_1$  и  $k_2$ , вычислите величину энергии активации данного процесса  $E_{акт}$  по формуле (3.10):

$$E_{акт} = R \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1},$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>.

### Выводы

1. Укажите молекулярность и порядок реакции гидролиза уксусного ангидрида.
2. Охарактеризуйте процесс по его энергии активации.

## Раздел 4. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

### 4.1. Растворы электролитов

*Электролиты* – это химические соединения, которые в растворе диссоциируют на ионы. Количественной характеристикой процесса диссоциации является *степень электролитической диссоциации*  $\alpha$ , которая определяется как отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу растворенных молекул. Степень диссоциации зависит от концентрации раствора и меняется с её изменением: с уменьшением концентрации степень диссоциации увеличивается, при повышении концентрации обычно уменьшается.

По степени диссоциации электролиты делятся на сильные и слабые. Сильные электролиты диссоциируют в растворе на ионы практически полностью, слабые – частично. В растворах слабых электролитов устанавливается равновесие между процессом диссоциации молекул на ионы и рекомбинацией ионов в нейтральные молекулы. Количественно равновесие характеризуется константой равновесия (*константой диссоциации*)  $K_{дисс}$ . Константа диссоциации при постоянной температуре является величиной постоянной, свойственной данному электролиту. Константа диссоциации связана со степенью диссоциации соотношением

$$K_{дисс} = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}, \quad (4.1)$$

где  $c$  – концентрация электролита;  $\alpha$  – степень диссоциации.

Способность электролитов проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля называется электрической проводимостью или электропроводностью  $L$ . Это величина обратная сопротивлению  $R$ , единица из-

мерения – Сименс (См):  $1 \text{ См} = 1 \text{ Ом}^{-1}$ . Различают *удельную*  $\kappa$ , *молярную эквивалентную*  $\lambda$  или *молярную электрическую проводимость*.

*Удельная электрическая проводимость* раствора  $\kappa$  – это электрическая проводимость раствора, помещенного между двумя электродами площадью  $1 \text{ м}^2$ , находящимися на расстоянии 1 м. Удельная электрическая проводимость  $\kappa$  является величиной обратной удельному сопротивлению  $\rho$ :

$$\kappa = \frac{1}{\rho}. \quad (4.2)$$

Размерность удельной электрической проводимости  $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$ .

Удельная электрическая проводимость раствора  $\kappa$  зависит от природы растворителя и растворенного вещества, концентрации раствора и температуры. При равных концентрациях растворов проводимость растворов сильных электролитов значительно выше, чем слабых, так как в них содержится больше ионов. В разбавленных растворах как сильных, так и слабых электролитов увеличение концентрации приводит к повышению проводимости, что связано с увеличением количества ионов. В области высоких концентраций наблюдается уменьшение  $\kappa$ . Для сильных электролитов это связано с увеличением вязкости растворов и усилением электростатического взаимодействия между ионами. Для слабых – с уменьшением степени диссоциации и, следовательно, уменьшением количества ионов.

При повышении температуры удельная электропроводность электролитов увеличивается. Связано это с тем, что при повышении температуры уменьшается степень гидратации и вязкость растворов.

*Молярная эквивалентная электрическая проводимость*  $\lambda$  – электрическая проводимость объема раствора электролита, содержащего один моль эквивалентов растворенного вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга. Размерность молярной эквивалентной электрической проводимости  $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Для 1-1-валентных электролитов молярная эквивалентная электрическая проводимость равна *молярной электрической проводимости*.

Молярная электрическая проводимость с уменьшением концентрации раствора увеличивается и при  $c \rightarrow 0$  стремится к некоторому предельному значению. Предельное значение молярной электрической проводимости называется электропроводностью при бесконечном разбавлении и обозначается  $\lambda^\infty$ .

Для слабых электролитов изменение молярной электрической проводимости от концентрации раствора связано в основном со степенью диссоциации  $\alpha$ :

$$\lambda = \alpha \cdot \lambda^\infty, \quad (4.3)$$

а для сильных электролитов – с межйонным взаимодействием.

Удельная  $\kappa$  и молярная  $\lambda$  электрические проводимости для 1-1-валентных электролитов связаны между собой соотношением

$$\lambda = \kappa / c_M, \quad (4.4)$$

где  $\kappa$  – удельная электрическая проводимость,  $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$ ;  $c_M$  – молярная концентрация электролита,  $\text{моль}/\text{м}^3$ .

Для практических расчетов можно использовать размерности в производных единицах СИ:  $[\kappa] = \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $[\lambda] = \text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $[c_M] = \text{моль} \cdot \text{дм}^{-3}$  ( $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ). Тогда уравнение (4.12) приобретает вид

$$\lambda = (1000 \cdot \kappa) / c_M, \quad (4.5)$$

где  $\lambda$  – молярная электрическая проводимость,  $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ ;  $c_M$  – молярная концентрация раствора,  $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ;  $\kappa$  – удельная электрическая проводимость раствора,  $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ .

### Вопросы для подготовки

- Растворы электролитов. Сильные и слабые электролиты. Теория электролитической диссоциации Аррениуса. Степень и константа диссоциации. Средние и ионные коэффициенты активности. Теория сильных электролитов Дебая и Хюккеля. Ионные равновесия в растворах электролитов. Реакции образования ионов в растворе. Константа равновесия этих реакций, их зависимость от ионной силы раствора.

- Электрическая проводимость растворов электролитов. Законы Фарадея. Числа переноса. Электропроводность растворов. Основные положения теории электропроводности сильных электролитов Дебая-Хюккеля-Онзагера. Электролитическая проводимость неводных растворов, твердых и расплавленных электролитов.

**Литература:** [1 – гл. VII]; [2 – гл. 8].

### Задачи для самостоятельного решения

1. Молярная электрическая проводимость 0,5 М раствора  $\text{K}_2\text{SO}_4$  при 298 К равна  $162,7 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ . Рассчитайте удельную электрическую проводимость.

2. Рассчитайте удельную электрическую проводимость 1 М раствора  $\text{AgNO}_3$ , если расстояние между электродами 5 см, площадь каждого электрода  $2 \text{ см}^2$ . Эквивалентная электрическая проводимость этого раствора равна  $94,3 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ .

3. Для 0,01 М раствора  $\text{KCl}$  удельное сопротивление равно  $709,22 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}$ . Вычислите удельную и эквивалентную электрические проводимости.

4. 0,1 М водный раствор  $\text{LiX}$  имеет удельную электрическую проводимость  $9 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  при 298 К. Ионная проводимость  $\text{Li}^+$   $39,5 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ . Найти молярную эквивалентную электрическую проводимость, ионную проводимость  $\text{X}^{-1}$ .

## Работа 8. Определение удельной и молярной электропроводности слабых электролитов

### Цель работы

1. Определить электропроводность растворов исследуемого электролита различных концентраций.
2. Рассчитать молярную и удельную электрическую проводимость раствора.
3. Рассчитать степень и константу диссоциации электролита в растворе.

### Оборудование

Учебно-лабораторный комплекс «Химия» (прил. 1) в комплектации:

- компьютер,
- центральный контроллер (рис. П.1.1),
- модуль «Электрохимия» в комплекте с одним стаканом на 50 мл (рис. П.1.6), датчик для кондуктометрических измерений (рис. П.1.8) и термодатчик (рис. П.1.4).

### Рабочее задание

Для измерения электрической проводимости применяют кондуктометрическую ячейку, представляющую из себя сосуд с двумя пластинами, помещенными в исследуемый раствор.

$$\text{Так как } L = \frac{1}{R}, \text{ а } R = \rho \frac{l}{S}, \text{ то } L = \frac{S}{\rho \cdot l}, \quad (4.6)$$

где  $R$  – сопротивление, Ом;  $l$  – расстояние между пластинами, см;  $S$  – площадь пластины, см<sup>2</sup>;  $\rho$  – удельное сопротивление раствора, заключенного между пластинами, Ом·см<sup>-2</sup>.

Отношение  $l/S$  называется постоянной сосуда  $\varphi$ . Постоянную сосуда определяют экспериментально, для чего измеряют электропроводность  $L$  раствора, для которого известна удельная электрическая проводимость  $\kappa = l/\rho$ . Обычно для этого используют растворы хлорида калия КСl известной концентрации.

### Опыт 1. Определение постоянной сосуда $\varphi$

1. Ознакомьтесь с модулем «Электрохимия» УЛК «Химия» (прил. 1).
2. Для определения электрической проводимости датчик для кондуктометрических измерений подключите к разъемам **I**, **R** модуля «Электрохимия» без учета полярности (рис. П.1.7, поз. 3-4). Термодатчик подключите к разъему 1 канала «температура» модуля (рис. П.1.7, поз. 1). Датчики укрепите в держателе модуля (рис. П.1.6).

3. стакан для измерения вместе с электродами промойте дистиллированной водой и 0,02 М раствором КСl с известной удельной электропроводностью  $\kappa$  (табл. 4.1) [4].

Таблица 4.1

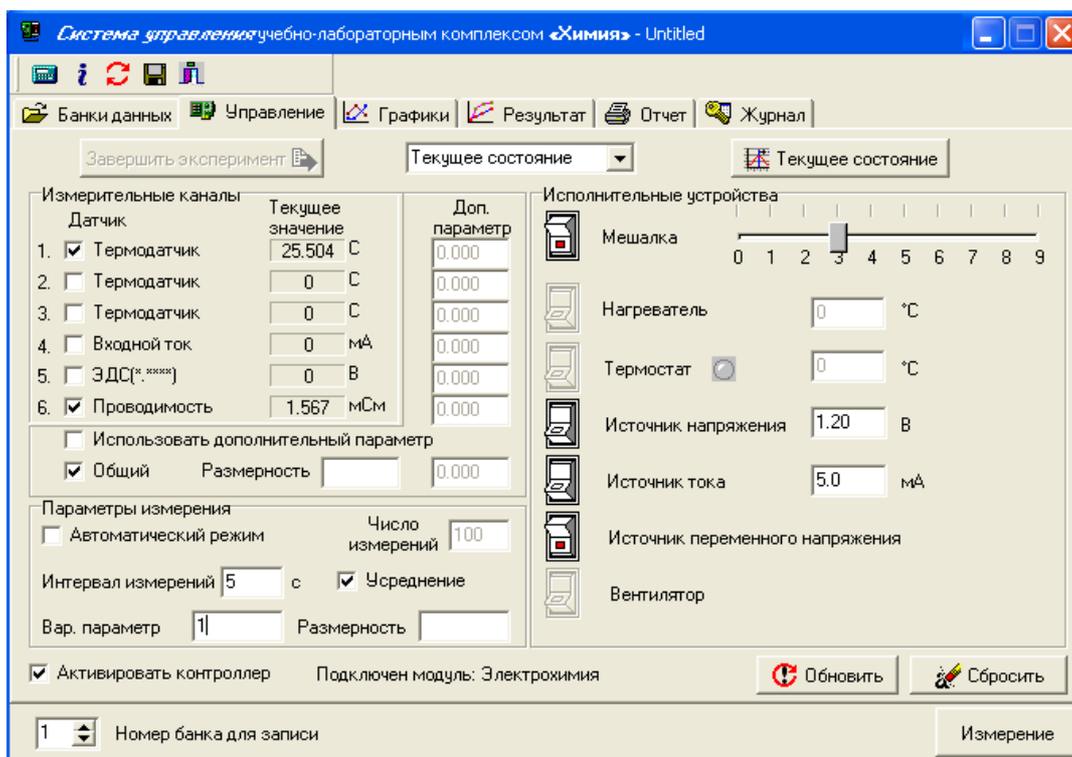
Удельная электропроводность 0,02 М раствора КСl

$t, ^\circ\text{C}$	15	17	19	21	23	25
$\kappa, \text{См}\cdot\text{см}^{-1}$	$2,224\cdot 10^{-3}$	$2,345\cdot 10^{-3}$	$2,449\cdot 10^{-3}$	$2,532\cdot 10^{-3}$	$2,659\cdot 10^{-3}$	$2,765\cdot 10^{-3}$

Затем в стакан мерной пипеткой налейте 20 мл 0,02 М раствора КСl. Стакан укрепите на подставке модуля и опустите в раствор держатель с датчиками, которые при этом должны быть полностью покрыты раствором.

4. Подготовьте УЛК к работе (прил. 2), подключив модуль «Электрохимия» к контроллеру.

5. В окне управления программой в группе элементов «Измерительные каналы» поставьте мышкой галочки напротив каналов 1 и 6 («Термодатчик» и «Проводимость»).



6. Для проведения кондуктометрических измерений используется высокочастотный генератор переменного тока, поэтому нажмите кнопку «**Источник переменного напряжения**» в группе элементов «Исполнительные устройства».

В столбце «Текущие значения» появятся текущие значения температуры и проводимости.

7. Путем нажатия соответствующей кнопки включите мешалку, предварительно установив интенсивность перемешивания (например, 3).

8. После установления равновесия запишите в тетрадь текущие значения температуры и электрической проводимости  $L_{KCl}$ , которые фиксируются в окне управления на вкладке «Измерительные каналы» (п. 5).

9. Меняя раствор в ячейке при выключенной мешалке, повторите эксперимент еще 2-3 раза для определения среднего значения электропроводности.

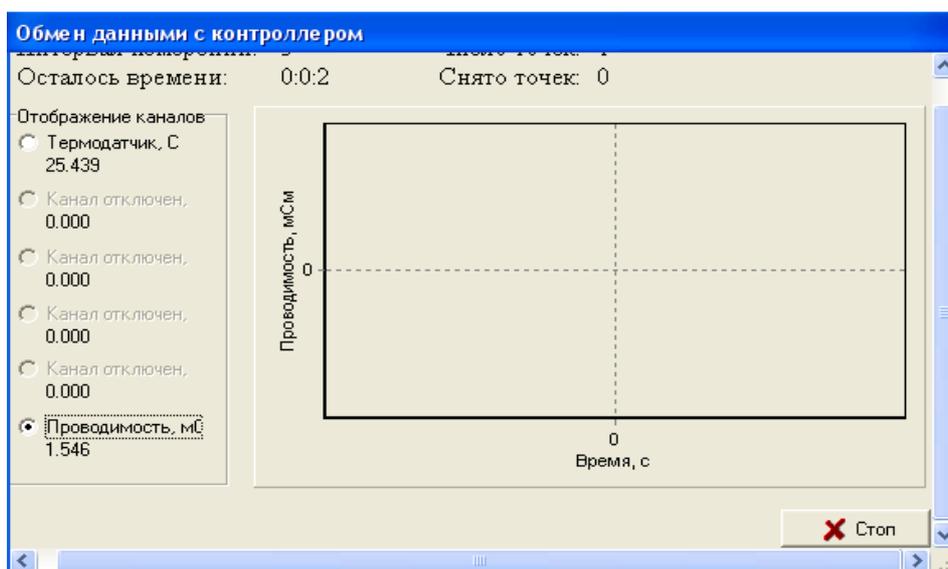
## Опыт 2. Измерение электропроводности раствора электролита

1. Для исследования возьмите раствор слабого 1-1-валентного электролита (уксусная кислота, муравьиная кислота, гидроксид аммония и др.) с концентрацией 0,01 М.

2. стакан и датчики промойте дистиллированной водой, сполосните исследуемым раствором электролита и налейте в стакан 20 мл раствора.

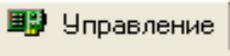
3. Так как в ходе проведения работы будет изменяться концентрация раствора, установите режим измерения по варьируемому параметру. Для этого в группе элементов «Параметры измерения» отключите пункт «Автоматический режим» (снимите галочку). Настройте параметры одиночного измерения: рекомендуется проводить измерения через 30 с при включенном пункте «Усреднение». Для этого в поле «Интервал измерений» выставьте значение «30» и поставьте галочку у пункта «Усреднение». В качестве «Варьируемого параметра» используйте концентрацию раствора. Значение концентрации раствора вводить с *точкой*, например, 0.01.

4. Измерьте значения проводимости и температуры исследуемого раствора, нажав кнопку «Измерение». Появится окно состояния измерения – «Обмен данными с контроллером».

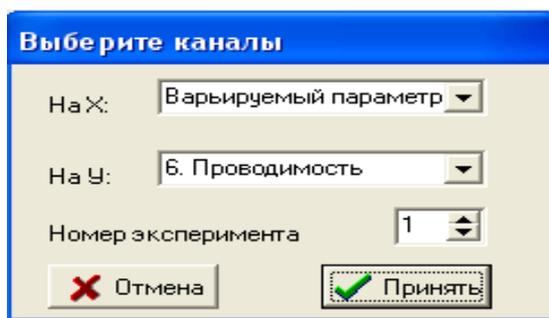


После проведения измерения текущий эксперимент будет дополнен результатом измерения.

5. Для продолжения работы разбавьте раствор. Для этого отберите пипеткой из стакана 10 мл раствора и прилейте 10 мл дистиллированной воды.

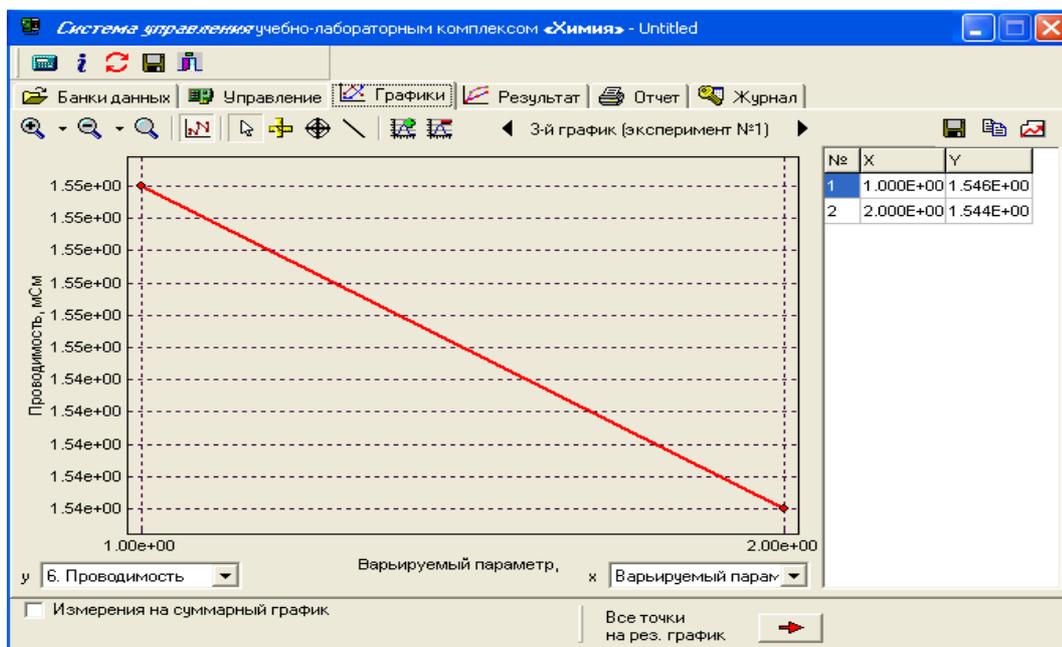
6. Вернитесь в окно управления, нажав кнопку , укажите в поле «Варьируемый параметр» концентрацию раствора после разбавления и продолжите выполнение работы согласно пп. 4-6. Операцию разбавления повторите 4 раза.

7. После проведения всех измерений перейдите в окно «Графики», нажав кнопку  в специальном окне. В появившемся окне «Выберите каналы» выберите для оси абсцисс (X) «Варьируемый параметр», а для оси ординат (Y) – требуемый канал «б. Проводимость» и нажмите кнопку «Принять».



8. На вкладке «Графики» появится график и таблица. Таблицу можно сохранить как отдельный файл с расширением .txt, нажав кнопку «Сохранение»

 над таблицей в окне «Графики». Для сохранения в другом формате необходимо скопировать таблицу в буфер обмена, нажав кнопку  над таблицей, и вставить в нужный файл в формате Word или Excel.



9. Данные электропроводности  $L$  при различных концентрациях электролита из таблицы в окне «Графики» используйте для проведения расчетов значений удельной и молярной электрической проводимости, а также степени и константы диссоциации электролита.

## РАСЧЕТЫ

### Расчет постоянной сосуда

1. Рассчитайте постоянную сосуда  $\varphi$  ( $\text{см}^{-1}$ ) по формуле

$$\varphi = \kappa_{\text{KCl}} / L_{\text{KCl}}, \quad (4.7)$$

где  $\kappa_{\text{KCl}}$  – удельная электропроводность 0,02 М раствора KCl при температуре опыта 1 (табл. 4.1),  $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ ;

$L_{\text{KCl}}$  – экспериментальное значение электропроводности 0,02 М раствора KCl из опыта 1, См.

### Расчет степени и константы диссоциации электролита

1. Рассчитайте удельную электрическую проводимость раствора  $\kappa$  ( $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ ) для каждой из концентраций электролита по формуле

$$\kappa = \varphi \cdot L, \quad (4.8)$$

где  $\varphi$  – постоянная сосуда,  $\text{см}^{-1}$ ;  $L$  – электропроводность раствора, См. Результаты занесите в табл. 4.2.

2. Рассчитайте молярную электрическую проводимость  $\lambda$  ( $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ ) для каждой концентрации раствора электролита по уравнению (4.5):

$$\lambda = (1000 \cdot \kappa) / c_M,$$

где  $c_M$  – молярная концентрация раствора,  $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ;

$\kappa$  – удельная электрическая проводимость раствора,  $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ .

3. Определите степень диссоциации электролита  $\alpha$  для каждой концентрации по уравнению

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^{\infty}}, \quad (4.9)$$

где  $\lambda^{\infty}$  – молярная электрическая проводимость электролита при его предельном разведении.

$\lambda^{\infty}$  рассчитывают по уравнению

$$\lambda^{\infty} = \lambda_{+}^{\infty} + \lambda_{-}^{\infty}, \quad (4.10)$$

где  $\lambda_{+}^{\infty}, \lambda_{-}^{\infty}$  – подвижности ионов при предельном разведении, приводятся в справочниках [4].

4. Константу диссоциации раствора слабого электролита для каждой из концентраций рассчитайте по уравнению (4.1):

$$K = \frac{\alpha^2 c_M}{(1 - \alpha)}.$$

Все результаты занесите в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Экспериментальные данные и результаты расчета электрической проводимости раствора, степени и константы его диссоциации

Исследуемый раствор \_\_\_\_\_

Концентрация $c_M$ моль·л <sup>-1</sup>	Электропроводность $L$ , См	Удельная электропроводность $\kappa$ , См·см <sup>-1</sup>	Молярная электропроводность $\lambda$ , См·см <sup>2</sup> ·моль <sup>-1</sup>	Степень диссоциации $\alpha$	Константа диссоциации $K$

5. Постройте графики зависимости  $\alpha$ ,  $\kappa$  и  $\lambda$  от концентрации электролита в растворе. Соответствует ли их характер теоретическим представлениям?

6. Для графического определения молярной электрической проводимости электролита при его предельном разведении  $\lambda^{\infty}$  и константы диссоциации электролита  $K$  постройте график в координатах  $1/\lambda - \lambda \cdot c_M$ . Продолжите прямую линию графика до пересечения с осью ординат, найдите величину молярной электрической проводимости электролита при его предельном разведении  $\lambda^{\infty}$  как величину обратную величине отрезка ординаты, отсекаемой линией графика.

ка. Константу диссоциации слабого 1-1-валентного электролита определите из уравнения

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{K(\lambda^{\infty})^2}, \quad (4.11)$$

где  $\alpha$  – острый угол наклона линии графика к оси абсцисс.  $\operatorname{tg} \alpha$  определяется из треугольника как отношение противолежащего катета к прилежащему в масштабе осей графика.

Сравните полученные константы диссоциации.

### Выводы

1. Сравните экспериментально найденные значения константы диссоциации электролита с его теоретическим значением, взятым из справочника [4].

## 4.2. Электрохимические цепи

*Электрохимические цепи* – системы, состоящие из двух электродов, помещенных в раствор электролита. Различают два основных типа электрохимических цепей: *химические и концентрационные*.

В *химических цепях* электроды различны по природе. Химические цепи делят на простые – оба электрода погружены в один раствор электролита (*цепи без переноса*) и сложные – электроды погружены в разные растворы электролита, контактирующие между собой (*цепи с переносом*). В этих цепях энергия окислительно-восстановительной (токообразующей) химической реакции непосредственно преобразуется в электрическую. Примером данного типа цепи является *гальванический элемент*.

Реакции восстановления и окисления в гальваническом элементе протекают на разных электродах, то есть они пространственно разделены. Электрод, на котором происходит окисление, называется *анодом*; электрод, на котором происходит восстановление, – *катодом*. Электроны, образовавшиеся в процессе окисления на аноде, перемещаются по внешней цепи к катоду, участвуя в процессе восстановления.

*Концентрационные цепи* состоят из одинаковых электродов, погруженных в растворы с различной концентрацией веществ, участвующих в окислительно-восстановительных процессах. Электрический ток возникает при замыкании внешней цепи в процессе переноса вещества при самопроизвольном выравнивании концентрации между двумя электролитами (*цепи с переносом*).

Электрохимическая цепь называется *правильно разомкнутой*, если на ее концах находятся одинаковые металлы. Разность потенциалов на концах правильно разомкнутой цепи называется *электродвижущей силой (ЭДС)* или *напряжением* электрохимической цепи.

Для гальванического элемента термодинамически обратимого при  $p, T = \text{const}$  убыль энергии Гиббса  $\Delta G$  будет равна максимальной полезной ра-

боте  $W_{\max}$ , которая в свою очередь равна электрической энергии  $nFE$ , получаемой от элемента:

$$-\Delta G_{p,T} = W_{\max} = n F E, \quad (4.12)$$

где  $E$  – напряжение гальванического элемента;  $n$  – число молей эквивалентов вещества, выделяющегося или растворяющегося при работе гальванического элемента на каждом из электродов.

Электрохимические цепи являются равновесными только в том случае, если они не содержат границы раздела между разными растворами и если ЭДС скомпенсирована разностью потенциалов от внешнего источника. Цепи с *переносом* не являются полностью равновесными, поскольку на границе раздела возникает *диффузионный потенциал* – дополнительная разность потенциалов, обусловленная разной скоростью переноса анионов и катионов через границу. Для уменьшения диффузионного потенциала между растворами помещают *солевой мостик*, содержащий концентрированный раствор нейтральной соли, подвижности катиона и аниона которой приблизительно одинаковы (например, KCl).

При схематической записи гальванического элемента сплошная вертикальная линия | обозначает границу раздела между разными фазами, пунктирная вертикальная линия ⋮ – границу между разными растворами, а двойная сплошная вертикальная линия || – солевой мостик. Гальванический элемент принято записывать так, чтобы анод находился слева.

Например, схема элемента Даниэля–Якоби записывается в следующем виде:



ЭДС элемента равна разности потенциалов анода и катода:

$$E = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}}. \quad (4.13)$$

Потенциал электрода  $E$  рассчитывают по *уравнению Нернста*:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}, \quad (4.14)$$

где  $a_{\text{Ox}}$  и  $a_{\text{Red}}$  – активности окисленной и восстановленной форм вещества, участвующего в электродной реакции;  $E^\circ$  – *стандартный потенциал электрода* (при  $a_{\text{Ox}} = a_{\text{Red}} = 1$  моль·л<sup>-1</sup>);  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $n$  – число электронов, принимающих участие в реакции;  $F$  – постоянная Фарадея.

Для металла, находящегося в растворе собственной соли, уравнение Нернста при 298 К имеет вид

$$E_{\text{Me}^{n+} / \text{Me}^0} = E_{\text{Me}^{n+} / \text{Me}^0}^\circ + \frac{0,059}{n} \lg c_{\text{Me}^{n+}}, \quad (4.15)$$

где  $E^{\circ}_{Me^{n+}/Me^0}$  – стандартный электродный потенциал;  $c_{Me^{n+}}$  – концентрация ионов металла в растворе.

Абсолютное значение электродного потенциала определить невозможно. На практике измеряют разность потенциалов исследуемого электрода и некоторого электрода сравнения. Стандартные электродные потенциалы измеряют в условиях, когда активности всех участников реакции, протекающей на исследуемом электроде, равны единице. Для водных растворов в качестве электрода сравнения используют *стандартный водородный электрод*, потенциал которого при всех температурах принят равным нулю. Величины стандартных потенциалов приводятся в справочниках физико-химических величин [4].

Соответственно стандартная ЭДС гальванического элемента равна разности стандартных электродных потенциалов по (4.13):

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{катода}} - E^{\circ}_{\text{анода}}$$

Зная стандартную ЭДС гальванического элемента, можно рассчитать изменение стандартной энергии Гиббса  $\Delta G^{\circ}$  по (4.12) и константу равновесия, протекающей в элементе реакции:

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{nFE^{\circ}}{RT}\right) \quad (4.16)$$

Электроды, используемые в электрохимических цепях, классифицируют по химической природе веществ, участвующих в электродном процессе.

*К электродам первого рода* относятся все металлические электроды: восстановленной формой является металл электрода, а окисленной формой – ионы этого металла ( $Me | Me^{n+}$ ). Такие электроды обратимы по катиону.

*Электроды второго рода* состоят из металла, покрытого слоем труднорастворимой соли этого металла, погруженного в раствор, содержащий анионы этой соли. Электроды второго рода могут быть обратимы как по аниону, так и по катиону.

Электродом второго рода является хлоридсеребряный электрод (ХСЕ), состоящий из серебряной проволоки, покрытой труднорастворимым хлоридом серебра и помещенной в насыщенный раствор хлорида калия:



Хлоридсеребряный электрод в лабораторной практике обычно используют в качестве электрода сравнения.

*Окислительно-восстановительные* или *редокс-электроды* состоят из инертного металла (например, платины), который не участвует в реакции, а является переносчиком электронов между окисленной и восстановленной формой вещества.

Метод физико-химического анализа, основанный на экспериментальном определении электродных потенциалов с помощью измерения ЭДС (напряже-

ния) электрохимических цепей называется *потенциометрией*. С помощью потенциометрии можно определять термодинамические характеристики токообразующих реакций, коэффициенты активности электролитов, рН растворов и т.д.

### Вопросы для подготовки

- Равновесные электродные процессы. Возникновение скачка потенциала на границе металл – раствор. Строение двойного электрического слоя на границе металл – раствор. Стандартные потенциалы. Зависимость электродного потенциала от концентрации раствора (уравнение Нернста).

- Термодинамика обратимых электрохимических систем. Классификация обратимых электродов (первого, второго рода, окислительно-восстановительные).

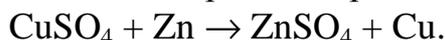
**Литература:** [1 – гл. VII]; [2 – гл. 8-9].

### Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислите активность иона  $\text{Cr}^{3+}$  в растворе, при которой электродный потенциал  $E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}$  по отношению к стандартному водородному электроду будет равен нулю. Стандартный электродный потенциал  $E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^{\circ} = -0,71 \text{ В}$ .

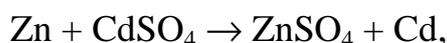
2. Вычислите константу равновесия реакции  $\text{Zn} + \text{CdSO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cd}$  при  $25^{\circ}\text{C}$ , если стандартный потенциал цинкового электрода равен  $-0,763 \text{ В}$ , а кадмиевого электрода равен  $-0,402 \text{ В}$ . Составьте схему электрохимической цепи и напишите уравнения реакций на электродах.

3. В гальваническом элементе обратимо протекает реакция



Рассчитайте  $\Delta H$  и  $\Delta S$  реакции, если ЭДС элемента равно  $1,0960 \text{ В}$  при  $273 \text{ К}$  и  $1,0962 \text{ В}$  при  $276 \text{ К}$ .

4. Вычислите изменение  $\Delta G^{\circ}$ ,  $\Delta S^{\circ}$  и  $\Delta H^{\circ}$  реакции



если при  $25^{\circ}\text{C}$  стандартное значение ЭДС цепи



$E^{\circ} = 0,362 \text{ В}$ , а температурный коэффициент ЭДС  $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = -0,0002 \text{ В}\cdot\text{К}^{-1}$ .

### Работа 9. Определение термодинамических характеристик химической реакции по температурному коэффициенту ЭДС

## Цель работы

1. Измерить напряжение электрохимической цепи при разных температурах и определить его температурный коэффициент.
2. Вычислить термодинамические характеристики  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta S$  химической реакции.

## Оборудование

Учебно-лабораторный комплекс «Химия» (прил. 1) в комплектации:

- компьютер;
- универсальный контроллер (рис. П.1.1);
- модуль «Термостат» (рис. П.1.2) в комплекте со стеклянным стаканом на 100 мл в термоизоляционном кожухе, термодатчиком (рис. П.1.4), электродами и магнитной мешалкой.

## Рабочее задание

Измеряя ЭДС электрохимической цепи при нескольких температурах,

можно определить  $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$  – температурный коэффициент ЭДС. Зная ЭДС

гальванического элемента  $E$  и его температурный коэффициент  $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ , рассчитывают изменение термодинамических функций токообразующей реакции:

- изменение энергии Гиббса (4.12)

$$\Delta G = -nFE, \text{ (Дж/моль);}$$

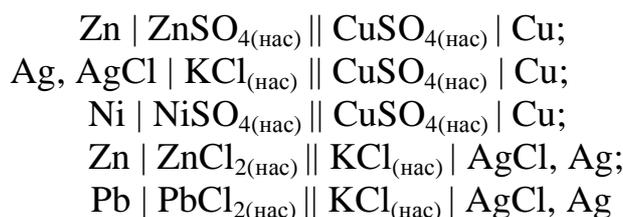
- изменение энтропии

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p, \text{ (Дж/моль}\cdot\text{К);} \quad (4.17)$$

- изменение энтальпии

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -nFE + nFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p, \text{ (Дж/моль).} \quad (4.18)$$

В работе может быть использована одна из электрохимических цепей:



и другие по указанию преподавателя.

### Опыт 1. Измерение напряжения электрохимической цепи при различных температурах

1. Соберите ячейку для измерения ЭДС (рис. 4.1). В стеклянный стакан на 100 мл (1) налейте насыщенный раствор KCl. Установите его в термостат, аккуратно заполните термостат водой. Соберите электроды (полуэлементы). Для этого пластинку (2) соответствующего металла (Cu, Zn или Pb) зачистите наждачной бумагой, промойте дистиллированной водой и поместите в стеклянный сосуд (3), закрытый снизу корковой пробкой (4). Сосуд заполните насыщенным раствором соли, содержащей катионы соответствующего металла ( $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$  и т.д.). Подготовка хлоридсеребряного электрода (рис. П.1.8) описана в прил. 1 в разделе «Модуль «Электрохимия»».

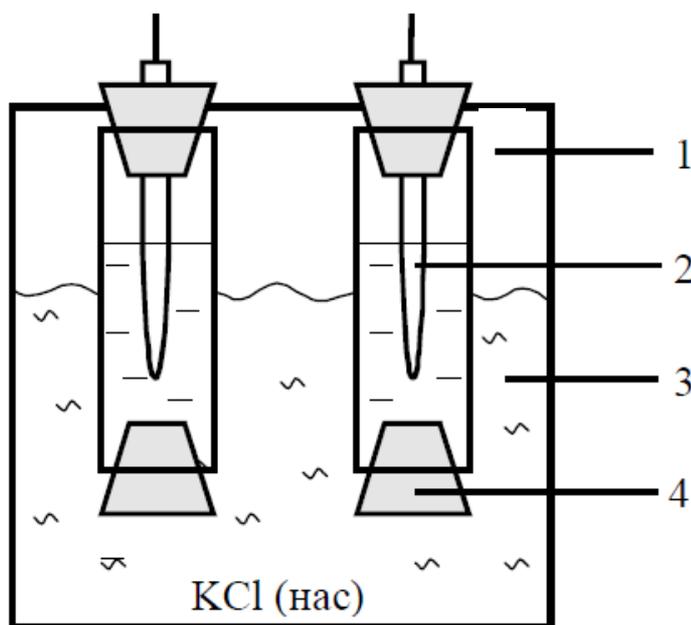


Рис. 4.1. Схема ячейки для измерения ЭДС

Собранные электроды и термодатчик установите в стеклянный стакан, заполненный насыщенным раствором KCl, закрепив их в крышке термостата (рис. П.1.2).

Датчик температуры подключите к измерительному каналу «температура» 1 (или 2) модуля «Термостат» (рис. П.1.2, поз. 1).

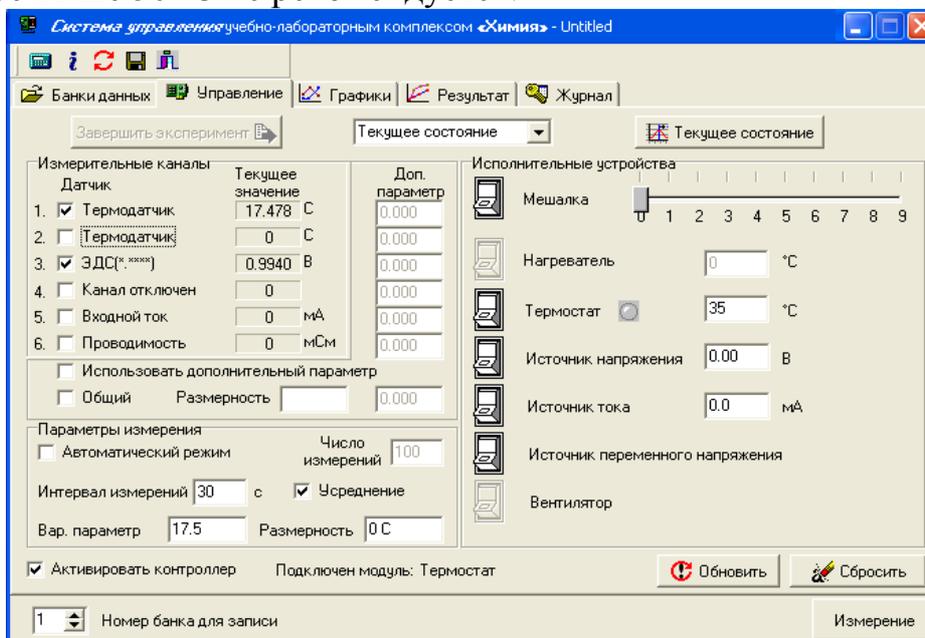
Для измерения ЭДС более положительный электрод подключите к 3-му

разъему (рис. П.1.3, поз. 2), а более отрицательный – к разъему с маркировкой  (рис. П.1.3, поз. 5). Потенциал хлоридсеребряного электрода равен примерно 0,2 В.

2. Подготовьте УЛК к работе, подключив модуль «Термостат» к контроллеру (прил. 2).

3. В окне управления программой включите мышкой термодатчик (1-й или 2-й измерительный канал), канал «3. ЭДС (\*.\*\*\*\*)» и активируйте контроллер (поставьте мышкой галочки). Включите кнопку «Термостат», установив требуемую температуру, начиная с 30 °С. Первый опыт можно провести при комнатной температуре без включенного нагревателя термостата.

Температуру в термостате меняйте через 5 градусов, выдерживая ячейку при каждой температуре 10-15 мин для установления теплового равновесия. Увеличивая температуру в последующих опытах, следите за тем, чтобы осадок соли в полуэлементе не исчезал, в связи с этим проводить исследования при температуре выше 50 °С не рекомендуется.

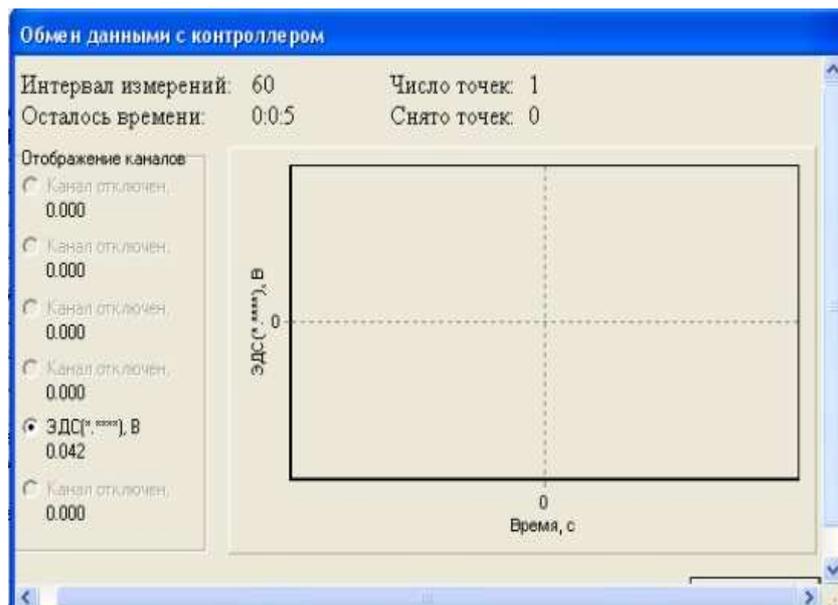


4. Уберите все галочки в группе элементов «Дополнительный параметр».

5. Установите режим измерения по варьируемому параметру. Для этого в группе элементов «Параметры измерения» выключите «Автоматический режим» (уберите галочку). После этого настройте параметры одиночного измерения: рекомендуется проводить измерения через 30 секунд с включенным «Усреднением». Далее в соответствующих полях введите значение параметра (численное значение температуры) и его размерность (°С). Численное значение параметра вводите *с точкой*.

6. После этого произведите измерение значения ЭДС исследуемой гальванической цепи, нажав кнопку «Измерение».

7. Появится окно состояния измерения – «Обмен данными с контроллером».



После проведения измерения текущий эксперимент будет дополнен результатом измерения и на экране монитора появится окно управления программой (п. 3).

8. Для продолжения работы измените температуру термостата (напротив кнопки «Термостат»), увеличив ее на 5-7 °С, выдержите 30 мин для установления равновесия и продолжите выполнение работы согласно пп. 5-7.

9. После проведения измерений ЭДС при различных температурах для построения графика зависимости ЭДС от температуры перейдите в окно «Графики». Для этого нажмите кнопку  в специальном окне, в котором определяется соответствие между координатами графика и данными, полученными на измерительных каналах. В окне «Выберите каналы» выберите для оси абсцисс (X) «Варьируемый параметр», а для оси ординат (Y) – требуемый канал «3. ЭДС (\*.\*.\*.\*)» и нажмите кнопку «Принять».

**Выберите каналы**

На X:

На Y:

Номер эксперимента

10. На вкладке «Графики» появится график и таблица. График должен представлять прямую линию с положительным или отрицательным наклоном в зависимости от выбранной цепи. Выпадающие точки можно исключить, нажав соответствующую строку в таблице или путем нажатия левой кнопки мышки на соответствующую точку. Включить исключенную точку можно повторным нажатием левой кнопки мышки.

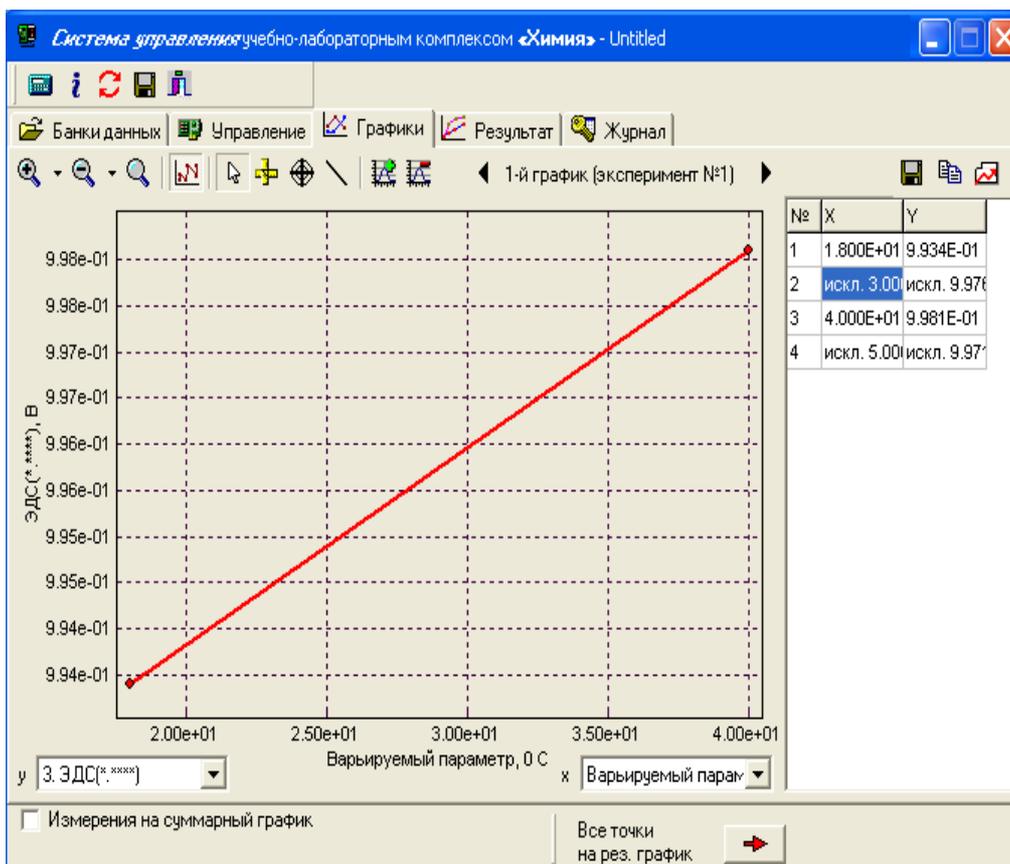


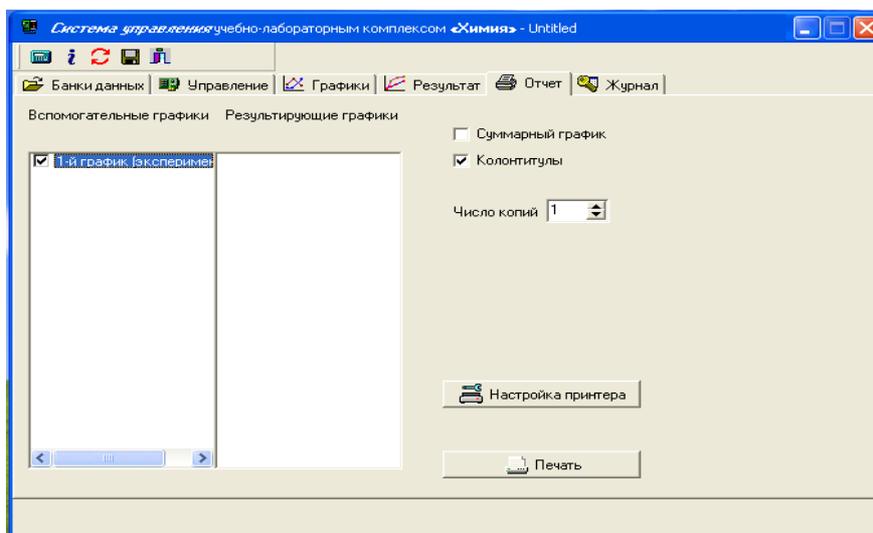
График зависимости  $E = f(T)$  также может быть построен на миллиметровой бумаге по данным таблицы в окне «Графики».

Таблицу можно сохранить как отдельный файл с расширением .txt, нажав кнопку «Сохранение»  над таблицей в окне «Графики». Для сохранения в другом формате необходимо скопировать таблицу в буфер обмена, нажав кнопку  над таблицей, и вставить в нужный файл в формате Word или Excel.

Также можно скопировать в буфер обмена график, нажав кнопку .

Сохраненные данные впоследствии внесите в итоговую таблицу для расчета термодинамических величин (табл. 4.3).

11. График может быть распечатан на принтере с сохранением выбранного масштаба и элементов оформления. Для этого необходимо перейти в окно «Отчет» и выбрать (поставить галочку) необходимые графики, настроить параметры печати и нажать кнопку «Печать». На листе бумаги располагаются 4 графика.



### *Расчет термодинамических функций*

1. Графически по тангенсу угла наклона прямой определите температурный коэффициент ЭДС  $dE/dT = \Delta E/\Delta T$ , используя линейный участок на полученной  $E, T$  – зависимости. Тангенс угла наклона определяется как отношение противолежащего катета к прилежащему.

2. Запишите уравнения электродных реакций, а также общее уравнение токообразующей химической реакции в гальванической цепи.

3. По формулам (4.12), (4.17), (4.18) вычислите  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta S$  для реакции, протекающей в электрохимической цепи. Результаты измерений и расчетов занесите в табл. 4.3.

Таблица 4.3

Результаты расчета изменения термодинамических функций по температурному коэффициенту ЭДС

$t, ^\circ\text{C}$	$T, \text{K}$	$E, \text{V}$	$\Delta E/\Delta T,$ В/К	$\Delta G,$ Дж/моль	$\Delta H,$ Дж/моль	$\Delta S,$ Дж/моль·К

4. Используя табличные значения стандартных термодинамических величин [4], вычислите теоретические значения  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  данной реакции при 298 К.

### **Выводы**

1. Укажите термохимический тип процесса.
2. Сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания химического процесса в изученной системе.

## Работа 10. Определение рН с помощью стеклянного электрода. Расчет степени и константы диссоциации слабых электролитов

### Цель работы

1. Определить рН растворов потенциометрическим методом с использованием стеклянного электрода.
2. Рассчитать степень диссоциации слабого электролита.

### Оборудование

Учебно-лабораторный комплекс «Химия» (прил. 1) в комплектации:

- компьютер,
- центральный контроллер (рис. П.1.1),
- модуль «Электрохимия» (рис. П.1.6) в комплекте с одним стаканом (50 мл), стеклянным и хлоридсеребряным электродами (рис. П.1.8).

### Рабочее задание

Концентрация ионов водорода в водном растворе характеризуется *водородным показателем рН*:

$$pH = -\lg c_{H^+}. \quad (4.19)$$

Наиболее часто для измерения рН используется *стеклянный электрод*. На поверхности стеклянного электрода устанавливается потенциал  $E_{cm}$ , величина которого пропорциональна концентрации ионов водорода в растворе  $c_{H^+}$ :

$$E_{cm} = E_{cm}^o + \frac{0,059}{n} \lg c_{H^+}. \quad (4.20)$$

Поэтому

$$E_{cm} = E_{cm}^o - 0,059 pH. \quad (4.21)$$

Стандартный потенциал стеклянного электрода  $E_{cm}^o$  является его индивидуальной характеристикой, поэтому для определения рН электрод предварительно калибруют с помощью буферных растворов.

Стеклянный электрод используется в паре с электродом сравнения, например, с хлоридсеребряным электродом (ХСЕ).

Для измерения рН раствора составляют цепь из стеклянного электрода, хлоридсеребряного электрода, помещенных в исследуемый раствор, и измерительного прибора.

Напряжение  $E$  цепи, составленной из стеклянного и хлоридсеребряного электродов,

$$E = E_{cm} - E_{ХСЭ} = E_{cm}^o - 0,059 pH - E_{ХСЭ}, \quad (4.22)$$

где  $E_{ХСЭ}$  – потенциал хлоридсеребряного электрода, В.

Определив экспериментально ЭДС элемента  $E$ , содержащего буферный раствор с известным значением рН, можно рассчитать значение всех постоянных величин, входящих в уравнение.

Если

$$E' = E_{cm}^o - E_{ХСЭ} = E + 0,059 pH, \quad (4.23)$$

тогда рН раствора с неизвестным значением водородного показателя определяется по формуле

$$pH = \frac{E' - E}{0,059}. \quad (4.24)$$

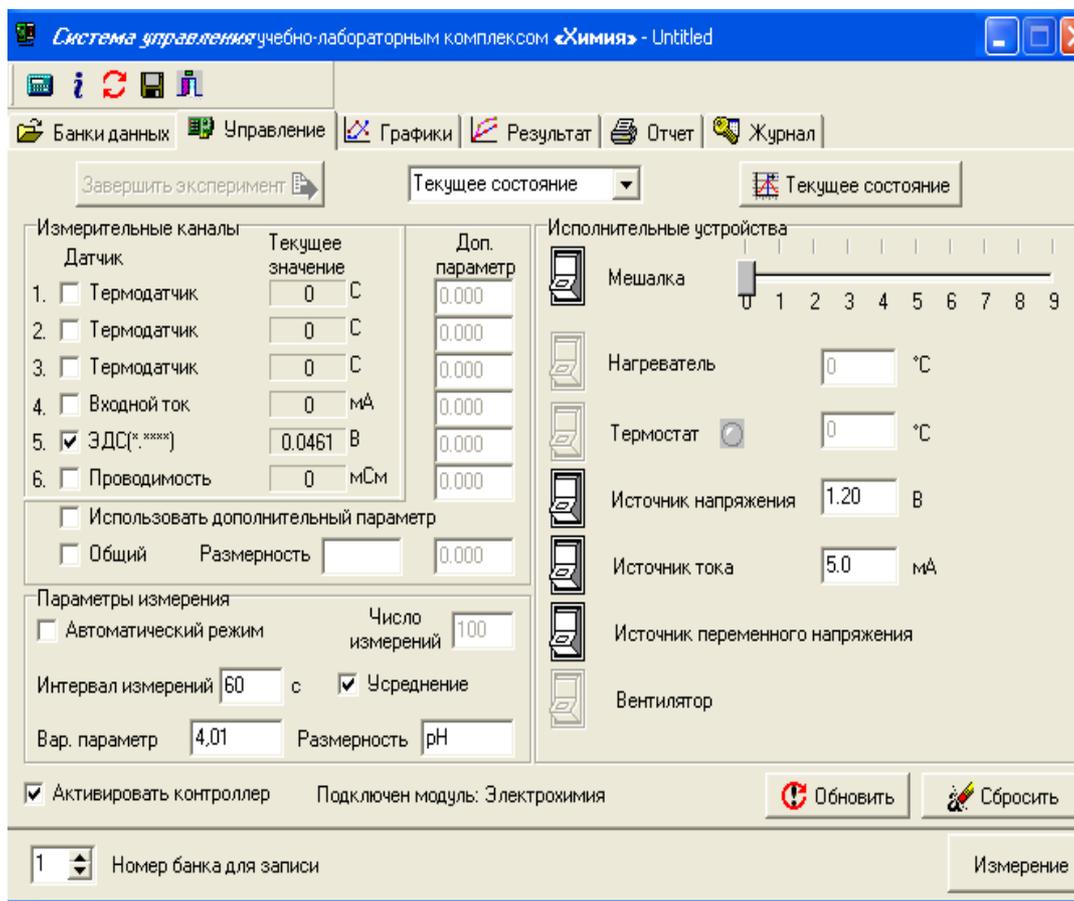
Для точных определений рН удобнее пользоваться калибровочной зависимостью водородный показатель рН – ЭДС элемента  $E$ .

### Опыт 1. Построение калибровочной кривой

1. Ознакомьтесь с модулем «Электрохимия» УЛК (прил. 1). Подготовьте УЛК к работе согласно прил. 2, подключив стеклянный электрод к разъему 5 (рис. П.1.7, поз. 2), хлоридсеребряный электрод - к разъему  (рис. П.1.7, поз. 5), а термодатчик (при необходимости) - к разъему 1 «температура» (рис. П.1.7, поз. 1).

2. Тщательно вымытый стаканчик на 50 мл установите в штатив модуля «Электрохимия» и налейте в него примерно 40 мл заранее приготовленного буферного раствора. В стаканчик поместите стеклянный и хлоридсеребряный электроды.

3. В окне управления программой в группе элементов «Измерительные каналы» включите «ЭДС (\*.\*\*\*\*)» на 5-м канале (поставьте галочку).

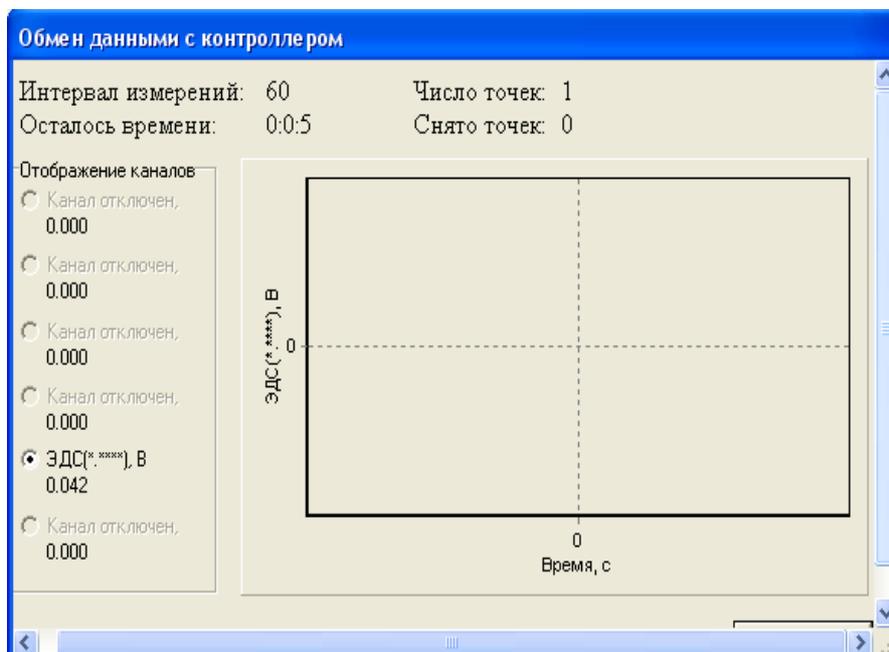


4. Уберите все галочки в группе элементов «Дополнительный параметр».

5. Установите режим измерения по варьируемому параметру. Для этого в группе элементов «Параметры измерения» выключите «Автоматический режим» (уберите галочку). После этого настройте параметры одиночного измерения: рекомендуется проводить измерения через 60 секунд с включенным «Усреднением». Далее в соответствующих полях введите значение параметра (численное значение рН) и его размерность (рН). Численное значение параметра необходимо вводить *с точкой*, например, 4.01.

6. После установления равновесия (обычно через 3-5 мин) произведите измерение ЭДС исследуемой гальванической цепи, нажав кнопку «Измерение».

7. Появится окно состояния измерения «Обмен данными с контроллером».

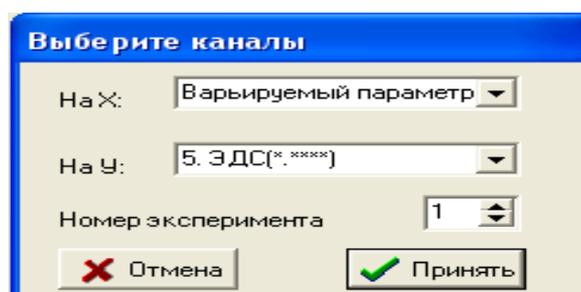


После проведения измерения (через 60 с) текущий эксперимент будет дополнен результатом измерения и на экране монитора появится окно управления программой (п. 3).

8. Для продолжения проведения работы смените раствор (с большим значением рН) и продолжите выполнение работы согласно пп. 2-7. После каждого измерения электроды следует обмывать дистиллированной водой и промокать остатки воды с их поверхности чистой фильтровальной бумагой.

Для построения калибровочной кривой (зависимости ЭДС – рН) проведите измерения ЭДС в буферных растворах с рН 4,01; 6,86 и 9,18. В щелочных растворах измеряемая величина разности потенциалов стеклянного и хлоридсеребряного электродов (ЭДС цепи) будет иметь отрицательное значение вследствие того, что потенциал стеклянного электрода становится отрицательнее потенциала хлоридсеребряного.

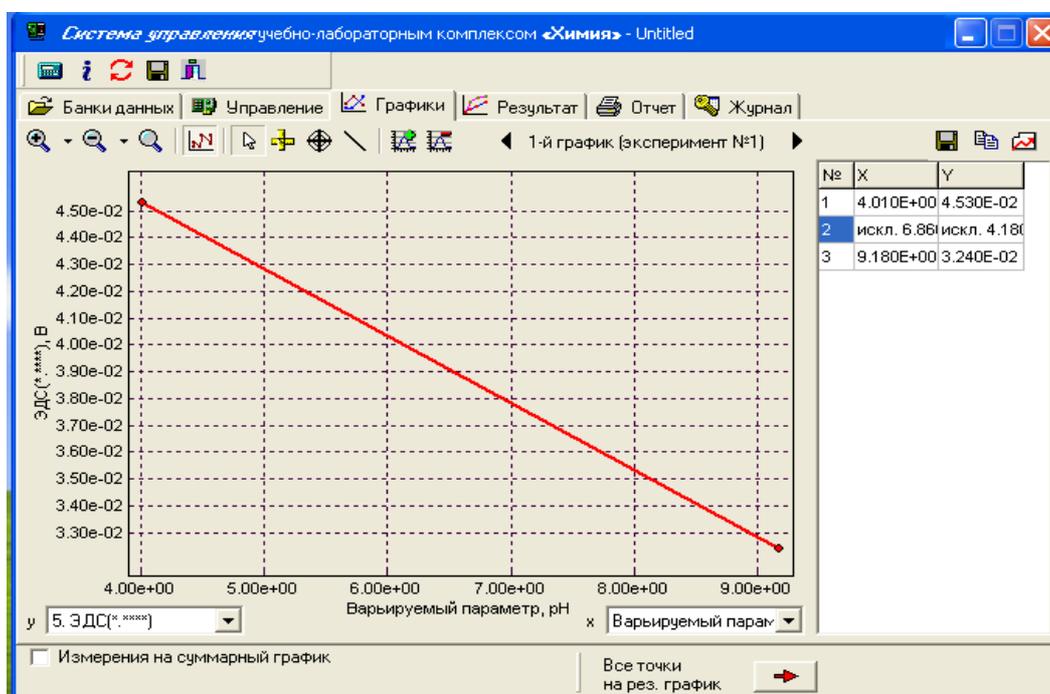
9. После проведения измерений в буферных растворах для построения калибровочного графика перейдите в окно «Графики». Для этого нажмите кнопку  в специальном окне, в котором определяется соответствие между координатами графика и данными, полученными на измерительных каналах. В окне «Выберите каналы» для оси абсцисс (X) выберите «Варьируемый параметр», а для оси ординат (Y) – требуемый канал «5. ЭДС (\*.\*\*\*\*)» и нажмите кнопку «Принять».



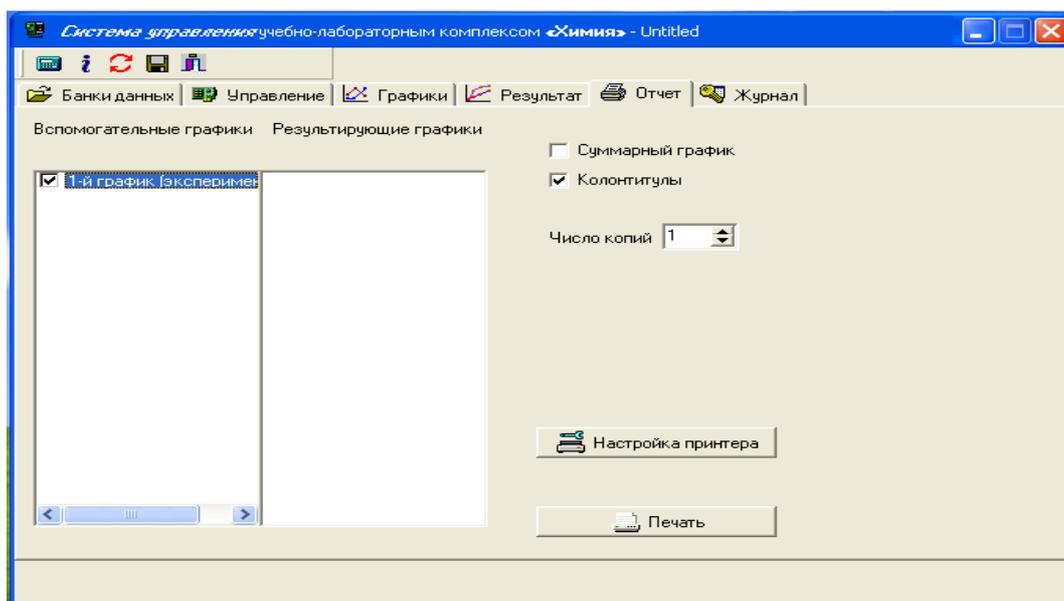
10. На вкладке «Графики» появится калибровочный график и таблица. Выпадающие точки можно исключить, нажав на соответствующую строку в таблице или на соответствующую точку на графике левой клавишей мышки. Включить исключенную точку можно повторным нажатием левой клавиши мышки.

Таблицу можно сохранить как отдельный файл с расширением .txt, нажав кнопку «Сохранение»  над таблицей в окне «Графики». Для сохранения в другом формате необходимо скопировать таблицу в буфер обмена, нажав кнопку  над таблицей, и вставить в нужный файл в формате Word или Excel. Также можно скопировать в буфер обмена график, нажав кнопку .

Удобнее пользоваться калибровочной кривой, построенной на миллиметровой бумаге, используя полученные данные.



11. График может быть распечатан на принтере с сохранением выбранного масштаба и элементов оформления. Для этого перейдите в окно «Отчет» и выберите (поставьте галочку) необходимые графики, настройте параметры печати и нажмите кнопку «Печать».



12. Вернитесь в окно управления программой, нажав кнопку «Управление»  Управление.

## Опыт 2. Определение pH растворов слабых электролитов

1. Измерьте ЭДС в растворах слабых 1-1-валентных электролитов известной концентрации, например, в 0,1 М растворах  $\text{CH}_3\text{COOH}$  или  $\text{NH}_4\text{OH}$ , взятых в объеме примерно 40 мл (пп. 2-7 опыта 1). Для этого вымойте и сполосните исследуемым раствором стаканчик на 50 мл. Установите стаканчик в штатив модуля «Электрохимия» и налейте в него примерно 40 мл исследуемого раствора. В стаканчик поместите стеклянный и хлоридсеребряный электроды, укрепленные в штативе и подключенные к модулю (п. 2 опыта 1). После установления равновесия, примерно через 3-5 мин, запишите в табл. 4.4 значение напряжения электрохимической цепи (ЭДС)  $E$ , которое фиксируется в окне управления на вкладке «Измерительные каналы». Аналогичные операции проделайте с другим раствором слабого электролита.

Таблица 4.4  
Значения pH растворов электролитов, степень и константа их диссоциации

Электролит	Концентрация $c$ , моль/л	Электродвижущая сила $E$ , В	Водородный показатель $pH$	Степень диссоциации $\alpha$	Константа диссоциации $K_{дисс}$

2. Пользуясь калибровочной кривой, распечатанной на принтере или построенной на миллиметровой бумаге, по измеренным значениям ЭДС определите рН исследуемых растворов и занесите полученные значения в табл. 4.4.

3. Для экспресс-определений достаточно измерить ЭДС в буферном растворе с рН 6,86 ( $E_{буф}$ ) и в исследуемом растворе ( $E$ ), а затем рассчитать рН по формуле (4.24):

$$pH = \frac{E' - E}{0,059},$$

где  $E' = E_{буф} + 0,059 \cdot pH_{буф}$ .

### **Расчет степени и константы диссоциации**

1. Степень диссоциации  $\alpha$  определите по формуле для одно-одновалентного электролита:

$$\alpha_{к-ты} = \frac{c_{H^+}}{c_{к-ты}} \quad (4.25)$$

или

$$\alpha_{осн-я} = \frac{c_{OH^-}}{c_{осн-я}}, \quad (4.26)$$

где  $c_{к-ты}$ ,  $c_{осн-я}$  – молярная концентрация кислоты или основания соответственно, моль/л.

Концентрации  $c_{H^+}$  и  $c_{OH^-}$  рассчитайте по формулам

$$c_{H^+} = 10^{-pH} \quad \text{и} \quad c_{OH^-} = \frac{10^{-14}}{c_{H^+}}, \quad (4.27)$$

учитывая, что при 25 °С ионное произведение воды

$$K_w = c_{H^+} \cdot c_{OH^-} = 10^{-14}. \quad (4.28)$$

2. Константу диссоциации  $K_{дисс}$  определите, используя закон разбавления Оствальда для 1-1-валентных слабых электролитов (4.1):

$$K_{дисс} = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}.$$

Внесите рассчитанные данные в табл. 4. 4.

## Выводы

1. Оцените по величине степени диссоциации электролитов их силу (сильный, слабый).
2. Сравните экспериментальные значения констант диссоциации слабых электролитов с теоретическими при 25 °С [4].

## Раздел 5. ФИЗИКО-ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Основными специфическими особенностями дисперсных систем являются *гетерогенность* (многофазность) – качественная характеристика дисперсных систем и *дисперсность* (раздробленность) – количественная характеристика дисперсных систем.

Гетерогенная дисперсная система предполагает наличие как минимум двух фаз. Сплошная среда, в которой равномерно распределено другое вещество, называется *дисперсионной средой*, а само раздробленное вещество (одно или несколько) – *дисперсной фазой*.

Дисперсные системы, имеющие сильно развитую поверхность, обладают *избыточной поверхностной энергией*.

Свободная поверхностная энергия  $G_s$  определяется суммарной поверхностью частиц дисперсной фазы  $S$  и величиной межфазного натяжения (называемой поверхностным натяжением для границы раздела жидкость–газ)  $\sigma$ , которую можно рассматривать как величину удельной поверхностной энергии:

$$G_s = \sigma \cdot S. \quad (5.1)$$

*Поверхностное натяжение*  $\sigma$  – работа изотермического обратимого процесса, затраченная на образование единицы поверхности раздела фаз, то есть на разрыв межмолекулярных связей. Поэтому для неполярных жидкостей поверхностное натяжение меньше, а для полярных – больше.

В гетерогенных системах различают межмолекулярные взаимодействия внутри фаз и между фазами.

*Когезия* – притяжение атомов или молекул внутри отдельной фазы, обусловленное межмолекулярными и межатомными взаимодействиями различной природы.

*Адгезия* (прилипание, склеивание) – возникновение механической прочности при контакте поверхностей двух разных веществ.

Причиной адгезии является молекулярное притяжение контактирующих веществ или их химическое взаимодействие. Термодинамической характеристикой адгезии служит работа адгезии.

*Смачивание* (адгезия жидкости) – поверхностное явление, заключающееся во взаимодействии жидкости с твердым или другим жидким веществом при наличии одновременного контакта трех несмешивающихся фаз, одна из которых обычно является газом (воздух).

При нанесении небольшого количества жидкости на поверхность твердого тела или на поверхность другой жидкости, имеющей большую плотность, возможны два случая. В первом случае жидкость растекается – *смачивает* поверхность (рис. 5.1), в другом случае приобретает форму капли – наблюдается явление *несмачивания* (рис. 5.2).

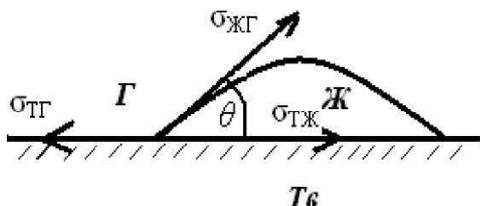


Рис. 5.1. Капля жидкости смачивает поверхность

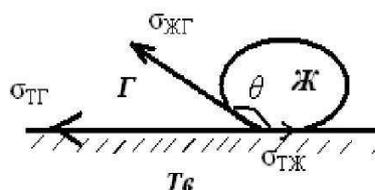


Рис. 5.2. Капля жидкости не смачивает поверхность

Мерой смачивания является *краевой угол смачивания*  $\theta$ , образуемый твердой поверхностью и касательной, проведенной в точку соприкосновения трех фаз. В состоянии равновесия все три силы ( $\sigma_{TG}$ ,  $\sigma_{TJ}$ ,  $\sigma_{JG}$ ) должны уравновешивать друг друга.

Вместо  $\sigma_{JG}$  берут ее проекцию на плоскость  $\sigma_{JG} \cdot \cos \theta$ .

Тогда  $\sigma_{TG} = \sigma_{TJ} + \sigma_{JG} \cdot \cos \theta$ . Отсюда

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{TG} - \sigma_{TJ}}{\sigma_{JG}}. \quad (5.2)$$

Полученное соотношение (5.2) называют *законом Юнга*.

Из закона Юнга следует, что, изменяя поверхностное натяжение, можно управлять смачиванием:

- 1) если  $\sigma_{TG} > \sigma_{TJ}$ , то  $\cos \theta > 0$  и  $\theta < 90^\circ$  – поверхность смачивается данной жидкостью;
- 2) если  $\sigma_{TG} < \sigma_{TJ}$ , то  $\cos \theta < 0$  и  $\theta > 90^\circ$  – поверхность данной жидкостью не смачивается;
- 3) если  $\sigma_{TG} = \sigma_{TJ}$ , то  $\cos \theta = 0$  и  $\theta = 90^\circ$  – граница между смачиваемостью и несмачиваемостью.

Под *энтальпией* или *теплотой смачивания*  $\Delta H_{смач}$  понимают изменение энтальпии взаимодействия жидкости с поверхностью другой жидкости или твердого тела. При смачивании теплота всегда выделяется. Полная теплота смачивания – это интегральная теплота смачивания при нанесении жидкости, взятой с избытком, который уже не взаимодействует с поверхностью. Из двух жидкостей, смачивающих поверхность твердого тела, большей теплотой сма-

чивания обладает та, полярность которой меньше отличается от полярности твердого тела.

Теплота смачивания наряду с краевым углом смачивания позволяет характеризовать *гидрофильность* и *гидрофобность* поверхности твердого тела. Отношение теплот смачивания поверхности водой  $\Delta H_{смач}^{вода}$  и углеводородом  $\Delta H_{смач}^{углеводород}$

$$\beta = \frac{\Delta H_{смач}^{вода}}{\Delta H_{смач}^{углеводород}} \quad (5.3)$$

служит характеристикой гидрофильности поверхности тонкопористых тел и порошков. При этом тепловой эффект смачивания может быть отнесен к единице массы порошка. Для гидрофильных поверхностей  $\beta > 1$ , для гидрофобных –  $\beta < 1$ .

*Адсорбция* – процесс самопроизвольного перераспределения компонентов системы между поверхностным слоем и объемной фазой. Принято вещество, на котором идет адсорбция, называть *адсорбентом*. Адсорбент может быть твердым или жидким. Вещество, которое перераспределяется и поэтому находится в жидкой или газообразной фазе, называется *адсорбатом* или *адсорбтивом*.

Количественно величину адсорбции выражают двумя способами:

- *абсолютная адсорбция*  $A$  – количество вещества (моль) в поверхностном слое, приходящееся на единицу площади поверхности или единицу массы адсорбента;
- *гиббсовская (избыточная) адсорбция*  $\Gamma$  – избыточное число молей адсорбата в поверхностном слое (на единицу площади поверхности) по сравнению с тем числом молей, который бы находился в адсорбционном объеме в отсутствие адсорбции. Избыточную адсорбцию можно определить экспериментально, зная исходную концентрацию адсорбата до адсорбции и его равновесную концентрацию после адсорбции.

Равенство  $A \approx \Gamma$  возможно при адсорбции газов и паров на твердых адсорбентах и при адсорбции поверхностно-активных веществ из водных растворов.

*Поверхностно-активные вещества (ПАВ)* обладают высокой поверхностной активностью к растворителю, способны снижать его поверхностное натяжение. Молекулы ПАВ имеют дифильное строение, то есть состоят из *гидрофильной* (полярная группа) и *гидрофобной* (углеводородная цепь, радикал) группировок. По отношению к воде ПАВ являются органические кислоты, спирты, белки, мыла и др.

Связь между адсорбцией  $\Gamma$  растворенного вещества, то есть избытком растворенного вещества в поверхностном слое, и изменением поверхностного натяжения раствора устанавливает *уравнение адсорбции Гиббса*:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial c} \right), \quad (5.4)$$

где  $c$  – концентрация растворенного вещества;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура.

Зависимость величины адсорбции от равновесной концентрации растворенного вещества при постоянной температуре называют *изотермой адсорбции*.

*Уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра*, которое определяет зависимость адсорбции от концентрации ПАВ, было получено на основе теории мономолекулярной адсорбции:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{K \cdot c}{1 + K \cdot c}, \quad (5.5)$$

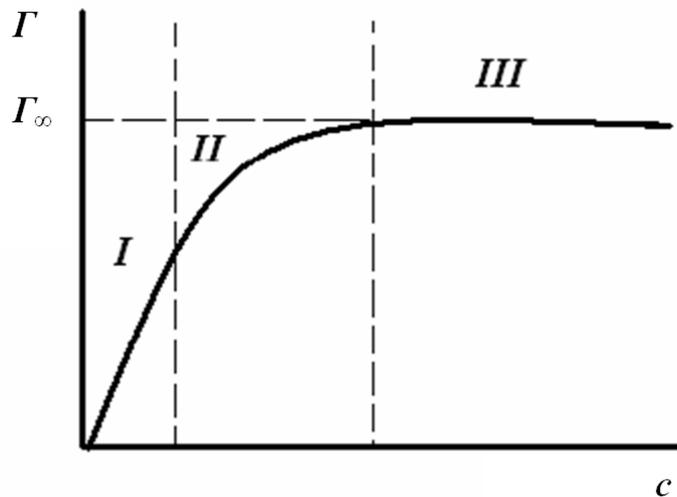
где  $c$  – равновесная концентрация раствора;  $K$  – константа адсорбционного равновесия, выраженная через отношение скоростей адсорбции и десорбции;  $\Gamma_{\infty}$  – предельная адсорбция (емкость адсорбционного монослоя).

На изотерме адсорбции Лэнгмюра выделяют три участка (рис. 5.3):

*I* – в области малых концентраций  $K \cdot c \ll 1$ , тогда  $\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot K \cdot c$ , величина адсорбции линейно растет с увеличением концентрации (*закон Генри*);

*III* – в области больших концентраций  $K \cdot c \gg 1$ , тогда  $\Gamma = \Gamma_{\infty}$ , вся поверхность адсорбента занята молекулами адсорбата;

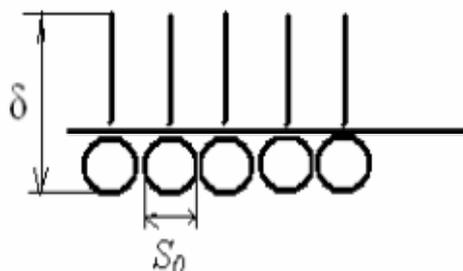
*II* – в области средних концентраций справедливо уравнение (5.5).



**Рис. 5.3.** Изотерма мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра в координатах  $\Gamma = f(c)$

Изотерму адсорбции можно получить, определив зависимость поверхностного натяжения  $\sigma$  от концентрации  $c$  и рассчитав адсорбцию  $\Gamma$  при любой концентрации по уравнению Гиббса (5.4). Пользуясь изотермой адсорбции, можно определить важные молекулярные параметры ПАВ: площадь, за-

нимаемую одной молекулой ПАВ  $S_0$ , и длину молекулы, равную толщине адсорбционного монослоя  $\delta$  (рис. 5.4).



**Рис. 5.4.** Молекулярные параметры ПАВ:

$S_0$  – площадь, занимаемая одной молекулой,  $\delta$  – длина молекулы

### Вопросы для подготовки

- Основные понятия и современные направления физико-химии дисперсных систем. Классификация дисперсных систем.
- Поверхность раздела фаз и капиллярные явления. Термодинамика поверхностных явлений. Поверхностное натяжение жидкостей и поверхностная энергия твердых тел. Смачивание, растекание. Методы определения поверхностного натяжения жидкостей и удельной свободной поверхностной энергии твердых тел.
- Адсорбция в дисперсных системах. Основы термодинамики адсорбции. Уравнение Гиббса. Причины и механизм адсорбции. Самоорганизация в адсорбционных слоях. Поверхностно-активные вещества. Адсорбция на границе жидкость–газ. Адсорбция на твердых поверхностях.

**Литература:** [2 – гл. 11-13].

### Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислите поверхностное натяжение воды при 17 °С методом счета капель, если диаметр капилляра 5,03 мм, а 8 капель воды имеют объем 0,941 мл. Плотность воды равна 0,999 г/мл. Полученную величину сравните с табличной ( $73,1 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>).
2. Рассчитайте площадь, приходящуюся на одну молекулу в насыщенном адсорбционном слое анилина на поверхности водного раствора, если предельная адсорбция составляет  $6 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>, а плотность равна  $1,022 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.
3. Теплота смачивания угля водой равна 24,685 кДж/кг, а бензолом 66,946 кДж/кг. Является ли данная поверхность гидрофильной?

## Работа 11. Определение поверхностного натяжения жидкостей сталагмометрическим методом

### Цель работы

1. Освоить сталагмометрический метод определения поверхностного натяжения растворов.
2. Установить зависимость поверхностного натяжения и адсорбции от концентрации поверхностно-активного вещества.
3. Рассчитать площадь, приходящуюся на одну молекулу ПАВ, и толщину адсорбционного слоя.

### Оборудование

1. Сталагмометр.

### Рабочее задание

В сталагмометрическом методе определение поверхностного натяжения  $\sigma$  проводят путем счета капель, образующихся при вытекании определенного объема жидкости из сталагмометра. При вытекании жидкости из капилляра сталагмометра вес образующейся капли  $P$  в момент отрыва капли равен силе  $F$ , стремящейся удержать каплю.

Сила  $F$ , стремящаяся удержать каплю, пропорциональна поверхностному натяжению  $\sigma$  вытекающей из капилляра жидкости:

$$F = 2\pi \cdot R \cdot \sigma, \quad (5.6)$$

где  $R$  – радиус капилляра.

Вес образующейся капли связан с числом капель уравнением

$$P = \frac{V \cdot \rho \cdot g}{n}, \quad (5.7)$$

где  $\rho$  – плотность жидкости;  $g$  – ускорение свободного падения, равное  $9,81 \text{ м/с}^2$ ;  $V$  – объем сталагмометра;  $n$  – число капель.

Тогда

$$2\pi \cdot R \cdot \sigma = \frac{V \cdot \rho \cdot g}{n}. \quad (5.8)$$

Отсюда поверхностное натяжение жидкости будет равно

$$\sigma = \frac{V \cdot g}{2\pi \cdot R} \left( \frac{\rho}{n} \right). \quad (5.9)$$

Для каждого сталагмометра величина  $\frac{V \cdot g}{2\pi \cdot R} = const.$  Чтобы исключить характеристики сталагмометра, подсчитывают число капель исследуемой  $n$  и стандартной жидкостей  $n_0$ . В качестве стандартной жидкости обычно используют дистиллированную воду, поверхностное натяжение  $\sigma_0$  которой известно. Тогда

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \frac{n_0 \cdot \rho}{n \cdot \rho_0}, \quad (5.10)$$

где  $\rho$  – плотность исследуемой жидкости;  $\rho_0$  – плотность воды.

### Опыт 1. Определение поверхностного натяжения раствора изоамилового спирта различной концентрации

Концентрация исследуемых растворов изоамилового спирта  $C_5H_{11}OH$  следующая: 0,0312 М; 0,0625 М; 0,1250 М; 0,2500 М.

1. Откалибруйте сталагмометр. Для этого сталагмометр укрепите в штативе в вертикальном положении, заполните его дистиллированной водой выше уровня верхней метки сталагмометра (в капилляре не должно быть пузырьков воздуха). Зажимом отрегулируйте скорость вытекания воды из сталагмометра так, чтобы она вытекала по каплям. Когда уровень жидкости дойдет до верхней метки, начинайте считать капли и продолжайте счет до тех пор, пока уровень не дойдет до нижней метки. Таким образом определите число капель воды  $n_0$  с известной величиной поверхностного натяжения  $\sigma_0$  в определенном объеме сталагмометра. Измерения проведите 2-3 раза, для расчетов возьмите среднее значение (расхождение между отдельными результатами не должно быть более 1-2 капель).

2. Определите число капель исследуемого раствора, заключенного в объеме сталагмометра. Сталагмометр промойте исследуемым раствором, затем заполните его заново и подсчитайте число капель  $n$ , содержащихся в объеме сталагмометра.

3. Пользуясь полученными экспериментальными данными, рассчитайте поверхностное натяжение исследуемого раствора  $\sigma$  по уравнению (5.10), принимая плотность раствора равной плотности воды.

$$\sigma = \sigma_0 \cdot (n_0 / n),$$

где  $\sigma_0$  – поверхностное натяжение воды, равное при 20 °С  $72,5 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>;  $n_0, n$  – число капель воды и соответствующего раствора.

Результаты расчета занесите в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Зависимость поверхностного натяжения и адсорбции  
от концентрации изоамилового спирта

Концентрация раствора $c$ , моль/л	Поверхностное натяжение $\sigma$ , Дж/м <sup>2</sup>	Средняя концентрация $c'$ , моль/л	Поверхностная активность $\Delta\sigma/\Delta c$	Величина адсорбции $\Gamma$ , моль/м <sup>2</sup>
0,0312				
0,0625				
0,1250				
0,2500				

4. Начертите график зависимости поверхностного натяжения от концентрации ПАВ, откладывая по оси абсцисс концентрацию раствора  $c$ , по оси ординат поверхностное натяжение  $\sigma$ .

## **РАСЧЁТЫ**

### **Расчет адсорбции**

Величину адсорбции  $\Gamma$  рассчитайте, пользуясь уравнением Гиббса (5.4):

$$\Gamma = -\frac{c'}{R \cdot T} \left( \frac{\Delta\sigma}{\Delta c} \right),$$

где  $R$  – газовая постоянная 8,314 Дж/ К·моль;

$c'$  – средняя равновесная концентрация, моль/л; рассчитанная следующим образом:

$$c'_1 = (c_0 + c_1)/2;$$

$$c'_2 = (c_1 + c_2)/2;$$

$$c'_3 = (c_2 + c_3)/2;$$

$$c'_4 = (c_3 + c_4)/2.$$

Рассчитайте поверхностную активность  $\Delta\sigma/\Delta c$ :

$$\Delta\sigma_1/\Delta c_1 = (\sigma_0 - \sigma_1)/(c_0 - c_1);$$

$$\Delta\sigma_2/\Delta c_2 = (\sigma_1 - \sigma_2)/(c_1 - c_2);$$

$$\Delta\sigma_3/\Delta c_3 = (\sigma_2 - \sigma_3)/(c_2 - c_3);$$

$$\Delta\sigma_4/\Delta c_4 = (\sigma_3 - \sigma_4)/(c_3 - c_4).$$

Результаты занесите в табл. 5.1.

Рассчитайте адсорбцию  $\Gamma$  для исследуемых растворов и постройте график зависимости  $\Gamma$  от концентрации, откладывая адсорбцию  $\Gamma$  по оси ординат, среднюю равновесную концентрацию  $c'$  по оси абсцисс (см. рис. 5.3).

### **Определение предельной адсорбции $\Gamma_\infty$**

Рассчитайте отношение  $c'/\Gamma$  для каждого исследуемого раствора:

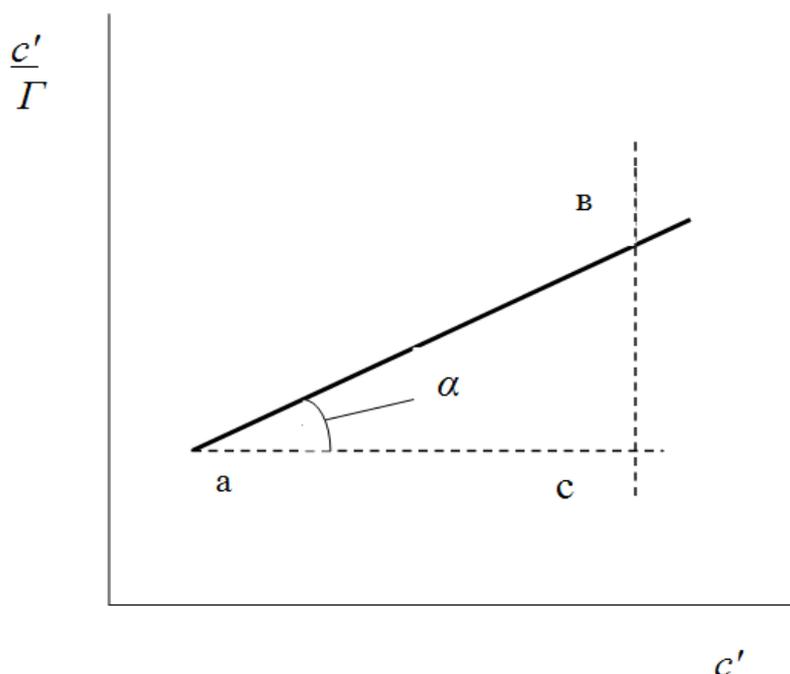
$$c'_1/\Gamma_1 = \quad ;$$

$$c'_2/\Gamma_2 = \quad ;$$

$$c'_3/\Gamma_3 = \quad ;$$

$$c'_4/\Gamma_4 = \quad .$$

Постройте график зависимости  $c'/\Gamma$  от средней равновесной концентрации  $c'$ , откладывая по оси абсцисс  $c'$ , по оси ординат –  $c'/\Gamma$  (рис. 5.5).



**Рис. 5.5.** Зависимость  $c'/G$  от средней равновесной концентрации  $c'$

Предельная адсорбция  $\Gamma_{\infty}$  находится как отношение прилежащего углу  $\alpha$  катета (ac) к противолежащему (bc), при вычислении учитывайте размерность.

### ***Расчет размеров молекулы изоамилового спирта $C_5H_{11}OH$***

Площадь функциональной группы молекулы спирта  $S_0$  (рис. 5.4) определите по формуле

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot N_A}, \quad (5.11)$$

где  $\Gamma_{\infty}$  – предельная адсорбция, моль/м<sup>2</sup>;

$N_A$  – число Авогадро, равное  $6,023 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>.

Зная  $\Gamma_{\infty}$ , плотность растворенного вещества  $\rho$  и его молярную массу  $M$ , вычислите длину радикала или толщину адсорбционного слоя  $\delta$  по формуле

$$\delta = \frac{\Gamma_{\infty} \cdot M}{\rho}. \quad (5.12)$$

Плотность изоамилового спирта  $C_5H_{11}OH$  равна  $0,813 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

### **Выводы**

1. Охарактеризуйте изоамиловый спирт с точки зрения поверхностной активности.
2. Укажите, как влияет концентрация изоамилового спирта на поверхностное натяжение и адсорбцию.

## Работа 12. Определение удельной поверхности кварцевого песка калориметрическим методом

### Цель работы

1. Определить теплоту смачивания кварцевого песка.
2. Рассчитать удельную поверхность кварцевого песка и коэффициент гидрофильности  $\beta$ .

### Оборудование

Учебно-лабораторный комплекс «Химия» (прил. 1) в комплектации:

- компьютер;
- универсальный контроллер (рис. П.1.1);
- модуль «Термостат» (рис. П.1.2) в комплекте со стеклянным стаканом на 100 мл в термоизоляционном кожухе, термодатчиком (рис. П.1.4) и магнитной мешалкой (термостат используется в пассивном режиме в качестве калориметра).

### Рабочее задание

#### Опыт 1. Определение постоянной калориметра

Ознакомьтесь с модулем «Термостат» УЛК «Химия» (прил. 1).

Определите постоянную калориметра, обратившись к работе 1 (опыт 1, пп. 1 – 17).

Постоянную калориметра  $K$  (Дж/К) рассчитайте по формуле

$$K = -\frac{\Delta H_{KNO_3} \cdot m_{KNO_3}}{\Delta T \cdot M_{KNO_3}} - c \cdot (m_{H_2O} + m_{KNO_3}), \quad (5.13)$$

где  $\Delta H_{KNO_3}$  – молярная интегральная энтальпия растворения  $KNO_3$ , равная  $34,77 \cdot 10^3$  Дж/моль;

$c$  – удельная теплоемкость раствора,  $c = 4,18$  Дж/(г·К);

$m_{H_2O}$  – масса воды, равная 100 г;

$m_{KNO_3}$  – масса навески  $KNO_3$ , равная 1 г;

$M_{KNO_3}$  – молярная масса нитрата калия, г/моль;

$\Delta T$  – изменение температуры в процессе растворения  $KNO_3$ , К.

#### Опыт 2. Определение теплоты смачивания кварцевого песка

1. Подготовьте навеску прокаленного кварцевого песка  $SiO_2$  массой 2-5 г. Массу порошка  $m_{SiO_2}$  и размер частиц  $r$  запишите.

2. Промойте стакан с мешалкой дистиллированной водой. Отмерьте мерной колбой и налейте в него 100 мл дистиллированной воды. Поместите стакан

в термоизоляционный кожух, установите в термостат и накройте крышкой с установленным термодатчиком.

Далее определите изменение температуры калориметрической системы при смачивании навески порошка согласно пп. 6–14 работы 1 (в калориметрический стакан с водой при включенном перемешивании засыпьте навеску порошка согласно п.10). Полученное значение  $\Delta T$  запишите.

3. Рассчитайте удельную теплоту смачивания  $\Delta H_{\text{смач}}$  кварцевого песка (Дж/г):

$$\Delta H_{\text{смач}} = -\frac{\Delta T(K + m_{H_2O} \cdot c_{H_2O} + m_{SiO_2} \cdot c_{SiO_2})}{m_{SiO_2}}, \quad (5.14)$$

где  $\Delta T$  – изменение температуры в процессе смачивания порошка, К;  
 $K$  – постоянная калориметра, рассчитанная по формуле (5.13), Дж/К;  
 $m_{SiO_2}$  и  $m_{H_2O}$  – массы кварцевого песка и воды соответственно, г;  
 $c_{SiO_2}$  – удельная теплоемкость кварцевого песка,  $c_{SiO_2} = 0,74$  Дж/(г·К);  
 $c_{H_2O}$  – удельная теплоемкость воды,  $c_{H_2O} = 4,18$  Дж/(г·К).

4. Определите удельную поверхность порошка  $S_{y\partial}$  (см<sup>2</sup>/г), взяв отношение экспериментальной удельной величины  $\Delta H_{\text{смач}}$  (Дж/г) к табличной  $\Delta H_{\text{смач}}^0$  (Дж/см<sup>2</sup>·10<sup>4</sup>) (табл. 5.2).

Таблица 5.2

Стандартные удельные энтальпии смачивания кварцевого песка

Вещество	Удельная энтальпия смачивания $\Delta H_{\text{смач}}^0$		
	водой, Дж/см <sup>2</sup> ·10 <sup>4</sup>	водой, Дж/г	углеводородом, Дж/г
SiO <sub>2</sub>	0,10	38,10	18,40

5. Рассчитайте удельную поверхность порошка, предполагая, что он образован сферическими частицами одинакового размера:

$$S_{y\partial} = \frac{3}{r \cdot \rho}, \quad (5.15)$$

где  $r$  – радиус сферических частиц, см;  
 $\rho$  – плотность порошка,  $\rho_{SiO_2} = 2,651$  г/см<sup>3</sup>.

6. Пользуясь табличными значениями стандартной удельной энтальпии смачивания водой и углеводородом (табл. 5.2), рассчитайте коэффициент  $\beta$  по (5.3):

$$\beta = \frac{\Delta H_{\text{смач}}^{\text{вода}}}{\Delta H_{\text{смач}}^{\text{углеводород}}} \cdot$$

### **Выводы**

1. Сделайте вывод о гидрофильности исследуемого кварцевого песка.
2. Сравните удельные поверхности порошка, полученные калориметрическим и расчетным методами.

## УЧЕБНО-ЛАБОРАТОРНЫЙ КОМПЛЕКС «ХИМИЯ»

УЛК «Химия» используется в следующей комплектации:

- компьютер,
- универсальный контроллер, который на задней панели имеет два разъема с маркировкой «Компьютер» и «Модуль» для соответствующих подключений;
- измерительные модули «Термостат», «Электрохимия» или «Термический анализ».

### Универсальный контроллер

Универсальный контроллер (рис. П.1.1) предназначен для управления модулями УЛК «Химия», автоматической или полуавтоматической регистрации данных, передачи данных в специализированную программу персонального компьютера.



**Рис. П.1.1.** Универсальный контроллер: 1 – сетевой кабель (на задней панели), 2 – тумблер «Сеть», 3 – разъемы подключения модулей и внешнего компьютера (на задней панели), 4 – алфавитно-цифровой дисплей и клавиатура

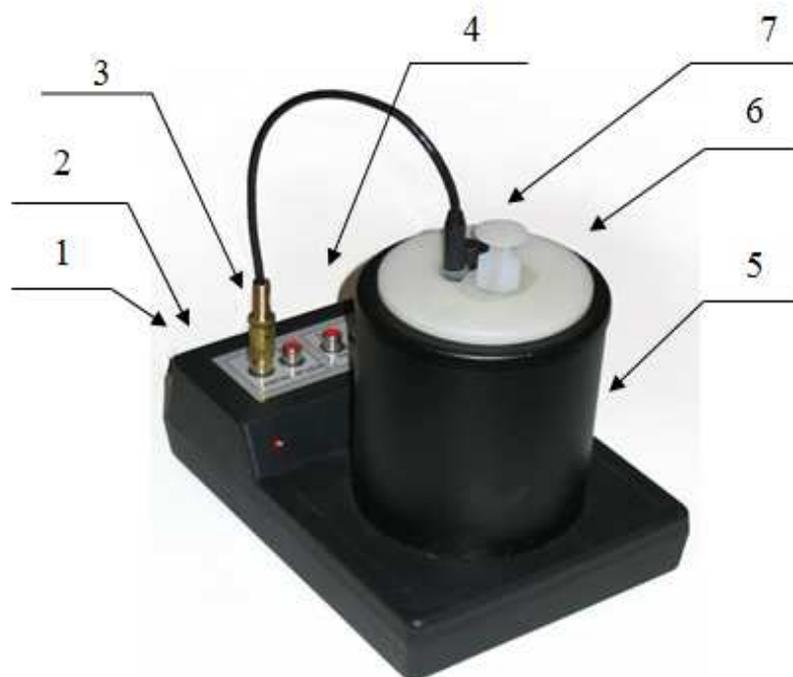
На верхней панели контроллера расположены алфавитно-цифровой дисплей и клавиатура управления. Слева на боковой панели расположен тумблер включения питания. На задней панели размещены вход сетевого кабеля, 4-контактный разъем подключения контроллера к СОМ-порту персонального компьютера и унифицированный 25-контактный разъем для подключения модулей.

Посредством универсального контроллера с помощью специального программного обеспечения, установленного на персональном компьютере, осуществляется управление различными модулями. Подключение контроллера к персональному компьютеру осуществляется при помощи соединительного кабеля *только при выключенном питании контроллера.*

### Модуль «Термостат»

Модуль «Термостат» (рис. П.1.2) предназначен для проведения калориметрических измерений и работ, требующих поддержания заданной температуры. Подключение модуля к универсальному контроллеру осуществляется посредством кабеля через соответствующий разъем контроллера. Электропитание нагревательного элемента осуществляется посредством подключения модуля к сети переменного тока. Справа на корпусе расположен светодиод индикации подключения модуля к сети электропитания, слева – светодиод индикации включения нагревателя.

Модуль комплектуется стеклянным стаканом на 100 мл в термоизолирующей кожухе и регулируемой встроенной магнитной мешалкой.

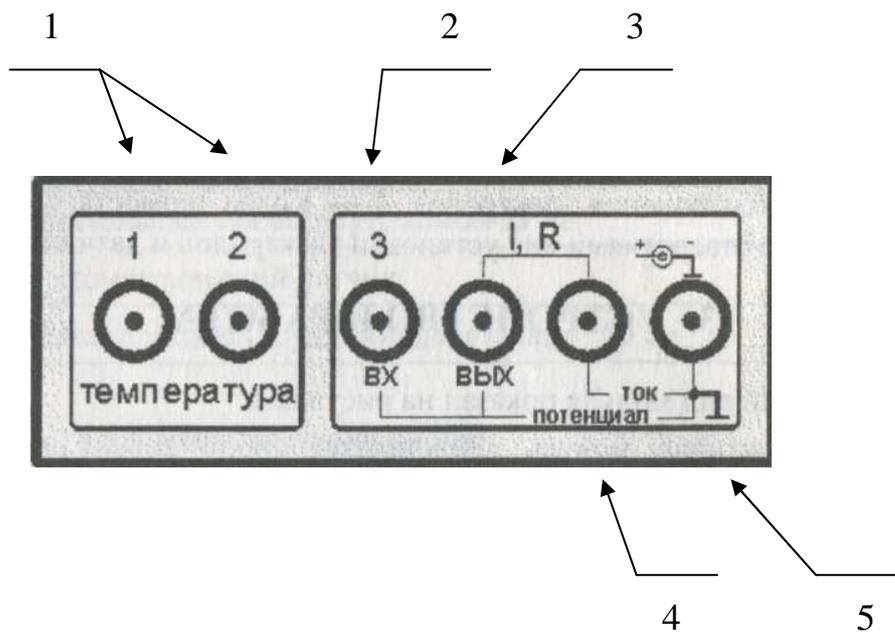


**Рис. П.1.2.** Модуль «Термостат»: 1 – кабель для подключения к контроллеру (на задней панели модуля), 2 – сетевой кабель (на задней панели модуля), 3 – гнезда подключения датчиков температуры, 4 – гнезда подключения электродов, 5 – колба термостата, 6 – крышка термостата с отверстиями для установки электродов и датчиков, 7 – устройство выгрузки соли

Модуль «Термостат» может использоваться в пассивном режиме в качестве калориметра с изотермической оболочкой и в активном – в качестве водяного термостата. При работе в активном режиме в колбе термостата поддерживается постоянная температура от 30 °С до 95 °С. Для регистрации и регулирования температуры теплоносителя в термостате имеется встроенный датчик температуры.

Модуль имеет два входа для датчиков температуры – разъемы 1 и 2 «температура» (рис. П.1.3). Модуль также имеет вход потенциометра, вход для измерения тока или электрической проводимости, выход источника постоянного

тока или потенциала. Маркировка соответствующих разъемов приведена на рис. П.1.3.



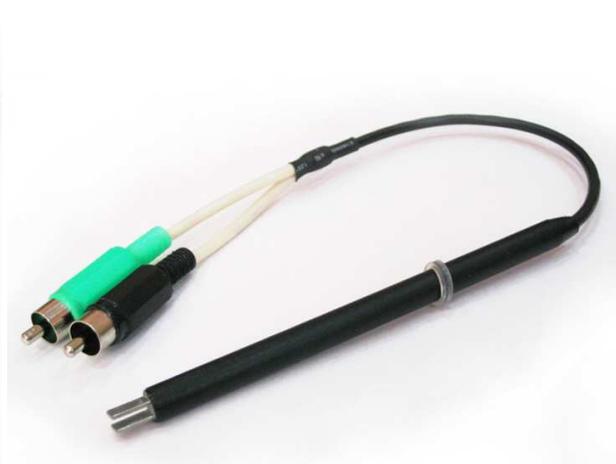
**Рис. П.1.3.** Маркировка разъемов модуля «Термостат»: 1 – разъемы для подключения датчиков температуры, 2 – вход измерителя ЭДС с высоким входным сопротивлением, 3 – выходной разъем источника тока и напряжения, 4 – входной разъем измерителя тока, 5 – общий вывод для измерения ЭДС

Термодатчик (рис. П.1.4) измеряет температуру с абсолютной погрешностью  $\pm 0,5$  °С, имея разрешение 0,001 °С.

Для измерения электрической проводимости используется специальный кондуктометрический датчик (рис. П.1.5), который имеет предел измерений от 0,01 мСм до 10 мСм с погрешностью 5 %. Кондуктометрический датчик подключается к разъемам **I, R** (рис. П.1.3, поз. 3, 4) модуля «Термостат» без учета полярности.



**Рис. П.1.4.** Термодатчик

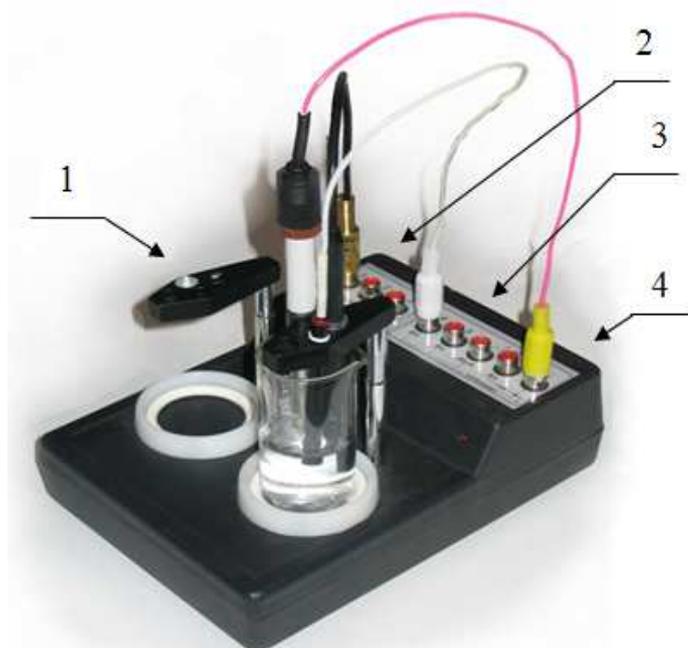


**Рис. П.1.5.** Датчик для кондуктометрических измерений

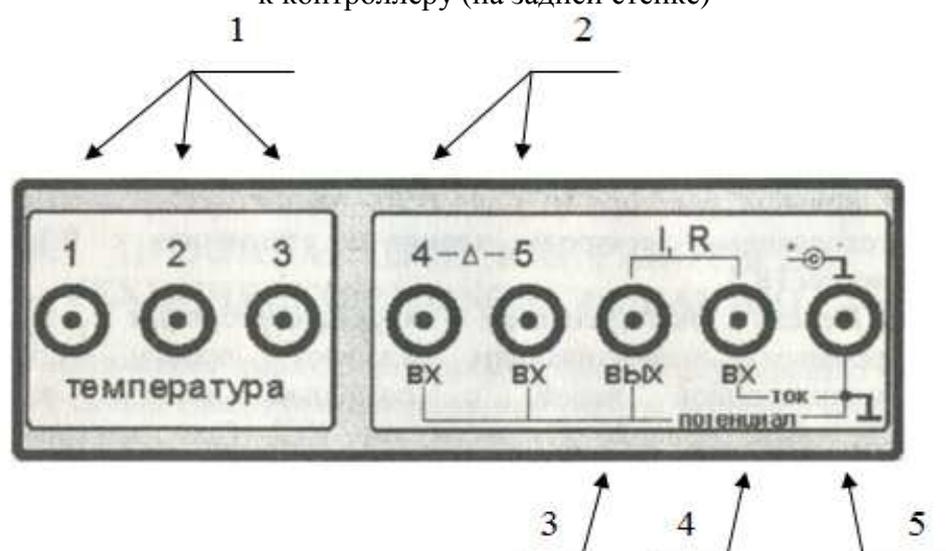
## Модуль «Электрохимия»

Модуль «Электрохимия» предназначен для проведения лабораторных работ по кондуктометрии, потенциометрии, электролизу.

Модуль «Электрохимия» (рис. П.1.6) имеет две ячейки со штативами, две регулируемые встроенные мешалки, входы для 3 термодатчиков, два входа потенциометра, вход для измерения тока или активной проводимости, выход источника постоянного тока или потенциала (тока от минус 10 до 10мА, ЭДС от минус 5 до 5 В). Маркировка разъемов модуля приведена на рис. П.1.7.

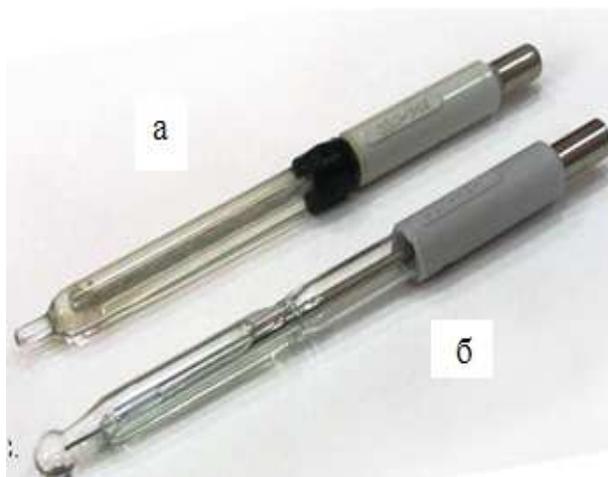


**Рис. П.1.6.** Модуль «Электрохимия»: 1 – держатели электродов, 2 – разъемы подключения термодатчиков, 3 – разъемы подключения электродов, 4 – кабель для подключения к контроллеру (на задней стенке)



**Рис. П.1.7.** Маркировка модуля «Электрохимия»: 1 – разъемы для подключения датчика температуры, 2 – разъемы подключения цепей измерения ЭДС с высоким входным сопротивлением, 3 – выходной разъем источника тока, 4 – входной разъем измерителя тока, 5 – общий вывод для измерения ЭДС

Для проведения электрохимических исследований возможно применение различных металлических электродов, кондуктометрического датчика (рис. П.1.4), а также *хлоридсеребряного* и *стеклянного электродов* (рис. П.1.8).



**Рис. П.1.8.** Хлоридсеребряный (ЭВЛ-1М4) (а) и стеклянный (ЭСЛ-45-11) (б) электроды

Перед работой стеклянный электрод вымачивают не менее 24 ч в 0,1 М растворе HCl для стабилизации водородной функции. Подготовленный электрод хранят в стаканчике с 0,1 М раствором HCl.

Перед эксплуатацией хлоридсеребряных электродов открывают отверстие, промывают электрод дистиллированной водой, с помощью пипетки заполняют насыщенным при 20 °С раствором KCl. Заполненный хлоридсеребряный электрод выдерживают не менее 48 часов в насыщенном растворе KCl для установления значения потенциала. Подготовленный электрод хранят в насыщенном растворе хлорида калия с закрытой пробкой.

Для определения электрической проводимости датчик для кондуктометрических измерений подключается к разъемам **I, R** (рис. П.1.7, поз. 3, 4) модуля «Электрохимия» без учета полярности (канал «Проводимость»).

Для измерения ЭДС более положительный электрод подключается к 4-му разъему (рис. П.1.7, поз. 2) (канал «ЭДС (\*.\*\*\*\*)»), а более отрицательный – к разъему с маркировкой  (рис. П.1.7, поз. 5). Для измерения pH стеклянный электрод подключается к разъему 5 (рис. П.1.7, поз. 2), хлоридсеребряный электрод – к разъему .

Термодатчик подключается к разъему 1, 2 или 3 канала «температура» модуля (рис. П.1.7, поз. 1).

### Модуль «Термический анализ»

Модуль «Термический анализ» предназначен для проведения лабораторных работ по изучению фазовых равновесий и построения фазовых диаграмм в двухкомпонентных системах.

Модуль «Термический анализ» используется в комплекте с 11 герметизированными ампулами из нержавеющей стали, содержащими дифениламин и нафталин в различных соотношениях (рис. П.1.9).



**Рис. П.1.9.** Модуль «Термический анализ» с ампулами: 1 – гнезда для ампул измерительного блока, 2 – гнезда для хранения ампул, не задействованных в опыте, 3 – гнезда для ампул нагревательного блока, 4 – кабель связи с контроллером, 5 – сетевой кабель (на задней панели модуля)

Модуль «Термический анализ» имеет три группы гнезд для размещения ампул. Первая группа «НАГРЕВ» (рис. П.1.9, поз. 3) снабжена нагревательным элементом и предназначена для нагревания ампул. Группа имеет четыре гнезда, два из которых снабжены термодатчиками (термодатчики 5-6) для фиксирования температуры в ходе нагревания. Максимальная температура нагрева 130 °С.

Вторая группа «ХРАНЕНИЕ» (рис. П.1.9, поз. 2) расположена посередине, имеет семь гнезд и предназначена для хранения ампул, не задействованных в текущем опыте.

Третья группа «ИЗМЕРЕНИЕ» (рис. П.1.9, поз. 1) – измерительный блок – имеет четыре гнезда, предназначенных для охлаждения предварительно нагретых ампул с фиксированием температуры в каждой ампуле в ходе охлаждения с помощью термодатчиков (термодатчики 1-4). Измерительный блок снабжен вентилятором для обдува ампул воздухом. Охлаждение производится до комнатной температуры. Номер гнезда (датчика) в измерительном блоке соответствует номеру измерительного канала.

Каждая ампула на крышке имеет цифровую маркировку. Номер ампулы, умноженный на 10, соответствует содержанию дифениламина в смеси, выраженному в массовых процентах.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

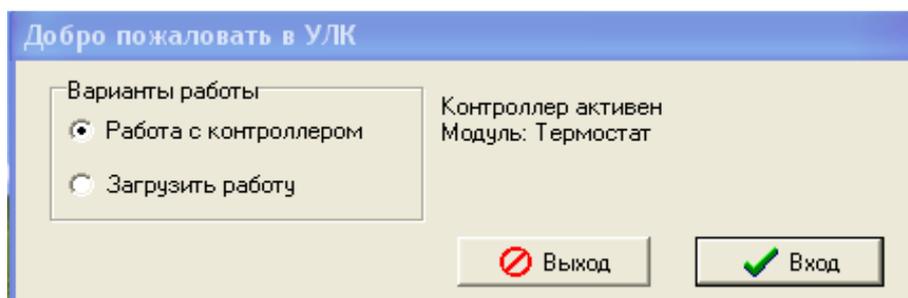
### ПОДГОТОВКА УЛК «ХИМИЯ» К РАБОТЕ

1. Универсальный контроллер при выключенном питании подключите к выключенному персональному компьютеру через СОМ-порт с помощью специального соединительного кабеля (разъем находится на задней панели контроллера).

2. При выключенном питании контроллера подсоедините выбранный модуль к соответствующему разъему контроллера с помощью соединительного кабеля и затем подключите контроллер к сети переменного тока (220 В). При работе с модулями «Термостат» или «Термический анализ» их также необходимо подключить к электрической сети.

3. Включите компьютер. Включите контроллер (тумблер «Сеть» находится на левой панели контроллера). Запустите программу управления УЛК «Химия» – `elsms2.exe` (см. `C:\ULK` или «Рабочий стол»).

4. В появившемся окне инициализации («Добро пожаловать в УЛК») выберите вариант работы с УЛК — «Работа с контроллером». При правильно подсоединенном модуле и контроллере справа должны быть надписи: «Контроллер активен» и ниже название модуля, например «Модуль: Термостат». Затем войдите в программу управления УЛК путем нажатия кнопки «Вход». В режиме «Загрузить работу» можно обрабатывать полученные ранее экспериментальные данные.



## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Стромберг, А.Г. Физическая химия: учебник для вузов / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко; под ред. А. Г. Стромберга. – М.: Высш. шк., 2006. – 526 с.
2. Кругляков, П.М. Физическая и коллоидная химия: учеб. пособие / П.М. Кругляков, Т.Н. Хаскова. – М.: Высш. шк., 2005.— 319 с.
3. Рабухин, А.И. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных соединений: учебник / А.И. Рабухин, В.Г. Савельев. – М.: ИНФРА-М, 2009. – 304 с.
4. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. — СПб.: Иван Федоров, 2003. – 237 с.

Учебное издание

**СЛЕПЦОВА ОЛЬГА ВАЛЕНТИНОВНА  
КРИВНЕВА ГАЛИНА ГЕОРГИЕВНА**

# **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

## **Лабораторный практикум**

*для студентов, обучающихся по направлению 020300  
«Химия, физика и механика материалов»*

Редактор Акритова Е.В.

Подписано в печать 2. 07. 2012 . Формат 60x84 1/16. Уч.-изд. л. 6,0.  
Усл.-печ. л. 6,1. Бумага писчая. Тираж 60 экз. Заказ № \_\_\_\_\_.

---

Отпечатано: отдел оперативной полиграфии издательства  
учебной литературы и учебно-методических пособий Воронежского ГАСУ  
394006 Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84