

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
МОСКОВСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)

М.А. Глаголева, М.Ф. Звончевская, В.И. Петров

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Под редакцией В.В. Сергиевского

*Рекомендовано УМО «Ядерные физика и технологии»
в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений*

Москва 2008

УДК 544(076.5)
ББК 24.5я7
Г52

Глаголева М.А., Звончевская М.Ф., Петров В.И. **Физическая химия: Лабораторный практикум** / Под ред. В.В. Сергиевского. М.: МИФИ, 2008. – 208 с.

Лабораторный практикум предназначен для закрепления теоретических основ курса «Физическая химия и строение молекул» и освоения студентами физико-химических методов исследования.

Практикум включает лабораторные работы по химическому равновесию, химической кинетике, теории растворов, химии поверхностных явлений и количественному химическому анализу. Предусмотрено использование потенциометрического, кондуктометрического, спектрофотометрического и некоторых других методов. Описанию лабораторных работ предшествует теоретическое введение. Приведены вопросы для самоконтроля.

Практикум предназначен для студентов, обучающихся по специализациям «Биофизика» и «Физика техногенных катастроф». Может быть использован аспирантами и начинающими исследователями, работающими в областях прикладной химии.

Пособие подготовлено в рамках Инновационной образовательной программы.

Рецензент канд. хим. наук, доцент О.Г. Скотникова

ISBN 978-5-7262-0956-2

© *Московский инженерно-физический институт
(государственный университет), 2008*

Редактор
Оригинал-макет изготовлен

Е.Е. Шумакова
М.А. Глаголевой

Подписано в печать 29.09.2008. Формат 60×84 1/16.

Уч.-изд. л. 13,0. Печ. л. 13,0. Тираж 120 экз.

Изд. № 3/69. Заказ № .

Московский инженерно-физический институт
(государственный университет)
115409, Москва, Каширское ш., 31.
Типография издательства «ТРОВАНТ»,
г. Троицк Московской области

О г л а в л е н и е

Список основных обозначений		5
Предисловие		7
Введение	Правила работы в химической лаборатории	8
	Техника безопасности при проведении лабораторных работ	8
	Первая помощь при несчастных случаях в лаборатории	10
Глава I.	Химическое равновесие	13
Работа 1.	Определение константы диссоциации слабого электролита потенциометрическим методом	16
Работа 2.	Определение константы диссоциации слабого электролита кондуктометрическим методом	27
Работа 3.	Определение физико-химических характеристик веществ при растворении	37
Работа 4.	Определение константы диссоциации одноцветного индикатора	44
Глава II.	Химическая кинетика	60
Работа 5.	Кинетика реакции омыления сложного эфира	66
Работа 6.	Кинетика разложения мурексида	74
Работа 7.	Кинетика каталитического разложения пероксида водорода	83
Глава III.	Растворы	97
Работа 8.	Определение молярной массы криоскопическим методом	100
Работа 9.	Определение водородного показателя и коэффициентов активности сильной кислоты потенциометрическим методом	110
Работа 10.	Буферные растворы	121
Работа 11.	Определение водородного показателя воды и водных растворов	130

<i>Глава IV.</i>	Поверхностные явления	140
<i>Работа 12.</i>	Построение изотермы адсорбции поверхностно-активных веществ	145
<i>Работа 13.</i>	Адсорбция уксусной кислоты на активированном угле	159
<i>Глава V.</i>	Электрохимические методы в количественном химическом анализе	168
<i>Работа 14.</i>	Потенциометрическое титрование. Реакции нейтрализации	173
<i>Работа 15.</i>	Потенциометрическое титрование. Реакции окисления-восстановления	185
<i>Работа 16.</i>	Кондуктометрическое титрование. Реакции нейтрализации	195
Список литературы		207
Приложение.	Справочные материалы	208
<i>Таблица 1.</i>	Температурная зависимость потенциала хлорсеребряного электрода с насыщенным раствором KCl	208
<i>Таблица 2.</i>	Удельная электропроводность стандартного водного 0,02 М раствора KCl при различных температурах	208
<i>Таблица 3.</i>	Предельная эквивалентная электропроводность некоторых ионов при температурах 291 и 298 К $\lambda_{\infty, 298}$ и температурный коэффициент электропроводности $\alpha = \frac{1}{\lambda_{\infty, 298}} \left(\frac{\partial \lambda}{\partial T} \right)$	208

Список основных обозначений

- A – работа, произведенная системой, предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса;
- a – активность;
- C – молярная концентрация;
- C_m – моляльная концентрация;
- C_n – нормальная концентрация;
- $\bar{C}$ – растворимость труднорастворимого электролита;
- D – оптическая плотность;
- E – электродный потенциал, ЭДС;
- E_a – энергия активации;
- F – энергия Гельмгольца, число Фарадея;
- G – энергия Гиббса;
- g – поверхностная активность;
- H – энтальпия;
- I – ионная сила раствора;
- K – константа равновесия;
- k – константа скорости реакции;
- K_w – ионное произведение воды;
- $K_{кр}$ – криоскопическая постоянная растворителя;
- $K_{эб}$ – эбуллиоскопическая постоянная растворителя;
- L – работа адсорбции поверхностно-активного вещества;
- L_C – работа адсорбции на одну группу (CH_2) углеводородной цепи поверхностно-активного вещества;
- l – длина молекулы, расстояние между электродами, толщина слоя поглощающего вещества;
- M – молярная масса;
- M_f – молярная масса эквивалента;
- m – масса вещества;
- N – мольная доля, число молекул;
- N_A – число Авогадро;
- n – количество вещества, порядок реакции;
- n_C – количество групп (CH_2) в углеводородной цепи;
- p – давление;
- pH – водородный показатель;
- $pH_{1/2}$ – половинный показатель или точка перехода индикатора;

R – универсальная газовая постоянная, электрическое сопротивление;
 S – энтропия, площадь поперечного сечения молекулы, площадь электродов;
 S_a – площадь, занимаемая молекулой ПАВ в поверхностном слое;
 T – температура по шкале Кельвина;
 t – температура по шкале Цельсия;
 U – внутренняя энергия;
 V – объем;
 $\underline{V}$ – разведение;
 z – зарядовое число иона;
 α – степень диссоциации; температурный коэффициент электропроводности, поверхностного натяжения;
 β – буферная емкость;
 Γ – адсорбция;
 γ – коэффициент активности в шкале молярности;
 γ_N – коэффициент активности в шкале мольных долей;
 ε – молярный коэффициент поглощения;
 λ – эквивалентная электропроводность;
 ν – стехиометрический коэффициент;
 π – осмотическое давление;
 ρ – плотность, удельное сопротивление;
 σ – поверхностное натяжение;
 τ – время;
 $\tau_{1/2}$ – период полупревращения;
 u – скорость химической реакции;
 φ – электрический потенциал фазы;
 χ – удельная электропроводность;
 ω – массовая доля, относительное содержание;
 PP – произведение растворимости.
 Верхний индекс «°» у термодинамических функций означает, что вещество находится в стандартном состоянии.
 Индекс «0» у параметра означает начальное состояние или относится к чистому растворителю.

Предисловие

Физико-химические методы находят применение в разнообразных областях, включая экологические исследования, изучение биологических объектов, промышленное производство. Современные методы физико-химического анализа отличаются большим разнообразием как по принципу действия, так и по аппаратному оформлению. Данный практикум дает представление о методах, наиболее широко используемых в научно-исследовательских и прикладных лабораториях. В его рамках могут быть выполнены задания как учебного, так и учебно-исследовательского характера.

Практикум по физической химии закрепляет и продолжает начатое в курсе общей химии обучение безопасным приемам обращения с материалами. Он включает правила техники безопасности и способы устранения негативных последствий, вызванных ошибками при работе с веществами. К их числу относятся не только реактивы, непосредственно используемые при выполнении лабораторных работ, но и вообще те, которыми обычно оснащена химическая лаборатория. Знание этого поможет предотвратить опасные для здоровья ошибки при экспериментальной работе в будущем.

Практикум составлен так, чтобы научить студентов оценивать вклад побочных процессов, обусловленных взаимодействием изучаемого объекта с окружающей средой, а также другими причинами. Он знакомит с приемами, позволяющими грамотно поставить опыт и получить неискаженные сведения о веществе и процессе.

Описания лабораторных работ включают теоретическое введение, достаточное для понимания сущности метода и решаемой практической задачи, методику выполнения работы, схему ее оформления, а также вопросы, позволяющие самостоятельно контролировать качество усвоения материала. Знание теоретических основ, закрепление которых является одним из назначений практикума, обязательно при защите лабораторной работы. Практикум не может быть единственным источником, используемым при подготовке к защите. Предполагается также использование других источников, включенных в список литературы.

Практикум состоит из 5 глав, включающих описание 16 лабораторных работ.

ПРАВИЛА РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

При выполнении лабораторных работ следует применять практические навыки, приобретенные при изучении экспериментальной части курса «Общей химии». Допуск к выполнению лабораторных работ проводится только после инструктажа по технике безопасности. При подготовке, оформлении и защите лабораторных работ придерживайтесь рекомендаций, изложенных в лабораторном практикуме по общей химии для студентов 1-го курса.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

При проведении лабораторных работ *ЗАПРЕЩАЕТСЯ*:

- Принимать пищу в лаборатории, пробовать вещества на вкус.
- Брать вещества руками, закрывать пробирку пальцем при взбалтывании находящейся в ней жидкости.
- Наклоняться над посудой, в которой происходит химическая реакция или выпаривание, во избежание попадания брызг в лицо. Особенно важно предохранять глаза.
- Подносить к лицу открытые емкости с летучими веществами. Нюхать летучие вещества следует с осторожностью, не наклоняясь над сосудом с летучим веществом, а направляя воздух от пробирки к носу рукой.
- Использовать открытое пламя для нагревания легко воспламеняющихся веществ.
- Растирать в ступках смеси твердых веществ-окислителей (KMnO_4 , Na_2O_2 , KClO_3 и др.) и органических веществ, реагирующие со взрывом.

- При работе с неразбавленной хлорной кислотой пользоваться резиновыми перчатками из-за опасности взрыва при соприкосновении резины с этой кислотой.
- Пользоваться неисправным электрооборудованием, касаться руками оголенных проводов, соединительных контактов, если цепь находится под напряжением.

При работе с *РЕАКТИВАМИ* :

- Набор растворов в пипетки производите только с использованием резиновой груши.
- При разбавлении растворов концентрированных кислот и щелочей добавляйте концентрированную кислоту (или щелочь) в воду, а не наоборот.
- Работы с ядовитыми и дурно пахнущими веществами проводите в вытяжном шкафу, наблюдения за процессом – так, чтобы голова находилась вне вытяжного шкафа.
- При удалении воздушного пузыря из носика бюретки изогните резиновую трубку на бюретке так, чтобы носик бюретки был направлен вверх, подставьте под него стакан для слива и откройте зажим на трубке, направляя поднятый вверх носик бюретки в сторону от себя и других лиц, находящихся в лаборатории.
- Не допускайте попадания реактивов на кожу.
- Случайно пролитые или рассыпанные реактивы убирайте немедленно. При уборке больших количеств концентрированных кислот используйте индивидуальные средства защиты. Концентрированную серную кислоту предварительно нейтрализуйте гашеной известью $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
- Рабочее место содержите в чистоте, не загромождайте его посторонними предметами.

При проведении *НАГРЕВАНИЯ*:

- В случае проскока пламени газовой горелки, при котором характерный шум горелки сменяется свистом, немедленно выключите горелку. Включать ее вновь можно только после остывания.

- Во избежание растрескивания не сушите мокрую посуду в пламени горелки. Это следует делать при помощи фильтровальной бумаги.
- Используйте только тонкостенную стеклянную посуду или специальную фарфоровую посуду (тигли, чашки для выпаривания).
- Стаканы и плоскодонные колбы устанавливайте на асбестированную сетку над пламенем.
- Нельзя брать голыми руками нагретую посуду. Следует обернуть посуду полотенцем или использовать тигельные щипцы.

При проведении *ОХЛАЖДЕНИЯ*:

- Нельзя ставить горячие колбы, чашки или тигли на стол. Следует оставлять их для остывания на кольце штатива.
- Нельзя наливать холодный раствор в раскаленную посуду.
- Стеклянную посуду с горячими растворами можно охлаждать в струе холодной воды, но только таким образом, чтобы струя омывала лишь заполненную жидкостью часть.

При работе с *ЭЛЕКТРООБОРУДОВАНИЕМ*:

- Перед включением электроприбора в сеть убедитесь, что напряжение сети соответствует напряжению, на которое рассчитан прибор, прибор заземлен, повреждения проводов отсутствуют.
- В случае появления характерного запаха горящей изоляции и загорания проводов немедленно отключите электроэнергию. Огонь тушите углекислотным огнетушителем.

ПЕРВАЯ ПОМОЩЬ ПРИ НЕСЧАСТНЫХ СЛУЧАЯХ В ЛАБОРАТОРИИ

1. При несчастном случае следует немедленно поставить в известность *ПРЕПОДАВАТЕЛЯ*, в особо серьезных случаях –

- обратиться за *МЕДИЦИНСКОЙ* помощью. Для оказания первой помощи в лаборатории имеется аптечка.
2. В случае *ПОТЕРИ СОЗНАНИЯ* следует обеспечить приток свежего воздуха, освободить пострадавшего шею и грудь, расстегнуть одежду, приподнять его ноги, опрыскивать лицо холодной водой, давать нюхать нашатырный спирт (10 %-ный раствор аммиака).
 3. При возникновении *КРОВОТЕЧЕНИЯ ИЗ НОСА* следует освободить шею, делать холодные примочки на переносицу, к ногам положить грелку.
 4. При ранениях и *ПОРЕЗАХ* стеклом следует удалить из раны остатки стекла, промыть рану 3 %-ным раствором перекиси водорода, смазать края раны раствором йода и забинтовать.
 5. При *ТЕРМИЧЕСКОМ ОЖОГЕ* следует наложить мокрую асептическую повязку из бинта, смоченного 2-3 %-ным раствором перманганата калия (KMnO_4) или 2 %-ным раствором питьевой соды (NaHCO_3). Ни в коем случае нельзя смазывать место ожога вазелином или жирами. При серьезных ожогах до прихода врача рану покрывают лишь сухой стерильной повязкой.
 6. При *ОЖОГАХ КИСЛОТАМИ* следует промокнуть место ожога чистой тканью, промыть его большим количеством воды, а затем 5 %-ным раствором питьевой соды (NaHCO_3). При ожоге плавиковой кислотой следует длительно промывать место ожога, до тех пор, пока побелевшая поверхность ожога не покраснеет, а затем приложить свежеприготовленную суспензию оксида магния (MgO) в глицерине. После этого немедленно обратиться к врачу.
 7. При *ОЖОГЕ ЩЕЛОЧАМИ* место ожога промывают большим количеством воды, а затем нейтрализуют 1-2 %-ным раствором уксусной или лимонной кислоты.
 8. При химическом *ОЖОГЕ ГЛАЗ* следует обильно промыть глаза струей воды, а затем нейтрализующими растворами (при ожоге щелочами – 2 %-ным раствором борной кислоты (H_3BO_3), при ожоге кислотами – 3 %-ным раствором питьевой соды (NaHCO_3)). Можно промывать глаза молоком.

9. При *ОТРАВЛЕНИИ ГАЗАМИ* и парами необходимо вывести пострадавшего на свежий воздух, облегчить дыхание, расстегнув одежду, и обратиться за помощью к врачу. Полезно вдыхать пары некоторых веществ. В случае отравления:

<i>аммиаком</i> –	водяные пары с примесью уксуса,
<i>иодом</i> –	пары нашатырного спирта,
<i>хлором</i> –	водяные пары, пары этилового спирта, спиртового раствора аммиака,

эфиром и хлороформом – пары нашатырного спирта.

10. При *ЖЕЛУДОЧНЫХ ОТРАВЛЕНИЯХ* следует удалить яд из организма, вызывая рвоту путем приема внутрь следующих средств:

- 0,25-0,5 г сульфата меди (CuSO_4) на половину стакана теплой воды;
- несколько стаканов мыльной воды;
- одной чайной ложки горчицы в стакане теплой воды;
- при отравлении кислотами и щелочами вместо рвотного средства применяют промывание желудка.

Для *ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ЯДА* принимают внутрь:

- нейтрализующие средства: при *ОТРАВЛЕНИИ ЩЕЛОЧАМИ* – 1 %-ный раствор уксусной кислоты, *КИСЛОТАМИ* – магнезию (2 столовые ложки жженой магнезии (MgO) на 1 стакан воды);
 - обволакивающие средства: белковая вода (2 яичных белка на 3 стакана воды), молоко, клейстер, мучная болтушка;
 - адсорбирующие средства: активированный уголь с последующим приемом слабительного для удаления угля из организма.
11. При поражении *ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ТОКОМ* следует обеспечить систему или оттолкнуть пострадавшего от источника тока, беря его за сухую одежду, обеспечить ему доступ свежего воздуха и дать вдыхать нашатырный спирт.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

С термодинамической точки зрения равновесие означает, что система находится в состоянии, отвечающем минимуму соответствующего термодинамического потенциала (энергии Гиббса в изобарно-изотермических условиях или энергии Гельмгольца – в изохорно-изотермических). Кинетически равновесие – это состояние системы, при котором скорости прямой и обратной реакций равны. При равновесии состав системы с течением времени при постоянных внешних условиях не меняется. Однако сама по себе неизменность состава не может служить достаточным признаком равновесия. Так, состав может сохранять постоянное значение вследствие крайне низкой скорости протекания процессов в системе.

Чтобы удостовериться, что неизменность состава обусловлена достижением системой равновесия, следует проверить ее на выполнение закона действующих масс (ЗДМ). В соответствии с ЗДМ отношение произведения равновесных активностей продуктов в степенях, равных соответствующим стехиометрическим коэффициентам, к аналогичному отношению для исходных веществ, при постоянной температуре есть величина постоянная, называемая термодинамической константой равновесия. Таким образом, доказательством установления равновесия будет служить постоянство соответствующего отношения активностей, полученного

- 1) при приближении к положению равновесия с двух сторон, т.е. как со стороны исходных веществ, так и со стороны продуктов;
- 2) при изменении начальных концентраций реагирующих веществ.

Для определения константы равновесия не нужно измерять все равновесные концентрации. Если начальные концентрации веществ в системе известны, то текущие (в том числе и равновесные) концентрации всех веществ в системе можно определить по текущей концентрации одного вещества. Так, в соответствии с законом стехиометрии, отношение количеств прореагировавших веществ рав-

но отношению соответствующих стехиометрических коэффициентов, поэтому для реакции



$$\Delta n_A : \Delta n_B : \Delta n_C : \Delta n_D = v_A : v_B : v_C : v_D. \quad (I.2)$$

Для реакций, протекающих в растворах, объем системы в результате реакции практически не изменяется, а значит от соотношения изменений количеств можно перейти к соотношению изменений молярных концентраций, т.е.

$$\Delta C_A : \Delta C_B : \Delta C_C : \Delta C_D = v_A : v_B : v_C : v_D. \quad (I.3)$$

Отсюда концентрация любого компонента (например, i -того) может быть выражена через концентрацию любого другого компонента (j -того):

$$C_i = C_{i0} + \Delta C_i = C_{i0} + \frac{v_i}{v_j} \Delta C_j = C_{i0} + \frac{v_i}{v_j} (C_j - C_{j0}) \quad (I.4)$$

(здесь для исходных веществ величины изменения концентрации ΔC и стехиометрические коэффициенты отрицательны, а для продуктов – положительны).

Как правило, при изучении равновесия концентрации веществ определяют физико-химическими или физическими методами. Использование химических методов, основанных на проведении реакций с определяемым веществом, обычно неприемлемо, поскольку смещает равновесие в системе в сторону образования этого вещества, восполняя тем самым его расход на аналитические реакции. Это означает, что результат анализа не будет соответствовать состоянию системы на момент, предшествующий началу анализа. Тем не менее, если равновесие может быть «заморожено» (например, мгновенным охлаждением или путем разрушения катализатора) так, чтобы скорость соответствующих реакций стала значительно ниже скорости реакций, используемых при анализе, применение химических методов становится возможным.

Смещение равновесия при изменении концентраций реагентов обусловлено изменением соответствующей термодинамической функции. Зависимость ее от состава системы (при $T = \text{const}$) называется уравнением изотермы химической реакции. Для реакций, протекающих в растворах в изобарно-изотермических условиях, оно имеет вид

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \prod C_i^{v_i}, \quad (I.5)$$

где C_i – концентрации молекул слабого электролита или ионов сильного электролита. В частном случае, для равновесия, когда $\Delta G = 0$ и концентрации принимают равновесные значения, соответствующая им величина $\prod C_i^{v_i}$ равна константе равновесия, а уравнение изотермы записывают как

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K. \quad (I.6)$$

Зависимость константы равновесия от температуры описывается уравнениями Вант-Гоффа:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_{p,T}}{RT^2} \quad (\text{уравнение изобары химической реакции}), \quad (I.7)$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_C}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta U_{V,T}}{RT^2} \quad (\text{уравнение изохоры химической реакции}). \quad (I.8)$$

Для небольших диапазонов изменения температуры, когда величины ΔH и ΔU можно считать примерно постоянными, используют уравнения изобары и изохоры в интегральном виде:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const}, \quad (I.9)$$

$$\ln K_C = -\frac{\Delta U}{RT} + \text{const}. \quad (I.10)$$

Давление на величину константы равновесия не влияет. Это вытекает из того, что уравнение изотермы химической реакции для равновесия (I.6), по которому может быть рассчитана константа, не содержит зависящих от давления величин.

Если константа равновесия зависит только от температуры, то само положение равновесия можно сместить, изменяя как температуру, так и другие параметры (давление, концентрации реагентов). В целом влияние всевозможных факторов на положение равновесия описывается принципом Ле Шателье: при внешнем воздействии на систему, находящуюся в равновесии, равновесие смещается в том направлении, при котором внешнее воздействие ослабляется.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ СЛАБОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Цель работы – освоение методики определения водородного показателя потенциометрическим методом и определение константы диссоциации слабых электролитов.

Приборы и оборудование:

pH-метр-милливольтметр pH-150M, стеклянный (ЭСЛ-43-07 или ЭСЛ-63-07) и хлорсеребряный (ЭВЛ1-МЗ.1) электроды или комбинированный (ЭСК-10601 или ЭСК-10301) электрод, мешалка магнитная ПЭ-6110, перемешивающий стержень, штатив для электродов, колбы мерные на 100 мл (10 шт.), бюретки для растворов кислот, основания и солей, промывалка, стаканы химические на 50 мл (3 шт.), пинцет.

Реактивы:

стандартные буферные растворы, имеющие pH 1,68; 4,01; 9,18;
растворы кислот: муравьиной HCOOH (1 М), уксусной CH_3COOH (1 М), бензойной $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (0,02 М), винной $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (0,1 М), лимонной $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (0,1 М), пероксида водорода (0,1 М);

растворы оснований: гидроксида аммония NH_4OH (0,1 М);

растворы солей: формиата натрия HCOONa (1 М), ацетата натрия CH_3COONa (1 М), бензоата натрия $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ (1 М), гидротартрата натрия $\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Na}$ (1 М), дигидроцитрата натрия $\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}$ (1 М), хлорида аммония NH_4Cl (1 М);

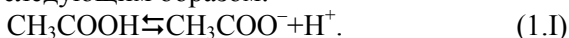
дистиллированная вода.

Внеаудиторная подготовка

1. Изучите следующие темы: слабые электролиты (константа диссоциации, степень диссоциации), ионное произведение воды, водородный показатель, буферные растворы; гальванические элементы; электродные потенциалы и ЭДС гальванических элементов; электроды (водородный, стеклянный, хлорсеребряный).

2. Ознакомьтесь с потенциометрическим методом и с инструкцией по работе с рН-метром.

К слабым электролитам, т.е. к веществам, лишь в незначительной степени диссоциирующим в растворе на ионы, относятся гидроксиды большинства металлов и аммония, органические основания, органические и некоторые неорганические кислоты. В результате диссоциации слабого электролита в растворе устанавливается равновесие, которое, например для случая уксусной кислоты, может быть записано следующим образом:



При низкой концентрации ионов в растворе слабого электролита коэффициенты активности можно считать близкими к 1, откуда

$$K = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \approx \frac{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} C_{\text{H}^+}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}. \quad (1.1)$$

Принимая во внимание, что степень диссоциации незначительна, можно считать, что концентрация недиссоциированных молекул при установлении равновесия близка к исходной концентрации кислоты, откуда $C_{\text{CH}_3\text{COOH}} \approx C_0 \text{CH}_3\text{COOH}$. Что же касается ионов водорода, то они образуются не только при диссоциации кислоты, но и при диссоциации воды, поэтому, в принципе,

$$C_{\text{H}^+} = C_{\text{KH}^+} + C_{\text{BH}^+} \neq C_{\text{KH}^+}, \quad (1.2)$$

а значит $C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \neq C_{\text{H}^+}$. Вместе с тем, поскольку константа диссоциации кислоты значительно выше ионного произведения воды, вкладом слагаемого, обусловленного диссоциацией воды, можно пренебречь. Отсюда при $C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \approx C_{\text{H}^+}$

$$K \approx \frac{C_{\text{H}^+}^2}{C_0 \text{CH}_3\text{COOH}} \quad (1.3)$$

и

$$\text{pH} \approx -\frac{1}{2} \lg K - \frac{1}{2} \lg C_0 \text{CH}_3\text{COOH}. \quad (1.4)$$

Таким образом, измерив рН раствора слабой кислоты известной концентрации, можно определить константу ее диссоциации и наоборот, по известной константе рассчитать рН.

По величине константы можно также рассчитать степень диссоциации слабой кислоты, т.е. отношение числа молекул, подвергшихся диссоциации, к общему числу молекул кислоты

$$\alpha = \frac{N_{\text{дисс. CH}_3\text{COOH}}}{N_0 \text{ CH}_3\text{COOH}} = \frac{n_{\text{дисс. CH}_3\text{COOH}}}{n_0 \text{ CH}_3\text{COOH}} = \frac{\Delta C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{C_0 \text{ CH}_3\text{COOH}}. \quad (1.5)$$

Выразив равновесные концентрации через степень диссоциации и общее содержание кислоты в диссоциированной и недиссоциированной форме, получим:

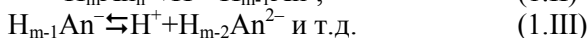
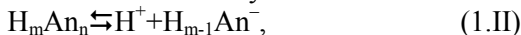
$$K = \frac{(\alpha C_0 \text{ CH}_3\text{COOH})^2}{(1-\alpha)C_0 \text{ CH}_3\text{COOH}} \approx \frac{(\alpha C_0 \text{ CH}_3\text{COOH})^2}{C_0 \text{ CH}_3\text{COOH}}, \quad (1.6)$$

откуда

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C_0 \text{ CH}_3\text{COOH}}} \quad (\text{закон Оствальда}). \quad (1.7)$$

Таким образом, из полученного уравнения следует, что степень диссоциации слабой кислоты с ростом ее концентрации падает. Следует, однако, учитывать, что прямая пропорциональная зависимость между α и $\sqrt{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$ сохраняется только в том случае, когда степень диссоциации значительно меньше единицы. По мере уменьшения концентрации кислоты степень диссоциации растет, а значит для сильно разбавленных растворов пренебрегать величиной α в знаменателе выражения для константы равновесия нельзя, и уравнение (1.7) выполняться перестает. Оно не выполняется и в концентрированных растворах, так как для них замена активностей на концентрации приводит к существенным ошибкам.

В принципе те же соотношения, что для одноосновной кислоты, могут быть получены для растворов слабых многоосновных кислот H_mAn_n , диссоциирующих по нескольким ступеням:



Для них концентрации катионов H^+ и анионов $\text{H}_{m-1}\text{An}^-$ совпадать не будут, поскольку содержание H^+ увеличивается за счет второй и следующих ступеней диссоциации, а содержание $\text{H}_{m-1}\text{An}^-$, наоборот, уменьшается за счет второй ступени. Однако, так как по количеству образующихся ионов первая ступень значительно превосходит последующие, различие между концентрациями H^+ и $\text{H}_{m-1}\text{An}^-$ будет пренебрежимо мало, а, следовательно, величина рН при известной концентрации кислоты будет определяться величиной константы ее диссоциации по первой ступени.

Если раствор слабой кислоты контактирует с воздухом, то в воде обязательно присутствует еще одна слабая кислота – угольная,

образующаяся при поглощении из воздуха кислотного оксида CO_2 . Константа диссоциации угольной кислоты невелика ($K_1=4,45 \cdot 10^{-7}$, $K_2=4,69 \cdot 10^{-11}$) и в большинстве случаев ее влияние на концентрацию ионов водорода в растворе кислоты пренебрежимо мало. Однако для растворов кислот, константа диссоциации которых соизмерима с константой диссоциации угольной кислоты, использование приведенных выше уравнений для расчета pH и степени диссоциации приводит к существенным ошибкам. Так, например, в случае H_2S ($K_1=1,1 \cdot 10^{-7}$, $K_2=1 \cdot 10^{-14}$) для получения корректных результатов следует учитывать вклад диссоциации H_2CO_3 , т.е. решить систему уравнений:

$$\begin{cases} K_1 \text{H}_2\text{S} = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{HS}^-}}{c_{\text{H}_2\text{S}}} \\ K_1 \text{H}_2\text{CO}_3 = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{HCO}_3^-}}{c_{\text{H}_2\text{CO}_3}} \\ c_{\text{H}^+} = c_{\text{HS}^-} + c_{\text{HCO}_3^-} \\ c_{\text{HS}^-} + c_{\text{H}_2\text{S}} = C_{\text{общ кислоты}} \\ c_{\text{HCO}_3^-} + c_{\text{H}_2\text{CO}_3} = C_{\text{общ примеси}} \end{cases}$$

Диссоциацией кислот по другим степеням и диссоциацией воды и в этом случае можно пренебречь.

Если кислота слабее угольной (как, например, H_3BO_3 ($K_1=5,83 \cdot 10^{-10}$, $K_2=1,8 \cdot 10^{-13}$, $K_3=1,6 \cdot 10^{-14}$)), то pH раствора будет определяться, главным образом, диссоциацией угольной кислоты. При потенциометрическом титровании таких кислот щелочью сначала титруется примесь (H_2CO_3) и лишь затем основное вещество.

В том случае, если слабый электролит – основание, например NH_4OH , выражение для константы диссоциации имеет вид

$$K = \frac{a_{\text{NH}_4^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{NH}_4\text{OH}}} \approx \frac{c_{\text{NH}_4^+} c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{NH}_4\text{OH}}} \approx \frac{(c_{\text{OH}^-})^2}{c_{\text{NH}_4\text{OH}}}. \quad (1.8)$$

Отсюда, учитывая, что

$$a_{\text{OH}^-} = \frac{K_w}{a_{\text{H}^+}} \quad (1.9)$$

и

$$\text{pOH} = -\lg a_{\text{OH}^-}, \quad (1.10)$$

можно записать

$$pOH = 14 - pH = -\frac{1}{2} \lg K - \frac{1}{2} C_0 \text{NH}_4\text{OH}, \quad (1.11)$$

т.е., в принципе, и для раствора основания, измерив рН, можно определить константу диссоциации. Однако в случае слабых оснований длительный контакт растворов с воздухом приводит к сильному искажению результатов измерений. Это обусловлено тем, что растворы оснований вступают с находящимся в воздухе кислотным оксидом CO_2 в химическую реакцию, например:



или



В отличие от CO_2 растворимость в воде солей NH_4HCO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ велика, поэтому растворы оснований поглощают значительно большие количества диоксида углерода, чем вода и растворы кислот. В результате этого процесса концентрация основания уменьшается за счет частичного превращения его в соль. В свою очередь раствор, содержащий слабое основание и его соль, обладает буферным действием, и его разбавление слабо влияет на величину рН. Для таких растворов основное количество ионов аммония NH_4^+ образуется не за счет диссоциации NH_4OH , а за счет диссоциации являющейся сильным электролитом соли, и равенства (даже приблизительного) между концентрациями NH_4^+ и OH^- не будет.

Следует отметить, что и в случае слабой кислоты определение константы диссоциации по рН раствора не позволяет получать достаточно точные результаты. Это связано с тем, что даже при небольшой погрешности определения рН ($\pm 0,01$) погрешность определения концентрации ионов водорода, связанной с рН степенной зависимостью, будет велика. Это тем более относится к константе диссоциации, которая при таком способе определения содержит C_{H^+} во второй степени.

Для улучшения качества результатов определения констант потенциометрическим методом целесообразно проводить измерения, используя растворы, в которые помимо кислоты введена ее соль, например, растворы, содержащие одновременно CH_3COOH и CH_3COONa . В этих растворах равновесная концентрация диссоциированной формы (CH_3COO^-) будет практически равна концен-

трации соли, а недиссоциированной формы – концентрации кислоты. Таким образом,

$$K \approx \frac{C_{\text{H}} + C_{\text{соли}}}{C_{\text{кислоты}}} \quad (1.12)$$

и

$$\lg K \approx -\text{pH} + \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{кислоты}}}. \quad (1.13)$$

Выполнение опыта

1. Ознакомьтесь с измерительной установкой, состоящей из рН-метра и штатива, на котором закреплены электроды, погруженные в стакан с дистиллированной водой. Стакан установлен на магнитной мешалке, на дне стакана находится перемешивающий стержень. Изучите инструкцию по работе с рН-метром.
2. Включите прибор в сеть и прогрейте не менее 10 мин, после чего переведите прибор в режим установки температуры и установите на табло прибора то значение, которое соответствует показанию термометра. Запишите температуру.
3. Переведите прибор в режим измерения рН и настройте его по буферному раствору $\text{pH}=4,01$ при помощи ручки «буфер». После регулировки проверьте показания рН-метра по буферному раствору с $\text{pH}=1,68$. При необходимости отрегулируйте прибор, вращая винт крутизны характеристики на боковой панели. При проведении калибровки буферные растворы наливайте в стаканы, на которых указано соответствующее значение рН. **ВНИМАНИЕ!** Использованные буферные растворы не возвращайте в бутылку, а вылейте в раковину.
4. Приготовьте указанные преподавателем растворы слабой кислоты разных концентраций и измерьте их рН. Для этого сделайте следующее:
 - 4.1. Внесите в мерные колбы на 100 мл из бюретки исходный раствор слабой кислоты в соответствии с данными, приведенными в табл. 1.1.
 - 4.2. Добавьте в мерные колбы дистиллированную воду из бюретки до метки, закройте колбу пробкой и перемешайте ее со-

держимое, переворачивая колбу.

- 4.3. Налейте раствор кислоты наименьшей концентрации в стакан на 50 мл, поместите в стакан перемешивающий стержень и установите на рабочую поверхность магнитной мешалки.
- 4.4. Включите мешалку и отрегулируйте скорость перемешивания.
- 4.5. Промойте электроды дистиллированной водой из промывалки, осторожно осушите их фильтровальной бумагой и опустите в раствор кислоты. Измерьте pH раствора.
- 4.6. Вылейте содержимое стакана, ополосните его раствором следующей концентрации, залейте новую порцию этого раствора в стакан и проведите измерение pH. В случае перехода от менее к более концентрированному раствору промывать стакан, электроды и перемешивающий стержень дистиллированной водой не надо.
- 4.7. После завершения всех измерений промойте стакан и перемешивающий стержень водопроводной и дистиллированной водой, а электроды – дистиллированной водой из промывалки.
5. Приготовьте и измерьте pH серии растворов, содержащих ту же кислоту, что в п. 4, и соль, образованную этой кислотой. Приготовление растворов проводите в соответствии с данными табл. 1.2. Проведение опыта аналогично предыдущему.

Оформление опыта

1. Определение константы диссоциации слабой кислоты по результатам измерения pH растворов кислоты разных концентраций.
 - 1.1. Запишите температуру, при которой проводились измерения.
 - 1.2. Напишите уравнение диссоциации слабой кислоты.
 - 1.3. Запишите уравнение закона действующих масс для процесса диссоциации слабой кислоты.
 - 1.4. Рассчитайте концентрации растворов кислоты и внесите их в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Состав и концентрация растворов кислоты

№ п/п	Формула кислоты	Концентрация исходного раствора, моль/л	Объем исходного раствора, мл	Объем колбы, мл	Концентрация полученного раствора, моль/л
1				100	
...				100	

1.5. Внесите результаты измерений pH в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Результаты изучения зависимости pH растворов кислоты от их концентрации

№ п/п	Формула кислоты	Концентрация кислоты C_0 , моль/л	$\lg C_0$	pH _{изм}	C_{H^+} , моль/л	Степень диссоциации, $\alpha = \frac{C_{H^+}}{C_0}$	Константа диссоциации	
							Получ.	По [11]
1								
...								

- 1.6. Рассчитайте значение константы диссоциации слабой кислоты по (1.4) для каждого раствора и укажите, зависит ли она (в пределах погрешности эксперимента) от концентрации кислоты. Определите среднее значение константы.
- 1.7. Постройте график зависимости $pH = f\left(-\frac{\lg C_0}{2}\right)$. По отрезку, отсекаемому полученной прямой на оси ординат и равному $\left(-\frac{\lg K}{2}\right)$, также определите среднее значение константы диссоциации.
- 1.8. Сравните полученные значения константы со справочным значением.
- 1.9. Рассчитайте значение степени диссоциации для каждой концентрации.
- 1.10. Постройте график зависимости степени диссоциации от концентрации слабой кислоты и укажите, как степень диссоциации изменяется с ростом концентрации.
2. Определение константы диссоциации слабой кислоты по результатам измерения pH растворов, содержащих кислоту и ее соль.
- 2.1. Запишите температуру, при которой проводились

измерения.

- 2.2. Напишите уравнения диссоциации слабой кислоты и соли этой кислоты, используя знаки в уравнении соответственно « $\rightleftharpoons$ » и « $\rightarrow$ ».
- 2.3. Запишите уравнение закона действующих масс для процесса диссоциации слабой кислоты.
- 2.4. Рассчитайте концентрации кислоты и соли в растворе и внесите их в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Состав и концентрация растворов,
содержащих кислоту и ее соль

№ п/п	Формула и концентрация исходного раствора, моль/л		Объем, мл			Концентрация в полученном раство- ре, моль/л	
	Кислоты	Соли	Кислоты	Соли	Общий	Кислоты	Соли
1					100		
...							

- 2.5. Внесите результаты измерений pH в табл. 1.4.
- 2.6. Рассчитайте значение константы диссоциации слабой кислоты по (1.13) для каждого раствора и укажите, зависит ли она (в пределах погрешности эксперимента) от концентрации соли. Определите среднее значение константы.

Таблица 1.4

Результаты изучения зависимости pH растворов
от концентрации кислоты и соли в них

№ п/п	Формула		Концентрация, моль/л		pH _{изм}	$\lg \frac{C_{0\kappa}}{C_{0c}}$	Степень диссоциации кислоты, $\alpha = \frac{C_{H^+}}{C_{0\kappa}}$	Константа диссоциа- ции	
	Кисл.	Соли	Кисл. ($C_{0\kappa}$)	Соли (C_{0c})				По- луч.	По []
1									
...									

- 2.7. Постройте график зависимости $pH = f\left(-\lg \frac{C_{0\kappa}}{C_{0c}}\right)$. По отрезку, отсекаемому полученной прямой на оси ординат и равному $(-\lg K)$, также определите среднее значение константы диссоциации.
- 2.8. Сравните полученные значения константы со справочным

значением.

- 2.9. Постройте график зависимости степени диссоциации слабой кислоты от концентрации соли этой кислоты в растворе и укажите, каков характер ее изменения. Сопоставьте влияние концентраций соли и кислоты на степень диссоциации кислоты.
- 2.10. Используя уравнение изотермы химической реакции ($\Delta G^\circ = -RT \ln K$), рассчитайте ΔG° процесса диссоциации слабой кислоты по величине константы ее диссоциации.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В чем состоит потенциометрический метод определения pH? Какие электроды используют для определения концентрации ионов водорода в растворе? Опишите устройство стеклянного электрода.
2. Каков термодинамический критерий химического равновесия?
3. Сформулируйте закон действующих масс для равновесия. Приведите уравнения для термодинамической и концентрационной констант равновесия. При каких условиях термодинамическую константу можно заменять концентрационной?
4. Выведите закон разбавления Оствальда. Для каких диапазонов концентраций сохраняется прямая пропорциональная зависимость между степенью диссоциации α и величиной $(\sqrt{1/C_0})$?
5. Какие факторы способствуют смещению равновесия процесса диссоциации? Объясните их влияние с помощью принципа Ле Шателье.
6. Какие факторы влияют на константу и на степень диссоциации слабого электролита? Изменяется ли степень диссоциации слабого электролита при добавлении солей, содержащих и не содержащих одноименные ионы?
7. Чем будет определяться pH раствора, содержащего сильную и слабую кислоту одновременно?
8. Как влияет на pH раствора слабого электролита длительный контакт его с воздухом? Почему в случае слабого основания это влияние проявляется сильнее?
9. Сравните влияние разбавления на pH растворов слабого элек-

тролита и на pH растворов, содержащих слабый электролит и его соль?

10. Какую из констант диссоциации слабой многоосновной кислоты можно определить по величине pH ее раствора?
11. Как рассчитать стандартное изменение энергии Гиббса (ΔG°) для процесса диссоциации слабого электролита по величине константы диссоциации? Какой (положительной или отрицательной) будет рассчитанная величина? Означает ли положительное значение ΔG° , что процесс диссоциации при заданной температуре принципиально не возможен?
12. Используя величину ΔG° для диссоциации уксусной кислоты, рассчитанную через константу диссоциации, а также справочные величины $\Delta G_{\text{обр}}^\circ$ соответствующих ионов, определите $\Delta G_{\text{обр}}^\circ$ уксусной кислоты. Будет ли совпадать полученное значение со справочной величиной $\Delta G_{\text{обр}}^\circ$ для $\Delta G_{\text{обр}}^\circ$ жидкой уксусной кислоты?

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ СЛАБОГО ЭЛЕКТРОЛИТА КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Цель работы – 1) освоение экспериментального метода определения электропроводности, степени диссоциации и константы диссоциации слабого электролита;
2) изучение зависимости удельной электропроводности, эквивалентной электропроводности и степени диссоциации от концентрации;
3) экспериментальная проверка закона действующих масс применительно к процессу диссоциации слабого электролита в водном растворе.

Приборы и оборудование:

реохордный мост Р577 с ячейкой для измерения электропроводности или кондуктометр «Анион 4100» с датчиком для измерения электропроводности ДКВ-1, штатив для ячейки или для электрода, термостат ТПС, колбы мерные на 50 мл (4 шт.), бюретки для растворов кислот, цилиндр мерный на 25 мл, промывалка, стакан химический на 50 мл для измерения электропроводности.

Реактивы:

растворы кислот – уксусной CH_3COOH (0,1 М), бензойной $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (0,02 М), муравьиной HCOOH (0,1 М), ортофосфорной H_3PO_4 (0,1 М), адипиновой $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ (0,08 М);

растворы оснований – гидроксида аммония NH_4OH (0,1 М);

растворы солей – хлорида калия KCl (0,02М);

дистиллированная вода.

Внеаудиторная подготовка

1. Изучите следующие темы: электролитическая диссоциация растворов электролитов, сильные и слабые электролиты, константа диссоциации и степень диссоциации, удельная и эквивалентная электропроводность.

2. Ознакомьтесь с методом определения электропроводности и с инструкцией работы с мостом или с кондуктометром.

В данной работе для определения концентрационной константы и степени диссоциации слабого электролита используют кондуктометрический метод, т.е. метод определения электропроводности.

Константа диссоциации K_c по закону Оствальда связана со степенью диссоциации α уравнением

$$K_c = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)C} \quad (2.1)$$

или

$$K_c = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}, \quad (2.2)$$

где V — разведение (величина, обратная концентрации). Степень диссоциации связана с эквивалентной электропроводностью раствора (λ) соотношением

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}, \quad (2.3)$$

где λ_∞ — предельная эквивалентная электропроводность, соответствующая бесконечному разбавлению.

Подставляя (2.3) в уравнение (2.1), получим:

$$K = \frac{\lambda^2}{\lambda_\infty(\lambda_\infty - \lambda)} C. \quad (2.4)$$

Эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении по закону Кольрауша равна сумме предельных эквивалентных электропроводностей ионов:

$$\lambda_\infty = \lambda_\infty^+ + \lambda_\infty^-. \quad (2.5)$$

Эквивалентную электропроводность λ при различных концентрациях можно найти, определив удельную электропроводность χ при тех же концентрациях и воспользовавшись соотношением:

$$\lambda = 10^3 \frac{\chi}{C}. \quad (2.6)$$

Множитель 10^3 присутствует в уравнении в том случае, если χ имеет размерность $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а C — моль/л.

Таким образом, для вычисления α по уравнению (2.3) и K_c по уравнению (2.4) необходимо определить удельную электропроводность χ электролита с различными концентрациями.

Удельную электропроводность или определяют непосредственно при помощи кондуктометра, или вычисляют по величине сопротивления R , определяемого при помощи реохордного моста Р577 с использованием стеклянной ячейки с платиновыми электродами. Если бы плоские электроды в измерительной ячейке находились на расстоянии друг от друга точно 1 см и имели бы каждый площадь по 1 см², то электропроводность раствора, заключенного между ними, была бы удельной электропроводностью

$$\chi = \frac{1}{\rho},$$

где ρ – удельное сопротивление. Если же расстояние между электродами равно l , а площадь электродов – S , то измеряемое сопротивление раствора пропорционально удельному сопротивлению

$$R = \frac{l}{S} \rho = h \rho, \quad (2.7)$$

где h — коэффициент пропорциональности, называемый константой ячейки. Для каждой измерительной ячейки h имеет постоянное значение, если электроды прочно фиксированы и объемы наливаемого в ячейку раствора одинаковы.

Константу ячейки определяют с помощью стандартного водного 0,02 М раствора KCl, удельная электропроводность которого известна. Согласно уравнению (2.7),

$$h = R \frac{1}{\rho} = R_{\text{KCl}} \chi_{\text{KCl}}. \quad (2.8)$$

Зная константу ячейки h и измерив сопротивление раствора электролита R , можно определить удельную электропроводность по уравнению:

$$\chi = h \frac{1}{R}. \quad (2.9)$$

При малых концентрациях электролита электропроводность раствора становится сравнимой с электропроводностью воды. При температуре 298 К удельная электропроводность абсолютно чистой воды, рассчитанная теоретически, равна $5,5 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. В обычной дистиллированной воде в результате растворения в ней двуокиси углерода и выщелачивания стекла удельная электропроводность составляет примерно $1 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Поэтому для определения истинной удельной электропроводности электролита надо определить удельную электропроводность воды и вычесть ее значение из электропроводности раствора.

Определив истинные удельные электропроводности электролитов различной концентрации, можно рассчитать по уравнению (2.6) эквивалентную электропроводность λ при тех же концентрациях, по уравнению (2.3) степень диссоциации α , а также по уравнению (2.4) константу диссоциации слабого электролита.

Используя уравнения (2.4) и (2.6), константу диссоциации K_c можно не только рассчитать, но и определить графически. В этом случае удобно воспользоваться линейным уравнением

$$10^3 \chi = a \frac{1}{\lambda} + b, \quad (2.10)$$

полученным после преобразования указанных уравнений, где $a = K_c \lambda_\infty^2$, а $b = -K_c \lambda_\infty$.

Построение графика $\chi = f(\lambda^{-1})$ позволяет определить K_c и предельное значение эквивалентной электропроводности λ_∞ . Отрезок оси абсцисс от начала осей координат до точки пересечения с прямой равен λ_∞^{-1} , а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен $(-K_c \lambda_\infty)$.

Уравнение (2.10) применимо только для очень разбавленных растворов, в которых межионным взаимодействием можно пренебречь и считать коэффициенты активности ионов равными единице. В более концентрированных растворах ($C > 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) K_c зависит от концентрации.

Выполнение работы

1. Ознакомьтесь с измерительной установкой, включающей либо мост Р 577, либо кондуктометр «Анион 4100» (по заданию преподавателя), и с инструкцией по работе с мостом или кондуктометром.
2. Включите прибор в сеть и прогрейте его не менее 10 мин.
3. Ознакомьтесь с устройством термостата и с инструкцией по работе с ним. Установите на контактном термометре температуру примерно 25 °С (или другую, заданную преподавателем температуру). Включите термостат, и когда лампочка нагрева на передней панели термостата погаснет, запишите точную температуру по ртутному термометру.

4. Приготовьте в мерных колбах на 50 мл растворы указанной преподавателем кислоты разных концентраций, пользуясь табл. 2.1. Для этого при помощи бюретки внесите в мерную колбу требуемый объем кислоты, после чего доведите объем раствора дистиллированной водой до метки на горлышке колбы. Рассчитайте концентрацию полученной в результате разбавления кислоты (C), используя значение $C_{исх}$, указанное на бутылки с соответствующей кислотой.
5. Колбы с приготовленными растворами закройте пробками, перемешайте растворы, переворачивая колбы, после чего поместите их в термостат.
6. Измерительную ячейку (или стакан для измерения электропроводности) несколько раз ополосните дистиллированной водой, после чего заполните водой до метки и также поместите в термостат.
7. Для того чтобы растворы в измерительной ячейке (стакане) и в колбах приняли температуру термостатирующей жидкости, измерения следует начинать не ранее чем через 10 мин после помещения их в термостат, предварительно разогретый до заданной температуры.

Таблица 2.1

Составы растворов для изучения зависимости электропроводности от концентрации

№ колбы	1	2	3	4
Объем кислоты V_k , мл	50	25	12,5	6,3
Концентрация кислоты $C = \frac{C_{исх} V_k}{50}$, моль/л				
Разведение, $V = (1/C)$, л/моль				

8. Измерьте сопротивление (или электропроводность) дистиллированной воды, после чего вылейте воду из ячейки (стакана), внесите в нее новую порцию воды (до метки) и после выдержки в термостате проведите повторное измерение сопротивления (электропроводности). Показателем качества отмывания ячейки (стакана) от примесей электролитов является совпаде-

ние предыдущего и последующего результатов измерений в пределах 1-2 %. Если расхождения результатов значительнее, отмывание ячейки следует продолжить.

9. После того, как результаты измерений для воды выйдут на практически постоянный уровень, отмывание можно закончить, записав последний результат.
10. Наливая растворы кислоты до метки, измерьте их сопротивление (электропроводность), двигаясь от менее концентрированного раствора к более концентрированному. В этом случае перед каждым последующим измерением ячейку (или электроды) можно не мыть.
11. Для проверки воспроизводимости измерений повторно проделайте пп.4–10, но в этом случае двигайтесь от более к менее концентрированному раствору, каждый раз перед сменой раствора тщательно промывая ячейку или электрод дистиллированной водой.
12. Проведите аналогичный опыт с раствором NH_4OH ($C_{\text{исх}} = 0,1 \text{ М}$), не проверяя результаты на воспроизводимость. Для приготовления растворов аммиака используйте мерный цилиндр.
13. В случае использования моста Р 577 проведите измерение сопротивления стандартного раствора KCl , необходимое для определения константы ячейки. Для этого тщательно промойте ячейку дистиллированной водой, ополосните ее 0,02 М раствором KCl , заполните ячейку до метки таким же раствором и после 10-минутной выдержки в термостате измерьте сопротивление этого раствора.
14. После завершения измерений измерительную ячейку (стакан) тщательно промойте, заполните ее дистиллированной водой и оставьте в термостате. Термостат и приборы выключите.

Оформление работы

1. Внесите результаты измерений в табл. 2.2.
2. При проведении измерений с помощью моста определите константу измерительной ячейки по уравнению (2.8), используя

измеренное значение сопротивления 0,02 М раствора KCl и справочное значение удельной электропроводности этого раствора при температуре опыта (табл. 2 ПРИЛОЖЕНИЯ). После этого рассчитайте удельную электропроводность растворов кислоты и гидроксида аммония и внесите полученные значения в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Результаты изучения
зависимости электропроводности слабого электролита
от его концентрации

№ п/п	Параметр	№ колбы				Примечание
		1	2	3	4	
1	Температура t , °C					
2	Сопротивление H_2O R , Ом					Заполняется только при измерениях с помощью моста
3	Сопротивление KCl R , Ом					То же
4	Удельная электропроводность 0,02 М раствора KCl, Ом ⁻¹ см ⁻¹ при температуре t (справочные данные, см. ПРИЛОЖЕНИЕ)					То же
5	Константа ячейки $h = R_{KCl}\chi_{KCl}$, см ⁻¹					То же
6	χ_{H_2O} , Ом ⁻¹ см ⁻¹					
Результаты измерений и вычислений для кислоты						
7	Концентрация растворов кислоты C , моль/л					
8	Разведение $\underline{V}=(1/C)$, л/моль					
9	R , Ом					1-я серия измерений
						2-я серия измерений
10	$\chi_{изм}$, Ом ⁻¹ см ⁻¹					1-я серия измерений
						2-я серия измерений
11	$\chi = \chi_{изм} - \chi_{H_2O}$, Ом ⁻¹ см ⁻¹					1-я серия измерений
						2-я серия измерений

Продолжение табл. 2.2

№ п/п	Параметр	№ колбы				Примечание
12	$\lambda = 10^3 \frac{\chi}{C}$, Ом ⁻¹ см ² /моль					1-я серия измерений
						2-я серия измерений
13	λ^{-1} , моль/Ом ⁻¹ см ²					1-я серия измерений
						2-я серия измерений
14	$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^{+} + \lambda_{\infty}^{-}$, Ом ⁻¹ см ² /моль (справочные данные, см. ПРИЛОЖЕНИЕ)					
15	Степень диссоциации, $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$					1-я серия измерений
						2-я серия измерений
16	$K_c = \frac{\lambda^2}{\lambda_{\infty}(\lambda_{\infty} - \lambda)} C$					1-я серия измерений
						2-я серия измерений
17	K_c , среднее значение					
18	K_c , по графику					
19	λ_{∞} , по графику					
Результаты измерений и вычислений для NH ₄ OH						
20	Концентрация растворов NH ₄ OH, C, моль/л					
21	R, Ом					
22	$\chi_{\text{изм}}$, Ом ⁻¹ см ⁻¹					
23	$\chi = \chi_{\text{изм}} - \chi_{\text{H}_2\text{O}}$, Ом ⁻¹ см ⁻¹					
24	$\lambda = 10^3 \frac{\chi}{C}$, Ом ⁻¹ см ² /моль					
25	λ^{-1} , моль/Ом ⁻¹ см ²					

3. Рассчитайте и внесите в табл. 2.2 значения χ , λ , λ^{-1} , α , K_c , используя приведенные в табл. 2.2 уравнения. Для расчета λ_{∞} используйте справочные данные по эквивалентной электро-

проводности соответствующего катиона и аниона при температуре опыта (табл. 3 ПРИЛОЖЕНИЯ).

4. Для кислоты постройте графики зависимостей $\chi=f(C)$, $\lambda=f(L)$, $\alpha=f(C)$ и сделайте вывод о характере изменения соответствующих величин.
5. Для кислоты и для основания постройте графики зависимостей $\chi = f(\lambda^{-1})$. Обратите внимание на то, что соответствующая зависимость будет прямолинейной только для случая кислоты, но не гидроксида аммония, и укажите причину нелинейности характеристики для гидроксида.
6. По отрезкам, отсекаемым прямой $\chi = f(\lambda^{-1})$ на осях ординат и абсцисс, определите значения константы диссоциации и эквивалентной электропроводности при бесконечном разведении. Для расчета используйте уравнение (2.10).
7. Сравните со справочной величиной значение константы, вычисленное по уравнению (2.4) и определенное графически. Укажите, какой метод определения константы является более точным.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Сильные и слабые электролиты. Константа диссоциации, степень диссоциации, коэффициент активности, ионная сила.
2. Разведение. Закон Оствальда. Какие электролиты ему подчиняются?
3. Справедлив ли закон действия разведения Оствальда для равновесного процесса электролитической диссоциации слабого электролита в широком интервале изменения концентрации?
4. Удельная и эквивалентная электропроводность. Какие факторы влияют на эти величины?
5. Эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении. Закон независимого движения ионов в предельно разбавленных растворах (закон Кольрауша).
6. Что такое константа измерительной ячейки? Что она учитывает?

7. Можно ли при измерении электропроводности пользоваться постоянным током?
8. Почему следует наливать раствор в измерительную ячейку до определенной метки?
9. Почему при проведении измерений необходимо термостатирование?
10. Как графически определяют константу диссоциации и эквивалентную электропроводность при бесконечном разведении по результатам измерения электропроводностей растворов разных концентраций? Почему несмотря на небольшую погрешность измерения электропроводности (2 %) определение этим методом K_C и λ_∞ является очень неточным (при ответе сопоставьте используемые для расчета K_C и λ_∞ величины отрезков, отсекаемых по осям координат, и погрешность измерений)?
11. Как влияет на результаты измерения электропроводности загрязнение слабого электролита сильным электролитом? При каких концентрациях раствора слабого электролита это влияние проявляется сильнее?
12. Как отражается на электропроводности длительный контакт раствора с воздухом? Для растворов каких веществ (кислот или оснований) влияние этого фактора сильнее и почему?

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЕЩЕСТВ ПРИ РАСТВОРЕНИИ

Цель работы – определение растворимости ($\tilde{C}$) трудно растворимого электролита, произведения растворимости (ПР), изменения стандартной величины энергии Гиббса (ΔG°) и изменения энтропии (ΔS) для процесса растворения при двух температурах, а также средней величины теплоты растворения (ΔH) для этого температурного интервала.

Приборы и оборудование:

реохордный мост Р577 с ячейкой для измерения электропроводности или кондуктометр «Анион 4100» с датчиком для измерения электропроводности ДКВ-1, штатив для ячейки или для электрода, термостат ТПС, колбы конические на 50 мл (3 шт.) с резиновыми пробками, промывалка, стакан химический на 50 мл для измерения электропроводности.

Реактивы:

насыщенные растворы труднорастворимых электролитов – AgBr, AgCl, Ag₂CrO₄, BaC₂O₄, BaSO₄, PbCl₂, PbI₂, PbSO₄;
раствор хлорида калия KCl (0,02M);
дистиллированная вода.

Внеаудиторная подготовка

1. Изучите следующие темы: электропроводность растворов электролитов; активность, коэффициент активности, ионная сила электролита; произведение растворимости; уравнения изотермы и изобары химической реакции;
2. Ознакомьтесь с кондуктометрическим методом и с инструкцией по работе с мостом или с кондуктометром.

В данной работе для определения вышеперечисленных характеристик используется кондуктометрический метод, т.е. метод оп-

ределения электропроводности раствора, которую либо измеряют непосредственно с помощью кондуктометра, либо вычисляют по величине сопротивления, измеренного с помощью реохордного моста. Определение удельной электропроводности по величине сопротивления с использованием величины константы измерительной ячейки, а также учет вклада электропроводности воды описаны во введении к *р а б о т е 2*.

По величине удельной электропроводности электролита находят его концентрацию (C_n), а в случае насыщенного раствора трудно растворимого электролита – растворимость ($\tilde{C}_n$) электролита. При этом используют известное соотношение

$$\chi = \frac{C_n \lambda}{1000}, \quad (3.1)$$

в котором концентрацию (C_n) можно заменить на растворимость ($\tilde{C}_n$), а эквивалентную электропроводность (λ) – на эквивалентную электропроводность при бесконечном разведении (λ_∞), поскольку насыщенный раствор труднорастворимого электролита можно считать предельно разбавленным, т.е.

$$\tilde{C}_n = 1000 \frac{\chi}{\lambda_\infty}. \quad (3.2)$$

Для вычисления молярной концентрации следует иметь в виду, что при кондуктометрии нормальная концентрация иона C_n равна его молярной концентрации, деленной на зарядовое число, отсюда нормальная концентрация соли равна молярной, деленной на произведение зарядового числа любого иона (катиона или аниона) и количества его в соли. Например, для AgCl $C_n=C$, для PbCl_2 $C_n=2C$, для PbSO_4 $C_n=2C$, для $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ $C_n=6C$.

Эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении равна сумме предельных ионных электропроводностей:

$$\lambda_\infty = \lambda_\infty^+ + \lambda_\infty^-. \quad (3.3)$$

Для расчета предельной эквивалентной электропроводности λ_∞ при стандартной температуре по уравнению (3.3) используют табличные значения предельных электропроводностей ионов (табл. 3 ПРИЛОЖЕНИЯ). Если температура отлична от стандартной, то λ_∞ рассчитывается по эмпирической формуле

$$\lambda_{\infty,T} = \lambda_{\infty,298} [1 + \alpha(T-298)], \quad (3.4)$$

где α – температурный коэффициент электропроводности, значения которого для различных ионов также приведены в табл. 4. Определив растворимость трудно растворимого электролита при заданных температурах ($\tilde{C}$), можно рассчитать произведение растворимости электролита (ПР) при этих температурах по уравнению

$$\text{ПР} = (v_{\pm} \tilde{C})^{\nu}, \quad (3.5)$$

где ν — суммарное число ионов, получающихся при диссоциации одной молекулы электролита; $v_{\pm}$ — средний стехиометрический коэффициент.

Значения среднего стехиометрического коэффициента для электролитов определенного типа определяют как

$$v_{\pm} = (v_+^{\nu_+} v_-^{\nu_-})^{1/\nu}. \quad (3.6)$$

Для молекул электролита, состоящего из катионов и анионов с одинаковой валентностью (например, AgCl , PbSO_4 и т.д.), средний стехиометрический коэффициент равен единице и

$$\text{ПР} = \tilde{C}^2. \quad (3.7)$$

При расчете произведения растворимости по уравнению (3.5) считают, что концентрация ионов в насыщенном растворе трудно растворимого электролита незначительна, а значит силы взаимодействия между ними малы, вследствие чего средний коэффициент активности $\gamma_{\pm}$ близок к единице.

Для расчета изменения стандартной энергии Гиббса ΔG° для процесса растворения трудно растворимого электролита можно использовать уравнение стандартной изотермы, используя в качестве константы равновесия произведение растворимости:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \text{ПР}. \quad (3.8)$$

Теплоту растворения ΔH можно рассчитать на основании значений произведения растворимости при двух температурах, применив уравнение изобары в интегральной форме:

$$\ln \frac{\text{ПР}_{T_1}}{\text{ПР}_{T_2}} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (3.9)$$

И, наконец, согласно уравнению

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (3.10)$$

находят изменение энтропии при растворении:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}. \quad (3.11)$$

Выполнение работы

1. Ознакомьтесь с измерительной установкой, включающей либо мост Р 577, либо кондуктометр «Анион 4100» (по заданию преподавателя), и с инструкциями по работе с соответствующим оборудованием.
2. Получите у преподавателя задание: растворимость каких труднорастворимых электролитов следует определить и при каких температурах T_1 и T_2 .
3. Включите приборы в сеть и прогрейте их не менее 10 мин.
4. Ознакомьтесь с устройством термостата и с инструкцией по работе с ним. Установите на контактном термометре температуру примерно 25°C (или другую, заданную преподавателем температуру T_1). Включите термостат и, когда лампочка нагрева на передней панели термостата погаснет, запишите точную температуру по ртутному термометру.
5. Измерительную ячейку (или стакан для измерения электропроводности) несколько раз ополосните дистиллированной водой, после чего заполните водой до метки и поместите в термостат.
6. Заполните соответствующие колбы водой, 0,02 М раствором KCl (только при измерениях с помощью моста) и раствором трудно растворимого электролита с осадком. Раствор с осадком предварительно взболтайте. Поместите колбы в термостат.
7. Для того чтобы растворы в измерительной ячейке (стакане) и в колбах приняли температуру термостатирующей жидкости, измерения следует начинать не ранее, чем через 10 мин после помещения их в предварительно разогретый до заданной температуры термостат.
8. Измерьте сопротивление (или электропроводность) дистиллированной воды, после чего вылейте воду из ячейки (стакана), внесите в нее из колбы новую порцию воды (до метки) и проведите повторное измерение сопротивления (электропроводности). Показателем качества отмывания ячейки (стакана) от примесей электролитов является совпадение предыдущего и последующего результатов измерений в пределах 1-2 %. Если это не так, отмывание следует продолжить.

9. После того как результаты измерений для воды выйдут на практически постоянный уровень, отмывание можно закончить, записав последний результат.
10. Если для измерения используется мост, то определите константу ячейки h . Для этого ополосните ячейку 0,02 М раствором KCl, а затем заполните ее до метки новой порцией этого раствора и измерьте сопротивление. Константу ячейки вычисляют по уравнению (2.8), используя справочное значение удельной электропроводности χ_{KCl} (табл. 2 ПРИЛОЖЕНИЯ) и измеренное значение сопротивления соответствующего раствора.
11. После определения константы ячейки вновь промойте ячейку дистиллированной водой, контролируя качество отмывания.
12. Ополосните ячейку небольшим количеством насыщенного раствора труднорастворимого электролита, а затем заполните им ячейку до метки так, чтобы в ячейке оказалось небольшое количество осадка, которое могло бы перейти в раствор при последующей его выдержке при другой температуре.
13. Измерьте сопротивление (или электропроводность) насыщенного раствора трудно растворимого электролита при температуре T_1 , после чего, оставив ячейку с раствором в термостате, настройте термостат на температуру T_2 .
14. Периодически встряхивая содержимое ячейки, выдержите ячейку с раствором в термостате. Время выдержки должно быть достаточным для того, чтобы система «раствор - осадок» практически достигла равновесия при новой температуре. Это составляет не менее 15 мин, считая от момента выхода термостата на температуру T_2 .
15. Проведите измерения для насыщенного раствора трудно растворимого электролита при температуре T_2 .
16. Спустя 10 мин измерения для этого раствора повторите. Если результат отличается от предыдущего не более, чем на 1-2 %, система практически достигла равновесия и полученный результат можно использовать для проведения расчетов, если нет, то выдержку раствора в термостате с последующим проведением измерений следует продолжить.
17. Промойте ячейку дистиллированной водой, залейте в нее но-

вую порцию воды и проведите измерения для воды при температуре T_2 (см. пп. 7-9).

Оформление работы

- Внесите результаты измерений и вычислений в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Результаты измерений и расчетов		
Температура, °C	$T_1 =$	$T_2 =$
R_{H_2O} , Ом		
$R_{\text{раствора}}$, Ом		
R_{KCl} , Ом		
χ_{KCl} (справочн.)		
$h = R_{KCl} \chi_{KCl}$		
$\chi_{H_2O} = h/R_{H_2O}$		
$\chi_{\text{раствора}} = 11/R_{\text{раствора}}$		
$\chi = \chi_{\text{раствора}} - \chi_{H_2O}$		
$\lambda_{\infty, T}^+ = \lambda_{\infty, 298}^+[1 + \alpha(T - 298)]$ (справочн.)		
$\lambda_{\infty, T}^- = \lambda_{\infty, 298}^-[1 + \alpha(T - 298)]$ (справочн.)		
$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^+ + \lambda_{\infty}^-$		
$\tilde{C}_n = 10^3 \frac{\chi}{\lambda_{\infty}}$, моль/л (эквивалента)		
$\tilde{C}$, моль/л		
$PR = (\tilde{C} v_{\pm})^v$		
$\Delta H^\circ = R \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{PR_{T_2}}{PR_{T_1}}$, Дж/моль		
$\Delta G^\circ = -RT \ln PR$, Дж/моль		
$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T}$, Дж/моль·К		

- Сравните полученные значения PR со справочными данными и укажите причину расхождений.
- Рассчитайте термодинамические функции ΔH° , ΔS° , ΔG° процесса растворения по соответствующим значениям термоди-

намических функций компонентов равновесной системы, приведенным в справочнике. В чем причина расхождений результатов, полученных из справочных данных и результатов измерений?

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дайте определения понятиям «растворимость» и «произведение растворимости» труднорастворимых электролитов. От каких факторов зависят эти величины?
2. Как связаны молярная и нормальная концентрация солей при кондуктометрии?
3. Что такое удельная и эквивалентная электропроводность? Каковы факторы, влияющие на эти величины?
4. Эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении. Почему эту величину можно использовать при вычислении растворимости труднорастворимой соли? Закон независимого движения ионов в предельно разбавленных растворах (закон Кольрауша).
5. Выведите уравнения изотермы, изобары и изохоры химической реакции.
6. Сформулируйте принцип Ле Шателье. Используя этот принцип объясните, как меняется растворимость с ростом температуры при положительной и отрицательной величине теплоты растворения.
7. Как вычисляют теплоту растворения? Чем определяется знак теплоты растворения для различных химических соединений?
8. Какой знак и почему имеет величина ΔS° для процесса растворения солей?
9. Как влияет на результаты измерений длительный контакт насыщенных растворов труднорастворимых электролитов с воздухом, присутствие легкорастворимых примесей в составе труднорастворимого электролита, а также образование пересыщенного раствора?
10. Что такое константа измерительной ячейки, как ее определяют? От каких параметров она зависит?

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИИИ ОДНОЦВЕТНОГО ИНДИКАТОРА

Цель работы – ознакомление с принципом действия кислотно-основного индикатора, определение константы диссоциации и интервала перехода индикатора, экспериментальная проверка закона действующих масс, освоение спектрофотометрического и потенциометрического методов, получение буферных растворов.

Приборы и оборудование:

фотоэлектроколориметр КФК-2, рН-метр-милливольтметр рН-150М, стеклянный (ЭСЛ-43-07 или ЭСЛ-63-07) и хлорсеребряный (ЭВЛ1-МЗ.1) электроды или комбинированный (ЭСК-10601 или ЭСК-10301) электрод, мешалка магнитная ПЭ-6110 с перемешивающим стержнем, кюветы длиной 1 см (4 шт.), бюретки на 25 мл для раствора Na_2HPO_4 и растворов щелочи (концентрированного и рабочего), бюретки с автоматически устанавливающимся уровнем для раствора NaH_2PO_4 и дистиллированной воды, колбы конические на 200 и 100 мл, колбы конические на 50 мл (18 шт.), цилиндр мерный на 100 мл, пипетки для индикатора на 0,1 мл и 1 мл, стаканы химические на 50 мл (3 шт.), промывалка.

Реактивы:

водные растворы индикаторов (п-нитрофенола (0,1 М), м-нитрофенола, тимолфталейна, фенолфталейна), стандартные буферные растворы с $\text{pH}=4,01$ и $\text{pH}=6,86$ для калибровки рН-метра, растворы NaH_2PO_4 (0,1 М) и Na_2HPO_4 (0,1 М).

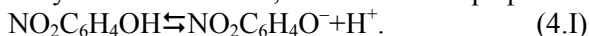
Внеаудиторная подготовка

1. Изучите темы: химическое равновесие (кинетический и термодинамический критерии равновесия, закон действующих масс, смещение химического равновесия и принцип Ле Шателье), электролитическая диссоциация (сильные и слабые электролиты, константа и степень диссоциации, рН, буферные растворы), кислотно-основные индикаторы.

2. Ознакомьтесь со спектрофотометрическим методом и с инструкцией по работе с фотоколориметром.
3. Ознакомьтесь с потенциометрическим методом определения pH и с инструкцией по работе с pH-метром.

Индикаторы, изменяющие свою окраску при определенных значениях pH, называются кислотно-основными. Они являются слабыми органическими кислотами или основаниями, причем одновременно с диссоциацией молекул индикаторов происходит изменение в их структуре. Различные таутомерные формы индикатора имеют различные окраски. В случае, когда окрашена только одна из форм, индикатор называется одноцветным.

Примером одноцветного индикатора, диссоциирующего в водных растворах по типу слабой кислоты, является п-нитрофенол:



Окрашенной (в желтый цвет) формой п-нитрофенола является анион $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$.

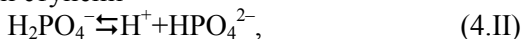
В соответствии с законом действующих масс для равновесных концентраций компонентов смеси можно записать:

$$K = \frac{C_{\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-} \cdot C_{\text{H}^+}}{C_{\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}}} \quad (4.1)$$

Следовательно, для определения константы диссоциации п-нитрофенола необходимо знать равновесные концентрации ионов H^+ и $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$ и недиссоциированного $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$. Концентрацию ионов H^+ можно определить, измерив потенциометрическим методом pH раствора. Для определения концентрации окрашенной формы индикатора используют спектрофотометрический метод. Концентрацию неокрашенной формы определяют как разность между общей концентрацией и концентрацией окрашенной формы. Расчет величины K проводят по результатам измерений для растворов, отличающихся значениями pH и количеством добавленного в раствор индикатора. Эта величина зависит только от температуры водного раствора, но не от его состава.

В данной работе регулирование pH осуществляют путем использования фосфатных буферных растворов, приготовленных из дигидро- и гидрофосфата натрия. Так как дигидро- и гидрофосфат-

ионы присутствуют в уравнении диссоциации ортофосфорной кислоты (H_3PO_4) по второй ступени



применив закон действующих масс к этой ступени, можно записать:

$$K_{\text{д2}} = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{HPO}_4^{2-}}}{c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}. \quad (4.2)$$

Отсюда

$$c_{\text{H}^+} = K_{\text{д2}} \frac{c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}{c_{\text{HPO}_4^{2-}}}. \quad (4.3)$$

Если пренебречь процессами диссоциации и гидролиза дигидро- и гидрофосфат-ионов, то отношение равновесных концентраций этих ионов можно считать примерно равным отношению количеств соответствующих солей, использованных для приготовления буферного раствора. Из этого следует, что, изменяя соотношение объемов исходных растворов, используемых для приготовления буфера, можно обеспечить пропорциональное изменение концентрации ионов H^+ . При смешивании дигидро- и гидрофосфата в равных количествах

$$c_{\text{H}^+} = K_{\text{д2}} = 6,34 \cdot 10^{-8} \quad \text{и} \quad \text{pH} = -\lg 6,34 \cdot 10^{-8} = 7,20.$$

Для уменьшения pH следует увеличивать долю дигидрофосфата, для увеличения – долю гидрофосфата.

В данной работе измерение pH приготовленного раствора проводят уже после добавления к нему индикатора. Общее количество п-нитрофенола, добавленного в буферный раствор, известно, однако неизвестно, какая часть приходится на каждую из его форм. Поскольку одна из этих форм, а именно $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$, окрашена (в желтый цвет), ее концентрацию можно определить по оптической плотности раствора (D), используя для этого предварительно построенную градуировочную кривую, т.е. зависимость оптической плотности от концентрации окрашенной формы. При построении градуировочной кривой необходимо создать такие условия, чтобы практически весь п-нитрофенол перешел в диссоциированную форму, тогда концентрация этой формы будет практически равна заведомо известной общей концентрации п-нитрофенола в растворе.

В соответствии с принципом Ле Шателье усилению диссоциации слабой кислоты, которой является п-нитрофенол, способствует добавление щелочи, следовательно, чем больше щелочи будет добавлено в раствор индикатора, тем интенсивнее будет окраска раствора. Однако если в слабощелочных растворах при увеличении концентрации щелочи интенсивность окраски увеличивается значительно, то в сильнощелочных растворах, в которых практически весь п-нитрофенол находится в диссоциированном виде, влияние концентрации щелочи на интенсивность окраски очень мало. Таким образом, можно считать, что когда зависимость оптической плотности раствора от концентрации щелочи выходит на насыщение, концентрация п-нитрофенола в диссоциированном виде $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$ практически равна общей концентрации п-нитрофенола в растворе. Растворы с таким содержанием щелочи и следует использовать для построения градуировочной кривой.

Градуировочная кривая часто имеет вид прямой, что соответствует закону Ламберта-Бера-Бугера для монохроматического излучения

$$D = \varepsilon Cl, \quad (4.4)$$

где ε – молярный коэффициент поглощения, а l – толщина слоя поглощающего вещества. Однако в ряде случаев проявляется нелинейность градуировочной кривой. Она может быть кажущейся, связанной с полихроматичностью используемого излучения, а может быть обусловлена взаимодействием между поглощающими частицами. В концентрированных растворах, особенно для веществ, склонных к ассоциации, отклонения от закона Ламберта-Бера-Бугера и обусловленная ими нелинейность градуировки наиболее значительны. Использование концентрированных растворов при построении градуировочной кривой нежелательно еще и потому, что для них интенсивность прошедшего через раствор излучения невелика, что отрицательно влияет на точность измерений. Кроме того, в этом случае начинает сказываться рассеяние излучения раствором. Также нежелательно использование растворов крайне низкой концентрации, для которых погрешность измерения интенсивности излучения соизмерима с ее изменением при прохождении через раствор. Учитывая вышеизложенное, при проведении измерений следует использовать растворы, оптическая плотность

которых лежит в диапазоне 0,2–0,7. Этого можно добиться, подбирая соответствующим образом либо концентрации, либо толщины кювет.

Для случаев, когда суммарный вклад перечисленных выше факторов пренебрежимо мал и оптическая плотность прямо пропорциональна концентрации, а погрешности ее определения невелики, можно использовать другую методику определения константы диссоциации. Эта методика основана на том, что для раствора, в котором концентрации диссоциированной и недиссоциированной форм индикатора равны, константа совпадает с концентрацией ионов H^+ . Если использовать для обозначения характеристик раствора с одинаковым содержанием обеих форм индикатора индекс «1/2», то можно записать следующие уравнения:

$$C_{H^+(1/2)} = K \quad (4.5)$$

и

$$pH_{1/2} = -\lg C_{H^+(1/2)} = -\lg K = pK. \quad (4.6)$$

Информацию о величине $pH_{1/2}$ можно получить по графику зависимости оптической плотности раствора от его pH (рис. 4.1) при длине волны, соответствующей максимуму в спектре поглощения окрашенной формы. Этот график имеет вид S-образной кривой, причем в областях pH , далеких от $pH_{1/2}$, когда практически весь индикатор находится в одной форме, оптическая плотность имеет примерно постоянную величину. Если оптическая плотность линейно зависит от концентрации, то величина $pH_{1/2}$ соответствует величине $D_{1/2}$, равной половине от максимального значения оптической плотности. Аналогично можно определить и константу диссоциации двухцветного индикатора, с той лишь разницей, что величине $pH_{1/2}$ будет соответствовать середина отрезка, заключенного между максимальным и минимальным значением оптической плотности.

Величина $pH_{1/2}$ является важной характеристикой индикатора. Она называется половинным показателем или точкой перехода и характеризует то значение pH , при котором индикатор является наиболее чувствительным, т.е. проявляет наибольшее изменение окраски под влиянием изменения pH . Определение величины $pH_{1/2}$

для индикатора, диссоциирующего по типу кислоты, было разобрано выше на примере п-нитрофенола.

Если индикатор диссоциирует по типу основания



то

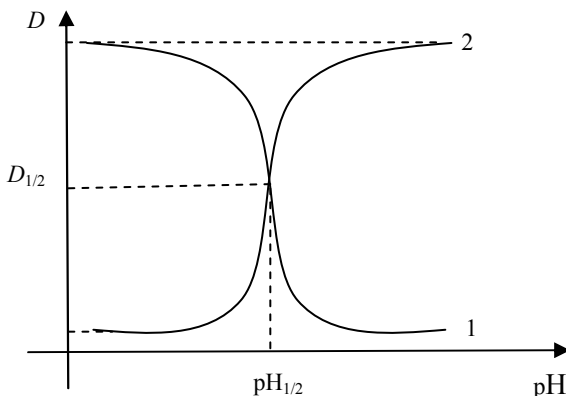


Рис. 4.1. Изменение оптической плотности раствора кислотно-основного индикатора от pH при измерении на длине волны, соответствующей максимуму в спектре поглощения кислотной (1) и основной (2) формы индикатора

$$K_{\text{индикатора (o)}} = \frac{C_{\text{OH}^-} C_{\text{Ind}^+}}{C_{\text{IndOH}}}. \quad (4.7)$$

После умножения числителя и знаменателя на C_{H^+} получим

$$K_{\text{индикатора (o)}} = \frac{C_{\text{H}^+} C_{\text{OH}^-} C_{\text{Ind}^+}}{C_{\text{H}^+} C_{\text{IndOH}}} = \frac{K_{\text{в}} C_{\text{Ind}^+}}{C_{\text{H}^+} C_{\text{IndOH}}} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{Г(o)}}}, \quad (4.8)$$

где $K_{\text{Г(o)}}$ – константа гидролиза индикатора (основания). Отсюда

при $\frac{C_{\text{Ind}^+}}{C_{\text{IndOH}}} = 1$ $C_{\text{OH}^-(1/2)} = K_{\text{индикатора (o)}}$,

а следовательно,

$$C_{\text{H}^+(1/2)} = \frac{K_{\text{в}}}{C_{\text{OH}^-(1/2)}} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{индикатора (o)}}} = K_{\text{Г(o)}} \quad (4.9)$$

и

$$\text{pH}_{1/2} = -\lg K_{\text{Г(o)}}. \quad (4.10)$$

Таким образом, величина $pH_{1/2}$, соответствующая максимальной чувствительности индикатора, для индикатора-кислоты равна $(-lgK_{\text{индикатора (к)}})$, а для индикатора-основания $(-lgK_{\text{Г(о)}})$.

Помимо точки перехода ($pH_{1/2}$) индикатор характеризуется интервалом перехода, т.е. диапазоном изменения pH , в котором изменение окраски индикатора различимо визуально. Человеческий глаз различает изменение окраски при изменении соотношения концентраций окрашенных форм индикатора в интервале 0,1–10. Это соответствует диапазону pH в две единицы, заключенному в пределах

$$pH = pH_{1/2} \pm 1.$$

Следует, однако, иметь в виду, что симметричное расположение интервала перехода по обе стороны от половинного показателя имеет место только тогда, когда окраски обеих форм одинаковы по интенсивности. Если это не так, интервал смещается относительно $pH_{1/2}$ в сторону менее интенсивно окрашенной формы. Еще сильнее смещение проявляется в случае одноцветного индикатора. Наконец, к смещению интервала приводит неодинаковая чувствительность глаза в разных диапазонах спектра. Так, например, глаз более чувствителен к красному цвету, чем к желтому, поэтому у метилового оранжевого область перехода сдвинута в сторону желтой формы. Сведения о точках и интервалах (областях) перехода некоторых индикаторов приведены в табл. 4.1.

Для приближенного колориметрического определения pH смешивают несколько индикаторов с разными интервалами перехода, получая универсальные или смешанные индикаторы. По цвету универсального индикатора в исследуемом растворе определяют примерное значение его pH . Далее подбирают индикатор для точного определения pH так, чтобы полученное примерное значение pH находилось примерно в середине интервала перехода индикатора. Этот индикатор добавляют к новой порции исследуемого раствора и к серии буферных растворов, расчетные значения pH которых лежат в интервале перехода выбранного индикатора. Значение pH исследуемого раствора будет равно расчетному значению pH буферного раствора, имеющего ту же окраску, что и исследуемый раствор.

Таблица 4.1

Точки и интервалы перехода некоторых кислотно-основных индикаторов

Индикатор	pH _{1/2}	Интервал перехода	Окраска формы	
			кислотной	основной
Тимоловый синий	1,5	1,2-2,8	Красная	Желтая
Метиловый оранжевый	1,7	1.3-3.0	То же	То же
Бромфеноловый синий	4,0	3,0-4,6	Желтая	Синяя
Метиловый красный	5,1	4,2-6,3	Красная	Желтая
Бромфеноловый красный	6,2	5,2-6,8	Желтая	Красная
п-Нитрофенол	7,1	5,6-7,6	Бесцветная	Желтая
Феноловый красный	7.9	6.8-8.4	То же	То же
м-Нитрофенол	8,4	6,7-8,4	То же	То же
Тимоловый синий	8,9	8,0-9,0	То же	Синяя
Фенолфталеин	9,4	8,2-10,0	Бесцветная	Красная
Тимолфталеин	9,4	9,4-10,6	То же	То же

Выполнение работы

1. Выбор раствора щелочи для построения градуировочной кривой.

- 1.1. Отметьте температуру в помещении.

- 1.2. Смешайте в конических колбах №№1-6 на 50 мл воду и концентрированный раствор NaOH в соответствии с данными, приведенными в табл. 4.2. Объемы воды и щелочи отмеряйте при помощи бюреток. Рассчитайте относительное содержание щелочи в полученных растворах ω :

$$\omega_{\text{щел}} = \frac{V_{\text{щел}}}{V_{\text{общ}}} 100, \%,$$

где $V_{\text{щел}}$ – объем 33 %-ного раствора NaOH, $V_{\text{общ}}$ – общий объем, равный сумме объемов раствора щелочи и воды.

При периодическом перемешивании дождитесь, пока нагретые при смешивании компоненты растворов остынут, а выделившиеся пузырьки воздуха исчезнут. За это время ознакомьтесь с устройством фотоколориметра и инструкцией по работе с ним.

- 1.3. Включите фотоколориметр, установите переключатель диапазонов длин волн в положение 440 нм, а переключатель чувствительности – в положение 1.

Таблица 4.2

Влияние содержания щелочи на интенсивность окраски индикатора

№ п/п	$V_{\text{щел}}$, мл	$V_{\text{воды}}$, мл	$\omega_{\text{щел}}$, %	$V_{\text{ниф}}$, мл	D
1	0	10		0,1	
2	2,5	7,5		0,1	
3	5	5		0,1	
4	8	2		0,1	
5	9	1		0,1	
6	10	0		0,1	

1.4. Заполните две кюветы (с толщиной слоя $l=1$ см) дистиллированной водой и поместите их в кюветное отделение. Следите за чистотой обращенных к источнику света наружных стенок колб. Берите кювету только за боковые стенки. Проверьте, одинаковы ли значения оптической плотности для обеих кювет. Если значения одинаковы, то вращая ручки «грубо» и «точно», установите стрелку прибора в положение, соответствующее нулевому значению оптической плотности ($D=0$). Если значения оптической плотности различны, установите «нуль» по той кювете, значение оптической плотности в которой меньше. Измерьте и запишите значение оптической плотности, которое при этом будет получено для раствора во второй кювете. В дальнейшем первую кювету (рабочую) следует использовать для исследуемых растворов, а вторую (контрольную) – для проверки стабильности работы прибора при проведении опыта. Если с течением времени показания фотоколориметра для раствора в контрольной кювете изменятся, прибор следует подстроить, выводя ручкой «точно» соответствующую величину на первоначальный уровень.

1.5. Внесите в колбы с растворами щелочи (см. п. 1.2) по 0,1 мл раствора п-нитрофенола, растворы перемешайте, выдержите в течение 3-5 мин, после чего измерьте их оптическую плотность, переходя от менее к более щелочному раствору. В этом случае перед каждым следующим измерением кюветы можно не мыть. В целях ускорения опыта измерения проводите относительно дистиллированной воды, а не относительно раствора щелочи той же концентрации. Искажения, вносимые в этом случае, бу-

дут пренебрежимо малыми. **ВНИМАНИЕ!** Сохраните полученные растворы для дальнейших измерений.

- 1.6. Постройте график зависимости $D=f(\omega_{\text{щел.}})$ и определите по нему, при каком соотношении между объемами воды и концентрированной щелочи оптическая плотность практически выходит на насыщение. Именно такой раствор следует использовать для построения градуировочной кривой. Результат покажите преподавателю.
- 1.7. В большой конической колбе приготовьте 100 мл такого раствора, смешав соответствующее количество воды и концентрированного раствора щелочи. Заполните полученным раствором бюретку для рабочего раствора щелочи.
2. Построение градуировочной кривой.
 - 2.1. Тщательно промойте рабочую кювету сначала водопроводной, а затем дистиллированной водой.
 - 2.2. В новых колбах на 50 мл приготовьте серию растворов для построения градуировочной кривой, смешивая рабочий раствор щелочи и раствор п-нитрофенола в соответствии с данными табл. 4.3.
 - 2.3. Измерьте оптическую плотность полученных растворов, переходя от менее к более концентрированным растворам. В этом случае перед каждым следующим измерением кюветы можно не мыть. Рассчитайте D_0 , вычитая из полученных значений значение оптической плотности раствора, не содержащего п-нитрофенол (нулевого раствора). Вычислите молярную концентрацию п-нитрофенола ($C_{\text{пнф}}$):

$$C_{\text{пнф}} = 0,01 \frac{V_{\text{пнф}}}{V_{\text{пнф}} + 10},$$

где 0,01 – молярная концентрация исходного раствора п-нитрофенола, $V_{\text{пнф}}$ – его объем (мл), 10 – объем рабочего раствора щелочи (мл). Учтите, что в данных условиях практически весь индикатор находится в диссоциированном состоянии, поэтому $C_{\text{пнф}} \approx C_{\text{пнф д.исс.}}$. На основании полученных данных постройте градуировочную кривую $D=f(C_{\text{пнф д.исс.}})$. При наличии на графике сильно выпадающих точек приготовьте соответствующие растворы заново и измерьте их оптическую плотность. Результаты покажите преподавателю.

Таблица 4.3

Данные для построения градуировочной кривой

№ п/п	Объем п-нитрофенола, мл	Объем рабочего раствора щелочи, мл	$C_{\text{пиф. дисс.}}$	D	$D_{\text{отн}} = D - D_0$
1	0	10		$D_0 = \dots$	
2	0,005	10			
3	0,01	10			
4	0,02	10			
5	0,03	10			
6	0,05	10			
7	0,10	10			

- 2.4. Вылейте растворы, использованные для построения градуировочной кривой, тщательно вымойте кюветы и колбы сначала водопроводной водой, потом разбавленным раствором слабой кислоты, указанной преподавателем, и лишь затем снова водопроводной и дистиллированной водой. Использование кислоты необходимо для удаления остатков щелочи, загрязнение которой значительно исказит результаты при последующих измерениях.
3. Определение константы диссоциации индикатора.
- 3.1. Определение константы по закону действующих масс.
- 3.1.1. Включите рН-метр. Прогрейте его в течение 10 мин, во время прогрева прибора ознакомьтесь с инструкцией по работе с ним.
- 3.1.2. Откалибруйте рН-метр по стандартному буферному раствору с $\text{pH}=4,01$.
- 3.1.3. Проверьте правильность показаний рН-метра по стандартному буферному раствору с $\text{pH}=6,86$. В случае, если для этого раствора показания на табло отличаются от значения 6,86, добейтесь появления на табло этого значения, вращая винт регулировки крутизны характеристики.
- 3.1.4. Смешивая в конической колбе на 100 мл растворы п-нитрофенола и компонентов фосфатного буфера (NaH_2PO_4 (0,1 М) и Na_2HPO_4 (0,1 М)) в соотношениях, указанных преподавателем, приготовьте растворы индикатора с различными

концентрациями и различными значениями pH. Рассчитайте общую концентрацию п-нитрофенола в каждом растворе:

$$C_{\text{пнф,общ}} = 0,01 \frac{V_{\text{пнф}}}{V_{\text{общ}}},$$

где $V_{\text{общ}}$ – сумма объемов всех использованных растворов. Внесите полученные значения в табл. 4.4.

Таблица 4.4

Состав и параметры растворов п-нитрофенола

№ п/п	$V_{\text{NaH}_2\text{PO}_4}$, мл	$V_{\text{Na}_2\text{HPO}_4}$, мл	$V_{\text{пнф}}$, мл	D	pH	$C_{\text{пнф,общ}}$, моль/л	$C_{\text{пнф,дисс.}}$, моль/л	α	K
1									
...									

3.1.5. Измерьте оптическую плотность первого из приготовленных растворов относительно дистиллированной воды. Для проведения измерений используйте ту пару кювет, которая не использовалась при построении калибровочной кривой.

3.1.6. Используя калибровочный график, по оптической плотности определите $C_{\text{пнф,дисс.}}$. Рассчитайте степень диссоциации (α):

$$\alpha = \frac{C_{\text{пнф,дисс.}}}{C_{\text{пнф,общ}}}.$$

3.1.7. Определите pH этого раствора. По величине pH рассчитайте концентрацию ионов H^+ :

$$C_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}}.$$

3.1.8. Рассчитайте константу диссоциации п-нитрофенола:

$$K = \frac{C_{\text{H}^+} C_{\text{пнф,дисс.}}}{C_{\text{пнф,недисс.}}} = \frac{C_{\text{H}^+} \alpha}{1 - \alpha}.$$

3.1.9. Прodelайте пп. 3.1.5-3.1.7 для следующих растворов, каждый раз перед проведением измерений тщательно промывая кювету и стакан для измерения pH сначала водопроводной и дистиллированной водой, а затем исследуемым раствором.

3.1.10. Сопоставьте величины константы диссоциации, полученные для разных растворов. В случае, если значения будут отличаться более чем на 30 %, повторите измерения, предва-

рительно показав результаты преподавателю. При проведении опыта уделите внимание обеспечению чистоты используемой посуды. Это особенно относится к кюветам, из углов которых удалить остатки предыдущего раствора сложнее. При необходимости предварительно промойте кюветы раствором слабой кислоты.

3.2. Определение константы по значению половинного показателя.

3.2.1. Для проведения опыта используйте щелочные растворы п-нитрофенола, сохраненные после выбора концентрации рабочего раствора щелочи (см. п. 1), а также кислые растворы, приготовленные в новых конических колбах на 50 мл в соответствии с данными табл. 4.5.

3.2.2. Тщательно промойте стаканы для измерения рН и кюветы сначала водопроводной водой и раствором слабой кислоты, а затем вновь водопроводной и дистиллированной водой.

3.2.3. Измерьте значения оптической плотности и рН растворов, приведенных в табл. 4.5, за исключением оптической плотности щелочных растворов, которая уже была измерена при выполнении п. 1 (см. табл. 4.2). Измерения оптической плотности кислых растворов начните с раствора № 6, а затем двигайтесь в сторону увеличения концентрации кислоты. В этом случае перед каждым следующим измерением кюветы можно не мыть. **ВНИМАНИЕ!** После измерения оптической плотности растворы не выливайте, а используйте для определения рН. Сначала в той же последовательности, не промывая стакан перед каждым измерением, определите рН кислых растворов. Затем, после промывания стакана для измерения рН водопроводной и дистиллированной водой, перейдите к щелочным растворам. Измерения проводите в порядке возрастания концентрации щелочи.

3.2.4. Постройте график зависимости $D=f(\text{pH})$.

3.2.5. Определите середину отрезка значениями оптической плотности, соответствующими насыщению для кислых и щелочных сред. Отметьте, какое значение рН соответствует этой точке ($\text{pH}_{1/2}$).

3.2.6. По величине $pH_{1/2}$ определите примерное значение константы диссоциации индикатора:

$$K \approx 10^{-pH_{1/2}}.$$

Таблица 4.5

Состав кислых и щелочных растворов
для определения константы диссоциации
по половинному показателю

№ п/п	$V_{\text{пнф}}, \text{ мл}$	$V_{\text{NaOH}}, \text{ конц., мл}$	$V_{\text{HCl}}, \text{ конц., мл}$	$V_{\text{воды}}, \text{ мл}$	D	pH	Примечание
1	0,1	10	0	0			
2	0,1	9	0	1			
3	0,1	8	0	2			
4	0,1	5	0	5			
5	0,1	2,5	0	7,5			
6	0,1	0	0	10			Растворы сохранены после опыта по определению концентрации рабочего раствора щелочи
7	0,1	0	2,5	7,5			
8	0,1	0	5	5			
9	0,1	0	8	2			
10	0,1	0	9	1			
11	0,1	0	10	0			

Оформление работы

1. Запишите уравнение диссоциации одноцветного индикатора, укажите температуру опыта.
2. Внесите результаты измерений и расчетов, необходимых для выбора концентрации рабочего раствора щелочи, в табл. 4.2. Постройте график зависимости оптической плотности щелочного раствора п-нитрофенола от относительного содержания щелочи $D=f(\omega_{\text{щел.}})$. Определите состав, при котором оптическая плотность выходит практически на насыщение. Укажите, какие объемы воды и раствора щелочи следует взять для получения 100 мл такого раствора.
3. Внесите результаты измерений и расчетов, необходимые для построения градуировочного графика, в табл. 4.3. Постройте градуировочную кривую $D=f(C_{\text{пнф дисс.}})$.
4. Внесите в табл. 4.4 данные о составах указанных преподавателем растворов для определения константы диссоциации инди-

катора, записав объемы растворов п-нитрофенола, а также ди- гидро- и гидрофосфата. Рассчитайте общую концентрацию п- нитрофенола в этих растворах. Приведите результаты измерения оптической плотности и рН полученных растворов. Внесите в таблицу определенные по градуировочному графику значения концентрации диссоциированной формы индикатора. Рассчитайте значение степени и константы диссоциации индикатора для каждого раствора.

5. Вычислите среднее значение константы и погрешность. Сопоставьте погрешность с величиной, рассчитанной на основании величин погрешностей измерения оптической плотности и рН. Сделайте вывод о том, зависит ли константа диссоциации от концентраций компонентов.
6. По величине константы диссоциации рассчитайте величину половинного показателя (точки перехода индикатора) $pH_{1/2}$ и сравните полученное значение с приведенным в справочнике.
7. Внесите в табл. 4.5 исходные данные, а также результаты измерений, используемых для определения константы диссоциации по величине половинного показателя.
8. Постройте график зависимости оптической плотности растворов с одинаковым общим содержанием индикатора от рН. По графику определите значение $pH_{1/2}$. Сравните полученную величину со справочной. По величине $pH_{1/2}$ рассчитайте величину константы диссоциации. Сравните значения, полученные с полученным в п.5 и п.8. Укажите, какой способ определения константы является более точным.
9. Используя константу диссоциации, по уравнению изотермы химической реакции рассчитайте стандартное изменение энергии Гиббса для процесса диссоциации исследованного индикатора.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Каковы кинетический и термодинамический критерии химического равновесия?

2. В чем состоит закон действующих масс? От каких факторов зависит константа равновесия? Приведите уравнение изотермы химической реакции.
3. Принцип Ле Шателье. Какие факторы влияют на смещение химического равновесия?
4. Какие индикаторы называются кислотно-основными? Что такое одноцветный и двухцветный индикатор? Как получают универсальные индикаторы?
5. Как изменяется степень диссоциации с ростом концентрации исследованного индикатора и с ростом pH? Почему при построении градуировочной кривой для п-нитрофенола используют сильнощелочные растворы? Для индикаторов какого типа калибровочную кривую получают при использовании сильно кислых растворов?
6. Что такое точка перехода и интервал перехода индикатора? В каких случаях интервал перехода расположен симметрично относительно точки перехода?
7. Как связана точка перехода с константой диссоциации индикатора-основания и индикатора-кислоты?
8. Как экспериментально можно определить точку перехода индикатора?
9. От каких факторов зависит оптическая плотность раствора? В каких случаях зависимость оптической плотности от концентрации нелинейна? Какой диапазон изменения оптической плотности и почему обычно используют при спектрофотометрических исследованиях?
10. Какие растворы называются буферными? Как получают буферные растворы? Как рассчитывают значение их pH?
11. В чем состоит колориметрический метод определения pH?

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Химическая кинетика изучает скорость и механизм протекания химических реакций, а также их зависимость от различных факторов.

Скоростью химической реакции называется изменение количества вещества в единицу времени, приходящееся на единицу реакционного пространства, т.е. на единицу объема для гомогенной реакции или на единицу площади для гетерогенной. Различают среднюю и истинную скорости реакции, соответственно для гомогенной реакции:

$$v = \frac{|\Delta C|}{\Delta \tau} \quad \text{и} \quad v = \frac{|dC|}{d\tau}, \quad (\text{II.1, II.2})$$

а также скорость реакции по компоненту (v_i) и скорость реакции в целом (v):

$$v_i = \frac{|dC_i|}{d\tau} \quad \text{и} \quad v = \frac{1}{|v_i|} \frac{|dC_i|}{d\tau}. \quad (\text{II.3, II.4})$$

Отсюда следует, что скорости реакции по разным компонентам относятся так, как относятся соответствующие стехиометрические коэффициенты. В соответствии с определением скорость реакции в различные моменты времени можно определить по тангенсу угла наклона касательной, проведенной к кривой зависимости концентрации компонента от времени. Так же как и при определении констант равновесия, при определении скорости реакции удобно определять концентрации физико-химическими методами, основанными на зависимости физических свойств системы (например, показателя преломления, электропроводности, объема, плотности, температур замерзания и кипения, интенсивности окраски и т.д.) от ее состава. Среди методов физико-химического анализа для кинетических исследований широко применяются спектроскопия, масс-спектрометрия и хроматография.

Скорость реакции зависит от природы и концентрации реагирующих веществ, давления, температуры, наличия катализатора, примесей, степени измельчения, pH среды, формы сосуда, облучения и пр.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов, называемая кинетическим уравнением в дифференциальном виде, определяется законом действующих масс для односторонней реакции, а именно: скорость простой (протекающей в одну стадию) гомогенной реакции при постоянной температуре пропорциональна произведению концентраций исходных веществ в степенях, равных соответствующим стехиометрическим коэффициентам.

Применительно к простым реакциям используют также понятие молекулярности. Молекулярность реакции определяется числом молекул исходных веществ, участвующих в элементарном акте химического превращения. При этом число молекул образующихся веществ не имеет значения. Известны следующие реакции:

- 1) мономолекулярные (например, $A \rightarrow L$ или $A \rightarrow B+Q$);
- 2) бимолекулярные (например, $2A \rightarrow M$, $A+B \rightarrow F$, $A+B \rightarrow N+K$);
- 3) тримолекулярные (например, $2A+B \rightarrow Q$, $A+B+F \rightarrow N+L$). Последние крайне немногочисленны. Молекулярность простых реакций совпадает с их общим порядком.

Большинство реакций относится к сложным, протекающим в несколько стадий. Для них показатели степени в уравнении зависимости скорости от концентрации, называемые частными порядками реакции по компонентам, могут не совпадать со стехиометрическими коэффициентами. По виду реакции в общем случае невозможно определить, является она простой или сложной. Этот вопрос решают после экспериментального определения механизма реакции. Однако по отношению к некоторым реакциям можно сразу сделать вывод, что они сложные по механизму. Так, например, если сумма стехиометрических коэффициентов при исходных веществах превышает 3, то маловероятно, что такая реакция будет простой, так как маловероятно, что одновременно произойдет столкновение четырех и более частиц. Если же сумма стехиометрических коэффициентов не больше трех, то такая реакция может быть как простой, так и сложной. Совпадение частных порядков со стехиометрическими коэффициентами не является доказательством того, что реакция простая. Однако если для реакции хотя бы один из частных порядков не равен коэффициенту, она является сложной.

Уравнение для скорости сложной реакции можно получить, решив систему уравнений для скоростей отдельных стадий. В принципе, это решение может включать даже концентрации продуктов и не обязательно будет иметь вид степенной зависимости. Однако на практике удобно аппроксимировать решение именно такой зависимостью, подбирая для разных концентрационных диапазонов разные значения порядков. Таким образом, для сложной реакции возможно изменение порядка при изменении концентрации и это может не быть следствием изменения механизма реакции.

В общем случае, для реакции



кинетическое уравнение имеет вид

$$v = k C_A^{n_A} C_B^{n_B}, \quad (\text{II.5})$$

где n_A и n_B – частные порядки, их сумма – общий порядок, а k – константа скорости реакции, численно равная скорости при условии, что произведение концентраций всех реагирующих веществ или каждая концентрация в отдельности равны единице.

Существует несколько способов экспериментального определения порядка и константы скорости реакции. К ним относятся способы подстановки, Вант-Гоффа и Оствальда-Нойеса.

Способ подстановки состоит в выборе кинетического уравнения (первого, второго или третьего порядка), записанного в интегральном виде, подстановка экспериментальных данных в которое дает постоянную величину константы скорости. Можно использовать графический вариант способа подстановки. В этом случае зависимость концентрации от времени строят в координатах, являющихся спрямляющими для реакций соответствующих порядков, и определяют, для какого случая экспериментальные данные ложатся на прямую линию. Например, кинетическое уравнение реакции первого порядка в дифференциальном виде записывается так:

$$v = -\frac{dC}{d\tau} = kC. \quad (\text{II.6})$$

В интегральном виде получим:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k\tau. \quad (\text{II.7})$$

Таким образом, в этом случае существует линейная зависимость между $\ln C$ и τ . Если построенный по экспериментальным данным график зависимости $\ln C = f(\tau)$ будет иметь вид прямой, реакция

имеет первый порядок. Если нет, то следует проверить, не является ли порядок вторым или третьим. Для этих случаев при стехиометрическом соотношении исходных веществ кинетические уравнения в дифференциальном и интегральном виде имеют вид соответственно

$$v = -\frac{dC}{d\tau} = kC^2 \quad (\text{II.8})$$

и

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k\tau, \quad (\text{II.9})$$

для реакции второго порядка, а также

$$v = -\frac{dC}{d\tau} = kC^3 \quad (\text{II.10})$$

и

$$\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} = k\tau \quad (\text{II.11})$$

для реакции третьего порядка. Если метод подстановки показал, что порядок реакции не равен 1, 2 или 3, дальнейший перебор значений представляется нецелесообразным и для определения порядка следует использовать способы Вант-Гоффа или Оствальда-Нойеса.

Способ Вант-Гоффа является графическим. Он основан на построении экспериментальных зависимостей в логарифмических координатах $\lg v = f(\lg C)$, в которых график имеет вид прямой с тангенсом угла наклона к оси абсцисс, равным порядку реакции. Предварительно скорость реакции при разных концентрациях определяют по тангенсам углов наклона касательных к кривой $C = f(\tau)$ в соответствующих точках. Так как концентрации продуктов могут влиять на скорость реакции, более корректные данные получают при использовании начальных скоростей. Для этого получают зависимости $C = f(\tau)$ при разных начальных концентрациях реагентов и для каждой зависимости определяют скорость при $\tau=0$ (т.е. начальную скорость).

Способ Оствальда-Нойеса основан на определении зависимости времени, которое требуется для уменьшения концентрации в определенное количество раз, от начальной концентрации. Часто при этом определяют период полупревращения, т.е. время, в течение которого начальная концентрация уменьшается в 2 раза. Для реакции первого порядка период полупревращения не зависит от на-

чальной концентрации. Для реакции n -го порядка период полупревращения связан с начальной концентрацией уравнением

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{(n-1)} \cdot \frac{2^{n-1}-1}{C_0^{n-1}} \quad (\text{II.12})$$

или после логарифмирования

$$\lg \tau_{1/2} = \lg \frac{2^{n-1}-1}{k(n-1)} - (n-1) \lg C_0. \quad (\text{II.13})$$

В координатах $\lg \tau_{1/2} = f(\lg C_0)$ эта зависимость имеет вид прямой, тангенс угла наклона которой к оси абсцисс равен $(1-n)$.

Использование перечисленных методов позволяет определить не только порядок, но и константу скорости реакции k . При использовании метода подстановки она будет равна тангенсу угла наклона полученной прямой, в методе Вант-Гоффа логарифм константы равен отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат, а в методе Оствальда-Нойеса этот же отрезок определяется величинами k и n (см. выше). Константа скорости, в противоположность скорости реакции, не зависит от концентрации реагирующих веществ.

Важным фактором, влияющим на константу скорости, является температура. В соответствии с уравнением Аррениуса

$$k = Ae^{-E_a/RT}, \quad (\text{II.14})$$

где E_a – энергия активации, т.е. тот избыток энергии (по сравнению со средним уровнем), которым должны обладать молекулы, чтобы реакция имела место. Это уравнение применимо как к простым, так и к сложным реакциям, однако для сложных реакций величина E_a называется кажущейся энергией активации и является некоторой функцией энергий активации отдельных стадий. Для реакций между противоположно заряженными ионами и между радикалами энергия активации невелика (в первом случае она определяется энергией активации процесса диффузии), поэтому скорость таких реакций слабо зависит от температуры. Напротив, реакции между валентно-насыщенными молекулами характеризуются большой энергией активации, составляющей сотни кДж/моль, поэтому эти реакции заметно ускоряются при повышении температуры.

Для определения кажущейся энергии активации изучают зависимость константы скорости (или скорости реакции) от температуры. В принципе, энергия активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса зависят от температуры, однако

если исследуемый температурный интервал узок, то соответствующие величины можно считать практически постоянными. В этом случае в координатах $\ln k = f(1/T)$ экспериментальные данные лягут на прямую, тангенс угла наклона которой равен

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{E_a}{R}. \quad (\text{II.15})$$

Энергия активации реакции может быть снижена путем введения в систему катализатора. В этом случае реакция будет протекать по другому механизму, возможно, включающему большее число стадий, но энергия активации каждой стадии и кажущаяся энергия активации каталитического процесса в целом будут ниже соответствующей величины для некаталитической реакции.

Если реакция является обратимой, то введение катализатора одинаково (на одну и ту же величину) понижает энергию активации прямого и обратного процесса. Разность между энергиями активации обратного и прямого процесса равна тепловому эффекту реакции. Если параллельно протекает несколько реакций, то введение катализатора, ускоряющего какую-либо одну реакцию и не влияющего на скорость других, приведет к увеличению выхода продуктов, образующихся по этой реакции.

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ОМЫЛЕНИЯ СЛОЖНОГО ЭФИРА

Цель работы – определение порядка и константы скорости реакции методом подстановки; освоение кондуктометрического метода анализа.

Приборы и оборудование:

реохордный мост Р5066 с ячейкой для измерения электропроводности или кондуктометр «Анион 4100» с датчиком для измерения электропроводности ДКВ-1 и штативом для электрода, стакан химический на 100 мл для измерения электропроводности, термостат ТПС с секундомером, колбы мерные на 50 мл (2 шт.) и на 100 мл (2 шт.), бюретка с автоматически устанавливающимся уровнем для раствора уксусной кислоты, бюретки для растворов щелочей (LiOH, NaOH, KOH), капельница для фенолфталеина, промывалка.

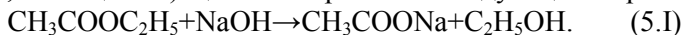
Реактивы:

раствор уксусной кислоты CH_3COOH (0,1 М);
растворы оснований – LiOH(0,1 М), NaOH (0,1 М), KOH (0,1 М);
свежеприготовленный раствор этилацетата (0,1 М);
изоамилацетат;
0,1 % раствор фенолфталеина в 70 % растворе этилового спирта;
дистиллированная вода.

Внеаудиторная подготовка

1. Изучите следующие темы: основные понятия химической кинетики (кинетическая классификация химических реакций, скорость химической реакции, закон действующих масс в кинетике, константа скорости химической реакции), удельная электропроводность растворов электролитов и факторы, влияющие на нее.
2. Ознакомьтесь с методом определения электропроводности и с инструкцией по работе с мостом или с кондуктометром.

Изучаемая в данной работе реакция омыления сложного эфира (например, этилацетата) щелочью протекает следующим образом:

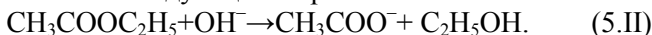


Судя по виду изучаемой в данной работе реакции щелочного гидролиза этилацетата (5.1), не исключено, что она является простой по механизму. Если это так, то ее порядок будет совпадать с молекулярностью, т.е. будет равен двум, а частные порядки по каждому из компонентов составят по единице. Для проверки этого предположения в данной работе используют метод подстановки. Для этого, во-первых, проверяют, будут ли экспериментальные данные, полученные при условии равенства концентраций исходных веществ, ложиться на прямую в координатах $\left(\frac{1}{c}\right) = f(\tau)$, а во-вторых, будет ли иметь постоянное значение величина k , рассчитанная по вытекающему из (II.9) уравнению:

$$k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{c_\tau} - \frac{1}{c_0} \right). \quad (5.1)$$

В данной работе для изучения кинетики реакции омыления сложного эфира используют кондуктометрический метод, т.е. метод определения электропроводности. С этой целью определяют электропроводность реагирующей смеси по сопротивлению R , измеряемому в ходе реакции через определенные промежутки времени. Подробнее кондуктометрический метод описан во введении к **работе 2**.

В приведенной выше реакции гидроксид натрия NaOH и ацетат натрия CH_3COONa относятся к сильным электролитам, а этилацетат $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ и этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ являются неэлектролитами. Таким образом, в ионно-молекулярном виде уравнение реакции можно записать следующим образом:



Так как этилацетат и спирт не являются электролитами, то изменение их концентраций в разбавленных растворах практически не влияет на величину электропроводности. Электропроводность в ходе реакции изменяется вследствие замены ионов OH^- эквивалентным количеством ионов CH_3COO^- . Поскольку подвижность ацетатных ионов $\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^\circ$ значительно меньше подвижности ио-

нов гидроксид-иона $\lambda_{\text{OH}^-}^\circ$, что видно из табл. 3 ПРИЛОЖЕНИЯ, то с течением реакции электропроводность уменьшается, а сопротивление как величина, обратная электропроводности, возрастает. Именно это условие и позволяет применить кондуктометрический метод для изучения кинетики данной реакции¹.

Для раствора, содержащего полностью диссоциировавшие электролиты, электропроводность $\left(\frac{1}{R}\right)$ складывается из электропроводностей отдельных ионов, в частности, для изучаемой системы:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{h} (C_{\text{Na}^+} \lambda_{\text{Na}^+} + C_{\text{OH}^-} \lambda_{\text{OH}^-} + C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}), \quad (5.2)$$

где h – константа измерительной ячейки (экспериментальная величина); C – концентрация; а λ – эквивалентная электропроводность или подвижность каждого вида иона.

В нулевой момент времени ($\tau=0$), т.е. до начала реакции единственным электролитом в исследуемом растворе является NaOH. В этом случае электропроводность равна

$$\frac{1}{R_0} = \frac{1}{h} (C_0 \lambda_{\text{Na}^+} + C_0 \lambda_{\text{OH}^-}). \quad (5.3)$$

Гипотетическая конечная электропроводность раствора $\left(\frac{1}{R_\infty}\right)$, достигаемая при $\tau \rightarrow \infty$, определяется только продуктом реакции – ацетатом натрия CH_3COONa . В ходе реакции количество ионов Na^+ остается постоянным (C_0), ионы CH_3COO^- образуются взамен ионов OH^- в эквивалентном количестве, а значит, когда все ионы OH^- будут заменены, концентрация ионов CH_3COO^- станет равной C_0 . Таким образом, при $\tau \rightarrow \infty$ электропроводность составит

$$\frac{1}{R_\infty} = \frac{1}{h} (C_0 \lambda_{\text{Na}^+} + C_0 \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}). \quad (5.4)$$

В любой промежуточный момент времени в системе присутствуют одновременно ионы Na^+ , OH^- и CH_3COO^- , причем если $C_{\text{OH}^-} = C_\tau$, то $C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = (C_0 - C_\tau)$. Тогда в момент времени τ :

¹ Образующиеся в результате изучаемой реакции (5.1) ионы CH_3COO^- способны гидролизаться с образованием OH^- , что также должно было бы отразиться на изменении электропроводности. Однако в данной работе реакцию до конца не доводят, а значит в системе постоянно присутствует некоторое количество непрореагировавшей щелочи, подавляющей гидролиз ацетат-ионов.

$$\begin{aligned} \frac{1}{R_\tau} &= \frac{1}{h} [C_0 \lambda_{\text{Na}^+} + C_\tau \lambda_{\text{OH}^-} + (C_0 - C_\tau) \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}] = \\ &= \frac{1}{h} (C_0 \lambda_{\text{Na}^+} + C_0 \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + C_\tau \lambda_{\text{OH}^-} - C_\tau \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}). \end{aligned} \quad (5.5)$$

Комбинация (5.3), (5.4) и (5.5) позволяет получить следующее уравнение²:

$$\frac{1}{R_\tau} = \frac{1}{R_\infty} + \frac{C_\tau}{C_0} \left(\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R_\infty} \right). \quad (5.6)$$

Далее, представив уравнение (II.9) в виде

$$k\tau C_0 = \frac{C_0}{C_\tau} - 1, \quad (5.7)$$

и комбинируя его с уравнениями (5.5) и (5.6), получим:

$$k\tau C_0 = \frac{\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R_\infty}}{\frac{1}{R_\tau} - \frac{1}{R_\infty}} - 1 = \frac{R_\infty(R_\tau - R_0)}{R_0(R_\infty - R_\tau)}. \quad (5.8)$$

Зависимость (5.8) можно представить в виде уравнения прямой $\left(\frac{R_\infty(R_\tau - R_0)}{R_0(R_\infty - R_\tau)} \right) = f(\tau)$, проходящей через начало координат (рис. 5.1).

Тогда тангенс угла наклона этой прямой будет равен kC_0 . Отсюда

$$k = \frac{\text{tg} \alpha}{C_0}. \quad (5.9)$$

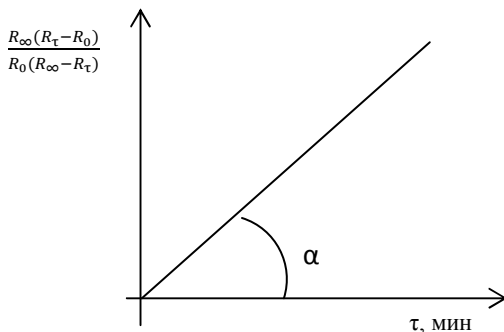


Рис. 5.1. Обработка экспериментальных данных по кинетике щелочного омыления сложного эфира при эквимольном содержании исходных компонентов

² В ходе реакции концентрации отдельных ионов постоянно меняются, что должно повлечь за собой изменение эквивалентных ионных электропроводностей λ_i . Однако при малых концентрациях, которые используют в данной работе, зависимостью λ_i от концентрации можно пренебречь. Именно это допущение позволяет объединить уравнения (5.3), (5.4), (5.5).

Выполнение работы

1. Ознакомьтесь с устройством измерительной установки, состоящей из термостата, ячейки для измерения электропроводности и моста переменного тока (или кондуктометра), а также с инструкциями по работе с соответствующим оборудованием.
2. Заполните бюретку с автоматически устанавливающимся уровнем 0,1 М раствором CH_3COOH .
3. Получите у преподавателя задание, с какими реактивами (эфиром и щелочью) и при какой температуре следует проводить опыт. Раствор эфира выдает преподаватель в мерной колбе №1 на 50 мл.
4. Установите на контактном термометре термостата заданную преподавателем температуру. Включите термостат, когда лампочка нагрева на передней панели термостата погаснет, запишите точную температуру по ртутному термометру.
5. Отмерьте в мерную колбу №2 на 50 мл и в колбу №3 на 100 мл по 10 мл 0,1 М раствора щелочи.
6. Растворы эфира и щелочи, приготовленные в мерных колбах №1, №2 и №3, разбавьте до метки дистиллированной водой и тщательно перемешайте. Мерные колбы №1 и №2 с приготовленными растворами эфира и щелочи поместите в термостат.
7. Измерьте сопротивление R_0 . Для этого из мерной колбы №3 перелейте в измерительную ячейку приготовленный раствор щелочи и, выдержав ячейку со щелочью в термостате 10 мин, измерьте сопротивление.
8. Поскольку из-за большой продолжительности процесса ждать его окончания нецелесообразно, то для определения R_∞ следует получить раствор ацетат натрия титрованием соответствующей щелочи уксусной кислотой CH_3COOH в присутствии фенолфталеина.

Для этого в мерную колбу №4 на 100 мл отмерьте из бюретки 10 мл 0,1 М раствора щелочи, прилейте примерно 20 мл дистиллированной воды, одну каплю фенолфталеина и все тщательно перемешайте. Приготовленный в колбе №4 окрашенный раствор щелочи оттитруйте децинормальным раствором CH_3COOH до исчезновения малиновой окраски (интервал

перехода $\text{pH} = 8,2 \div 10,0$). Титрование проведите с точностью до одной капли. Если раствор перетитрован, это сильно отразится на результатах последующего измерения сопротивления, поэтому перетитрованный раствор следует вылить, колбу №4 тщательно вымыть дистиллированной водой, приготовить в ней новый раствор щелочи и титрование повторить. Точно оттитрованный раствор доведите до метки дистиллированной водой и перемешайте.

9. Измерьте сопротивление R_∞ . Для этого отсоедините контакты от измерительной ячейки, вылейте из нее исследованный ранее раствор щелочи, ополосните ячейку дистиллированной водой, заполните ее раствором CH_3COONa из колбы №4 и, выдержав в термостате 5-10 мин, проведите измерение R_∞ .
10. Измерьте сопротивление R_t исследуемого раствора в ходе реакции. Для этого, отсоединив контакты, тщательно промойте измерительную ячейку дистиллированной водой. Растворы эфира и щелочи из находящихся в термостате мерных колб №1 и №2 одновременно влейте в ячейку, сразу же включите секундомер, поместите ячейку в термостат и, подсоединив контакты, проведите первое измерение R_t . Запишите время от начала реакции, т.е. от момента сливания реагентов. **ВНИМАНИЕ!** Отсчет времени необходимо вести в течение всего опыта от момента начала реакции, поэтому *не следует останавливать секундомер до конца измерений*.
11. Проведите еще шесть последовательных измерений R_t реагирующей смеси. Первые три измерения проводите с интервалом примерно 5 мин, следующие два – 10 мин и последнее – с интервалом не менее 15 мин. Измерения R_t следует проводить быстро, не повторяя их, и точно фиксировать время τ , прошедшее от начала реакции *к моменту окончания текущего измерения*. Именно это время следует вносить в таблицу с экспериментальными данными.
12. После окончания измерений отсоедините контакты от измерительной ячейки, вылейте ее содержимое, ячейку промойте, заполните дистиллированной водой и поставьте в термостат. Термостат и мост переменного тока (или кондуктометр) отключите.

Оформление работы

1. Внесите результаты измерений в табл. 5.1.
2. Рассчитайте и внесите в табл. 5.1 начальную концентрацию щелочи в реакционной смеси:

$$C_0 = \frac{C_{\text{щ,исх}} V_{\text{щ}}}{V_{\text{общ}}}$$

(значение концентрации исходного раствора щелочи $C_{\text{щ, исх}}$ указано на бутылки с реактивом, объем исходного раствора щелочи $V_{\text{щ}}$ составляет 10 мл, общий объем $V_{\text{общ}} = 100$ мл).

Таблица 5.1

Результаты изучения кинетики щелочного омыления сложного эфира

$T, ^\circ\text{C}$	
$C_0(\text{NaOH})$	
$R_0(\text{NaOH})$	
$R_\infty(\text{CH}_3\text{COOH})$	
τ , мин	
R_τ , Ом	
$\frac{R_\infty(R_\tau - R_0)}{R_0(R_\infty - R_\tau)}$	
$\text{tg}\alpha$	
$k = \frac{\text{tg } \alpha}{C_0}$	
$k = \frac{R_\infty(R_\tau - R_0)}{R_0(R_\infty - R_\tau)\tau C_0}$, мин ⁻¹	
$k_{\text{среднее}}$	
$k_{\text{справ.}}$	

3. Вычислите отношение $\left(\frac{R_\infty(R_\tau - R_0)}{R_0(R_\infty - R_\tau)}\right)$ для каждого измеренного сопротивления R_τ .
4. Постройте график зависимости $\left(\frac{R_\infty(R_\tau - R_0)}{R_0(R_\infty - R_\tau)}\right) = f(\tau)$ и определите графически константу скорости реакции (см. уравнение (5.9)). При построении графика масштаб подберите так, чтобы угол наклона прямой находился в пределах $30 - 60^\circ$ (см. рис. 5.1).
5. Используя уравнение (5.8), вычислите величину константы скорости k для каждой экспериментальной точки и ее среднее значение.

6. Результаты графического (п. 3) и аналитического (п. 4) определения константы скорости сравните со значением этой величины, приведенным в справочнике.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дайте определение понятиям «простая» и «сложная химическая реакция». Что называется порядком (частным и общим) реакции? Какие значения может принимать порядок для простых и сложных реакций? Можно ли по уравнению химической реакции определить, является она простой или сложной?
2. Что такое молекулярность и какие значения она принимает?
3. От каких факторов зависит удельная электропроводность?
4. Какие из веществ, участвующих в реакции омыления сложного эфира, относятся к сильным электролитам? Как и почему изменяется электропроводность в ходе реакции? Выведите уравнение, связывающее электропроводность и состав системы.
5. Как при измерении электропроводности моделируют состояние системы в начальный момент и на бесконечности?
6. Покажите, что если данная реакция является бимолекулярной, то при эквимольном соотношении концентраций исходных веществ зависимость $\frac{R_{\infty}(R_{\tau}-R_0)}{R_0(R_{\infty}-R_{\tau})} = f(\tau)$ линейна.
7. Как связаны между собой текущие концентрации исходных веществ и продуктов в общем случае?
8. Приведите кинетические уравнения бимолекулярной реакции в интегральном виде для случаев, когда концентрации исходных веществ равны и не равны между собой. Какие координаты будут спрямляющими для соответствующих зависимостей концентрации от времени?
9. Как отражается на результатах кондуктометрических измерений протекание побочного процесса гидролиза продукта реакции (ацетата натрия)? Как влияет температура на вклад побочного процесса? Какие вещества подавляют гидролиз ацетата? В какой период реакции (начальный или завершающий) вклад побочного процесса наиболее существен?

КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ МУРЕКСИДА

Цель работы – изучение скорости разложения мурексид в кислой среде при различных температурах (определение частных порядков и константы скорости реакции), освоение спектрофотометрического метода.

Приборы и оборудование:

фотоэлектроколориметр КФК-2, кюветы длиной 1 см (2 шт.), секундомер, микробюретки (3 шт.), колба коническая на 100 мл, колба коническая на 50 мл, цилиндр мерный на 100 мл, промывалка, стакан химический на 250 мл.

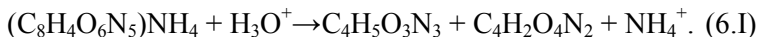
Реактивы:

водный раствор мурексид с оптической плотностью $D=0.8-1.0$ (при $\lambda=540$ нм (светофильтр – зеленый), длина кюветы – 1 см), раствор HCl (0,1 М).

Внеаудиторная подготовка

1. Изучите темы: основные понятия химической кинетики, кинетические уравнения в дифференциальном и интегральном виде, способы определения общих и частных порядков, константа скорости реакции.
2. Ознакомьтесь со спектрофотометрическим методом и инструкцией по работе с фотоколориметром.

В кислой среде мурексид (аммонийная соль пурпуровой кислоты) разлагается с образованием урамила, аллоксана и ионов аммония:



Скорость этой реакции зависит от концентрации мурексид, и ионов водорода:

$$v = k C_{\text{мур}}^{n_{\text{мур}}} C_{\text{H}^+}^{n_{\text{H}^+}}, \quad (6.1)$$

где n – частные порядки реакции по соответствующим компонентам. Однако если начальная концентрация ионов водорода значительно выше начальной концентрации мурексида, то ее изменение в ходе реакции на скорость практически не влияет. Так, в соответствии с законом стехиометрии, изменение концентраций мурексида и ионов водорода в результате реакции одинаково. Однако изменение концентрации (ΔC) не может быть больше начальной концентрации любого из реагентов. Отсюда при $C_{\text{мур}}^0 \ll C_{\text{H}^+}^0$ справедливо соотношение:

$$\Delta C_{\text{H}^+} = \Delta C_{\text{мур}} < C_{\text{мур}}^0 \ll C_{\text{H}^+}^0.$$

Таким образом, в этом случае

$$C_{\text{H}^+} = C_{\text{H}^+}^0 - \Delta C_{\text{H}^+} \approx C_{\text{H}^+}^0 = \text{const},$$

а значит в кинетическом уравнении концентрацию ионов водорода, как величину постоянную, можно объединить с константой скорости реакции:

$$v = k C_{\text{мур}}^{n_{\text{мур}}} = k' C_{\text{мур}}^{n_{\text{мур}}}, \quad (6.2)$$

где

$$k' = k C_{\text{H}^+}^{n_{\text{H}^+}} \approx k (C_{\text{H}^+}^0)^{n_{\text{H}^+}}. \quad (6.3)$$

Здесь константу k' можно назвать условной константой скорости, а общий порядок – псевдопорядком, равным частному порядку реакции по мурексиду.

Реакция разложения мурексида является сложной, и, в принципе, ее кинетическое уравнение может аппроксимироваться степенной зависимостью, показатели степени которой для разных концентрационных диапазонов различны. При обработке экспериментальных данных сначала можно использовать метод подстановки, а именно: предположив, что порядок по мурексиду равен единице, использовать интегральный вид кинетического уравнения первого порядка:

$$\ln \frac{C_{\text{мур}}^0}{C_{\text{мур}}} = k' \tau. \quad (6.4)$$

Если окажется, что предположение неверно, то порядок и константу следует определять по методу Вант-Гоффа, используя логарифмическую форму кинетического уравнения в дифференциальном виде:

$$\lg v = \lg k' + n_{\text{мур}} \lg C_{\text{мур}}. \quad (6.5)$$

В этом случае необходимо определять скорости реакции в различные моменты времени (по тангенсу угла наклона касательной к кривой $C_{\text{мур}} = f(\tau)$) и соответствующие им текущие концентрации мурексида.

Для определения порядка реакции по ионам водорода проводят аналогичные измерения для серии опытов, отличающихся начальными концентрациями кислоты в реакционной смеси. При этом для всех опытов условие $C_{\text{мур}}^0 \ll C_{\text{H}^+}^0$ нарушаться не должно. В результате проведения серии опытов будет получено несколько значений k' . После логарифмирования уравнения (6.3) для k' получим:

$$\lg k' = \lg k + n_{\text{H}^+} (\lg C_{\text{H}^+}^0). \quad (6.6)$$

Таким образом, порядок реакции по ионам водорода n_{H^+} можно определить по тангенсу угла наклона прямой $\lg k' = f(\lg C_{\text{H}^+}^0)$ к оси абсцисс. Отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат, будет равен $\lg k$.

В случае если имеются результаты опытов только для двух начальных концентраций ионов водорода, порядок по H^+ определяют аналитически. Так, из приведенного выше уравнения (6.6) в логарифмической форме следует, что

$$n_{\text{H}^+} = \frac{\lg(k'_2/k'_1)}{\lg(C_{\text{H}^+}^0{}_2/C_{\text{H}^+}^0{}_1)}. \quad (6.7)$$

В свою очередь,

$$k = \frac{k'}{C_{\text{H}^+}^0{}^{n_{\text{H}^+}}}. \quad (6.8)$$

Для определения концентрации мурексида можно использовать спектрофотометрический метод, поскольку мурексид, в отличие от продуктов реакции, окрашен.

Выполнение работы

1. Построение градуировочной кривой.
 - 1.1. Отметьте температуру в помещении.
 - 1.2. Ознакомьтесь с устройством фотоколориметра и с инструк-

цией по работе с ним.

- 1.3. Включите фотоколориметр, установите переключатель светофильтров в положение 540 нм, переключатель чувствительности – в положение 1.
- 1.4. Заполните две кюветы (с толщиной слоя $l=1$ см) дистиллированной водой и поместите их в кюветное отделение. Следите за чистотой обращенных к источнику света наружных стенок колб. Берите кювету только за боковые стенки. Проверьте, одинаковы ли значения оптической плотности для обеих кювет. Если значения одинаковы, то вращая ручки «грубо» и «точно», установите стрелку прибора в положение, соответствующее $D=0$. В дальнейшем одну из кювет используйте для проведения измерений, а вторую – как контрольную (эта кювета с дистиллированной водой в течение всего опыта должна оставаться в кюветном отделении). Если значения оптической плотности для двух кювет различны, то установите нуль по той кювете, для которой оптическая плотность меньше. В этой кювете следует проводить все последующие измерения. Значение, которое после установки нуля имеет раствор в другой кювете (контрольной), нужно записать и использовать для проверки стабильности работы прибора в процессе опыта. Если с течением времени показания фотоколориметра для раствора в контрольной кювете изменяться, прибор следует подстроить, выводя ручкой «точно» соответствующую величину на первоначальный уровень.
- 1.5. Смешайте в конической колбе на 50 мл раствор мурексиды и воду в соответствии с п.1 табл. 6.1.

Таблица 6.1

Состав растворов для построения калибровочной кривой

№ п/п	Объем раствора мурексиды $V_{\text{мур}}, \text{мл}$	Объем воды $V_{\text{в}}, \text{мл}$	$\omega = \frac{V_{\text{мур}}}{V_{\text{мур}} + V_{\text{в}}}$	D
1	1,0	9,0	0,1	
2	2,5	7,5	0,25	
3	5,0	5,0	0,50	
4	7,5	2,5	0,75	
5	10,0	0	1,00	

- 1.6. Измерьте оптическую плотность полученного раствора относительно дистиллированной воды.

- 1.7. Вылейте использованный раствор и в той же колбе последовательно приготовьте растворы мурексиды с другими концентрациями, приведенными в табл. 6.1, измеряя каждый раз их оптические плотности (D). При переходе от менее к более концентрированному раствору колбу и кювету мыть не нужно.
- 1.8. Постройте градуировочную кривую $D = f(\omega)$.
2. Приготовление рабочего раствора мурексиды.
 - 2.1. По калибровочной кривой определите концентрацию мурексиды, соответствующую оптической плотности 0,65 ($\omega_{D=0,65}$). Концентрация рабочего раствора мурексиды должна быть в 2 раза больше $\omega_{D=0,65}$. Вычислите, сколько воды и мурексиды нужно смешать для получения 100 мл рабочего раствора, используя соотношение

$$2\omega_{D=0,65} = \frac{V_{\text{мур}}}{V_{\text{мур}} + V_{\text{в}}} = \frac{V_{\text{мур}}}{100}. \quad (6.9)$$
 - 2.2. Приготовьте 100 мл такого раствора и залейте его в предварительно промытую дистиллированной водой микробюретку для мурексиды. Для дальнейших опытов используйте именно этот (рабочий) раствор. Если определенное по градуировочному графику значение $\omega_{D=0,65} \geq 0,5$, то используйте в качестве рабочего раствора исходный, не разбавляя его.
 - 2.3. Вымойте колбу и кювету.
3. Определение порядка реакции по мурексиду.
 - 3.1. Получите у преподавателя задание, какие именно составы из приведенных в табл. 6.2 следует использовать для изучения кинетики разложения мурексиды. Рассчитайте концентрацию H^+ для каждого состава.
 - 3.2. Приготовьте в конической колбе на 50 мл первую из указанных преподавателем реакционную смесь мурексиды, воды и соляной кислоты, добавляя раствор соляной кислоты в колбу последним (опыт 1). Сразу же перелейте смесь в кювету, измерьте первое значение оптической плотности и в этот момент включите секундомер. Измеряйте оптическую плотность через промежутки времени, примерно соответствующие изменению D на 0,05 до тех пор, пока она не снизится до 0,1÷0,05. Результаты измерений вносите в табл. 6.3.
 - 3.3. Вымойте колбу и кювету и проделайте то же самое с дру-

гими реакционными смесями, указанными преподавателем.

Таблица 6.2

Составы реакционных смесей для изучения кинетики разложения мурексида

№ п/п	Объем рабочего раствора мурексида $V_{\text{мур}}$, мл	Объем воды $V_{\text{в}}$, мл	Объем 0,1 М раствора HCl V_{HCl} , мл	Общий объем $V_{\text{общ}}$, мл	$C_{\text{H}^+}^0 = \frac{0,1V_{\text{HCl}}}{V_{\text{общ}}}$, моль/л
1	5,00	4,75	0,25	10	
2	5,00	4,50	0,50	10	
3	5,00	4,25	0,75	10	
4	5,00	4,00	1,00	10	
5	5,00	3,75	1,25	10	
6	5,00	3,50	1,50	10	

Таблица 6.3

Изменение оптической плотности и концентрации раствора в ходе реакции

№ опыта	$C_{\text{H}^+}^0$, моль/л	τ	D	ω	$\lg(\omega_0/\omega)$	ν , мин ⁻¹	$\lg \nu$	$\lg \omega$
						Заполняется, если порядок не равен единице		
1		0						
		...						
2		0						
		...						
...		0						
		...						

Оформление работы

1. Запишите уравнение реакции разложения мурексида, укажите температуру опыта.
2. Внесите результаты измерений и расчетов, необходимых для построения градуировочной кривой, в табл. 6.1.
3. По данным, приведенным в табл. 6.1, постройте калибровочную кривую $D = f(\omega)$.
4. Внесите данные, необходимые для приготовления рабочего раствора, в табл. 6.4.

Таблица 6.4

Приготовление рабочего раствора мурексиды

Концентрация раствора мурексиды с оптической плотностью $D=0,65$, $\omega_{D=0,65}$	Расчетные объемы компонентов для приготовления 100 мл рабочего раствора	
	Объем исходного раствора мурексиды, мл	Объем воды, мл

- Заполните строки в табл. 6.2, соответствующие заданным преподавателем составам реакционных смесей, рассчитайте концентрацию ионов водорода для каждого опыта.
- Для каждого опыта внесите результаты измерения оптической плотности в зависимости от времени в табл. 6.3. Используя градуировочную кривую, определите текущую концентрацию мурексиды по измеренным значениям оптической плотности.
- Рассчитайте величину $(\lg \omega_0/\omega)$ для различных моментов времени и постройте графики $\lg(\omega_0/\omega)=f(\tau)$ для всех проведенных опытов, принимая за величину ω_0 ту концентрацию, которая соответствовала оптической плотности реакционной смеси в момент включения секундомера. Если полученные зависимости выражаются прямыми, то реакция имеет 1-ый порядок по мурексиду. По тангенсу угла наклона полученных прямых определите условную (при условии, что $C_{H^+}^0 = \text{const}$) константу скорости реакции для каждого опыта:

$$k' = 2,3 \lg \alpha. \quad (6.9)$$

- В случае, если порядок окажется не равным единице, для определения порядка и константы используйте метод Вант-Гоффа. Для этого в нескольких точках проведите касательную к кривой $\omega=f(\tau)$. По тангенсу угла наклона касательных к оси абсцисс определите скорости реакции (v) при концентрациях мурексиды (ω), соответствующих различным моментам времени (τ). Значение скорости внесите в табл. 6.3. Рассчитайте величины $\lg v$ и $\lg \omega$. Постройте график зависимости $\lg v=f(\lg \omega)$, тангенс угла наклона которого к оси абсцисс равен порядку по мурексиду, а отрезок, отсекаемый на оси ординат – логарифму k' .
- Внесите результаты расчета условных констант скорости в опытах, проведенных при различных значениях концентрации

ионов водорода, в табл. 6.5.

Таблица 6.5

Результаты изучения кинетики разложения мурексида

№ опыта	C_{H^+} , моль/л	$\lg C_{H^+}$	k'	$\lg k'$	$n_{\text{мурекс}}$	n_{H^+}	k
1							
2							
...							

- Постройте график зависимости $k' = f(C_{H^+}^0)$. Если полученная зависимость линейна, то реакция имеет 1-ый порядок по H^+ , а тангенс угла ее наклона равен k . Если это не так, порядок и константу определите по графику $\lg k' = f(\lg C_{H^+}^0)$. На этом графике порядок будет соответствовать тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс, а $\lg k$ – отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат. Графическое определение константы скорости и порядка по ионам водорода проводите только в случае, если измерения проведены для трех и более реакционных смесей. Если это не так, определите соответствующие величины аналитически, используя уравнения (6.6) и (6.7). Внесите значения константы и порядка по H^+ в табл. 6.5.
- Запишите кинетическое уравнение для реакции разложения мурексида, используя полученные значения константы и частных порядков.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- Дайте определения следующих понятий: скорость гомогенной химической реакции, порядок (частный и общий), константа скорости, кинетическое уравнение в дифференциальном и интегральном виде. Перечислите факторы, влияющие на скорость реакции, в порядке их важности.
- Какой диапазон оптических плотностей и почему именно его следует использовать при фотоколориметрическом определении концентраций реагентов? От каких факторов зависит оптическая плотность раствора?

3. Как графически определяют скорость химической реакции? Каково соотношение между скоростями реакции по разным компонентам?
4. В чем состоит метод подстановки и метод Вант-Гоффа определения порядка и константы скорости? В каких координатах зависимость концентрации от времени является линейной для реакции первого, второго и третьего порядка?
5. Каким должно быть соотношение между концентрациями реагирующих веществ, чтобы по зависимости концентрации от времени определить частный или общий порядок?
6. Какие значения может принимать порядок для простых и сложных реакций?
7. Может ли порядок реакции изменяться по мере ее протекания?
8. Влияет ли концентрация продуктов на скорость простой или сложной реакции?
9. Можно ли по значениям частных порядков сделать вывод о том, какой по механизму (простой или сложной) является химическая реакция?

КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Цель работы – изучение порядка и константы скорости каталитического разложения H_2O_2 при различных температурах, расчет энергии активации, освоение газометрического метода.

Приборы и оборудование:

газометрическая установка, реакционные сосуды (термостатируемый и нет), секундомер, магнитная мешалка ММ-3М с перемешивающим стержнем, термостат Haake P5, пипетки на 2 и 5 мл, бюретки с автоматически устанавливающимся уровнем для растворов катализаторов, цилиндры на 25 мл (3 шт.), весы технические Scout II, шпатель, промывалка.

Реактивы:

раствор H_2O_2 (0,1 М), растворы катализаторов KJ (0,1 М) и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,1 М), твердый MnO_2 , растворы H_2SO_4 (1М) и KOH (1 М), дистиллированная вода.

Внеаудиторная подготовка

1. Изучите следующие темы: основные понятия химической кинетики, кинетические уравнения в дифференциальном и интегральном виде, способы определения общих и частных порядков, константы скорости и энергии активации, катализ (гомогенный и гетерогенный).
2. Ознакомьтесь с газометрическим методом.

Пероксид водорода в водных растворах самопроизвольно разлагается по уравнению

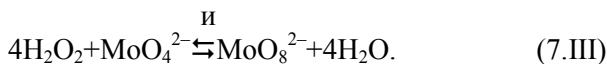
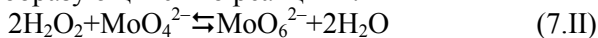


Энергия активации этого процесса велика (75 кДж/моль), и при комнатной температуре он происходит достаточно медленно.

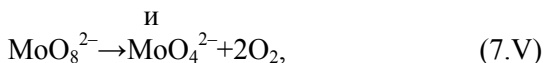
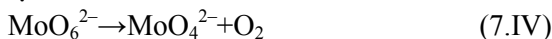
Заметное разложение пероксида имеет место на свету, когда в

результате поглощения кванта света начинается цепная реакция, а также при введении гомогенных или гетерогенных катализаторов, которых в настоящее время известно более 150. К числу наиболее эффективных гомогенных катализаторов относятся $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Γ , WO_4^{2-} . Каталитическим действием обладают также катионы некоторых d-металлов (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} и др.), поэтому для предотвращения разложения выпускаемого промышленностью пероксида к нему обычно добавляют «стабилизаторы» (например, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$), связывающие ионы d-элементов в комплексы. Стабилизирующим действием обладают, кроме того, барбитуровая и мочева кислоты. Разложение пероксида ускоряется под действием щелочей (даже следов, источником которых является растворение стекла). Поэтому для хранения чистых (не содержащие добавок) растворов H_2O_2 используют парафинированную посуду. Катализируют этот процесс и некоторые органические вещества. Например, специфическим свойством разлагать H_2O_2 обладают каталазы – ферменты, получающиеся в результате жизнедеятельности микроорганизмов, находящихся в крови и слюне. Реакция разложения пероксида является модельной для определения активности каталазы, в связи с чем ее часто называют каталазным процессом.

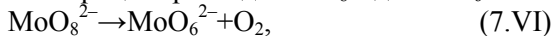
На основе именно этой реакции в 1926 г. Е.И. Шпитальским были сформулированы основные положения теории гомогенного катализа. Механизм катализа ионами MoO_4^{2-} был изучен Н.И. Кобозевым. Для этого катализатора было выделено три промежуточных продукта. Прежде всего, это два неустойчивых пермолибдата MoO_6^{2-} и MoO_8^{2-} , образующихся по реакциям:



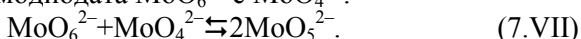
Оба пермолибдата распадаются с выделением кислорода и исходного молибдата MoO_4^{2-} :



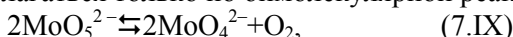
причем скорость последнего процесса в 4.5 раза больше. Кроме того, возможен частичный процесс распада MoO_8^{2-} до MoO_6^{2-} :



а также образование еще одного промежуточного продукта при взаимодействии пермодибдата MoO_6^{2-} с MoO_4^{2-} :



Однако продукт, образующийся на последней стадии, является кинетически достаточно устойчивым. Аналогичные продукты были обнаружены для катализаторов WO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (табл. 7.1), причем во всех случаях активные промежуточные продукты содержали четное количество избыточных по отношению к катализатору атомов кислорода, а неактивные – нечетное. Это обстоятельство приписали тому, что продукт с нечетным количеством избыточных атомов может разлагаться только по бимолекулярной реакции:



в то время как для продукта с четным количеством атомов существует возможность внутримолекулярной рекомбинации.

Таблица 7.1

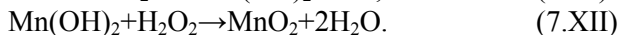
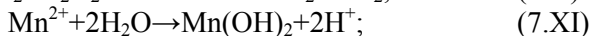
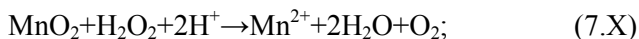
Промежуточные продукты
гомогенного каталитического разложения H_2O_2

Катализатор	Промежуточные продукты	
	Активная (неустойчивая) форма	Неактивная (устойчивая) форма
MoO_4^{2-}	MoO_6^{2-} , MoO_8^{2-}	MoO_5^{2-}
WO_4^{2-}	WO_8^{2-}	WO_5^{2-}
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{Cr}_2\text{O}_9^{2-}$	Не обнаружена
Fe^{3+}	Fe_2O_5	Fe_2O_3

Еще более сложен механизм реакции в присутствии нескольких катализаторов, например MoO_4^{2-} и Cu^{2+} , эффект от совместного применения которых значительно выше величины, рассчитанной по правилу аддитивности. Промежуточные вещества, обуславливающие значительное ускорение процесса в этом случае, представляют собой смешанные молибденово-медные соединения пероксидного типа.

Гетерогенный каталитический распад пероксида наблюдается при использовании некоторых металлов (Pt, Co, Cu, Ni и пр.), оксидов (MnO_2 , Al_2O_3 и др.) и некоторых других твердых веществ.

Предполагают, что разложение H_2O_2 под действием диоксида марганца происходит в результате окислительно-восстановительного цикла:



Помимо собственно химической реакции, гетерогенный катализ включает стадии транспорта реагирующих веществ к поверхности, их адсорбции, десорбции продуктов реакции с освобождением поверхности и транспорта продуктов от поверхности в объем. Все стадии, кроме транспорта, имеют химическую природу. Лимитирующей может быть любая стадия процесса. В зависимости от природы лимитирующей стадии различают кинетическую (определяемую химическим процессом) и диффузионную области протекания гетерогенного катализа. Если наиболее медленной стадией является диффузия реагентов к внешней поверхности гранул катализатора, говорят о внешнедиффузионной стадии, а если диффузия в поры гранул, то о внутридиффузионной стадии.

Так как энергия активации химической реакции на порядок превосходит энергию активации диффузии, то увеличение температуры для ускорения процесса в целом имеет смысл, только если процесс идет в кинетической области. Если лимитирующая стадия – внешняя диффузия, для ускорения процесса целесообразно проводить интенсивное перемешивание. Наконец, при внутридиффузионном торможении реакции, когда из-за понижения концентрации веществ внутри пор катализатора имеет место неполное использование его поверхности, к увеличению скорости будет приводить уменьшение размера зерен катализатора.

В целом, вид кинетического уравнения и порядок каталитической реакции может изменяться в зависимости от условий ее проведения. Причинами этого являются смена лимитирующей стадии, изменение механизма или сложный характер кинетики реакции. Последнее может быть проиллюстрировано следующим примером.

Пример 1. Зависимость скорости разложения пероксида на поверхности многих твердых катализаторов описывается уравнением:

$$v = k \frac{K_{\text{п}} C_{\text{п}}}{1 + K_{\text{п}} C_{\text{п}}},$$

где $C_{\text{п}}$ – концентрация пероксида, а $K_{\text{п}}$ – его константа адсорбции. В области низких концентраций, когда $K_{\text{п}} C_{\text{п}} \ll 1$, кинетическое уравнение принимает вид $v \approx k K_{\text{п}} C_{\text{п}}$, т.е. реакция имеет первый

порядок по пероксиду. Если же концентрация увеличивается настолько, что произведение $K_{\text{п}}C_{\text{п}}$ становится много больше единицы, то $\nu \approx k$, т.е. порядок по пероксиду становится равным нулю. В области промежуточных концентраций кинетическое уравнение можно аппроксимировать уравнениями $\nu \approx \text{const}C_{\text{п}}^n$, в которых порядок n принимает значения от нуля до единицы. При этом следует иметь в виду, что концентрационная область, в которой происходит изменение порядка реакции, определяется величиной $K_{\text{п}}$, т.е. адсорбируемостью пероксида, которая, в свою очередь, зависит от природы твердого катализатора (адсорбента).

Если условия обеспечивают протекание каталитической реакции во внешнедиффузионной области, порядок реакции будет равен единице. Это обусловлено тем, что скорость внешней диффузии зависит от разности концентрации реагентов в объеме и на поверхности гранул. В случае, когда скорость химического процесса велика, концентрация исходного вещества на поверхности будет пренебрежимо малой, а, следовательно, скорость диффузии будет прямо пропорциональна концентрации его в объеме.

Так же, как и порядок, измениться при смене условий проведения реакции может энергия активации. Например, при повышении температуры реакция может переходить из кинетической области во внешнедиффузионную, а это влечет за собой снижение энергии активации. Для внешнедиффузионной области энергия активации определяется соответствующей величиной для процесса диффузии, а она для газовых и жидких сред составляет порядка 4 – 10 кДж/моль. В ряде случаев наблюдается изменение энергии активации при измельчении катализатора. Это объясняется, напротив, переходом реакции из диффузионной области в кинетическую, энергия активации для которой обычно в несколько раз больше.

Наконец, изменение энергии активации может происходить при переходе в другую область концентраций реагентов. Как видно из **примера 1**, константа скорости в целом включает в себя константы скорости и константы равновесия отдельных стадий реакции, причем разным концентрационным диапазонам соответствует разная комбинация соответствующих величин. Так как константа отдельной стадии в соответствии с уравнением Аррениуса (II.14) определяется величиной ее энергии активации, изменение комбинации

констант отдельных стадий, определяющей константу процесса в целом, повлечет за собой изменение энергии активации процесса.

При изучении как гомогенного, так и гетерогенного катализа в данной работе используют газометрический метод, при котором за ходом реакции наблюдают по объему выделившегося кислорода. При этом в соответствии с законом стехиометрии концентрация исходного вещества (H_2O_2), по которому и определяют порядок реакции, пропорциональна разности количеств кислорода, выделившегося при полном разложении пероксида и на данный момент времени.

Схема газометрической установки приведена на рис. 7.1. Она включает реакционную колбу, измерительную бюретку и уравнительный сосуд. Раствор пероксида водорода, содержащий катализатор его разложения, находится в колбе (1). О количестве выделившегося в результате реакции кислорода судят по изменению объема газа, находящегося между реакционной смесью в колбе (1) и жидкостью, заполняющей бюретку (2).

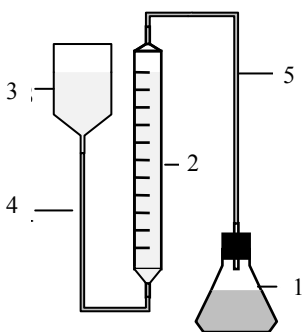


Рис. 7.1. Газометрическая установка:

- 1 – реакционная колба;
- 2 – измерительная бюретка;
- 3 – уравнительный сосуд;
- 4, 5 – соединительный шланг

Следует учесть, что объем газа при условии постоянства температуры зависит не только от его количества, но и от давления в системе. В связи с этим для того чтобы изменение уровня жидкости в бюретке было пропорционально количеству выделившегося газа, необходимо обеспечить одно и то же давление при всех измерениях. Для этого служит уравнительный сосуд, жидкость из которого по шлангу 4 может перетекать в бюретку. Сначала, когда пробка реакционной колбы открыта, уровни жидкости в бюретке и сосуде одинаковы. После подсоединения к бюретке колбы, в которой про-

исходит реакция с выделением газа, уровень жидкости в бюретке начинает понижаться, а давление газа, ограниченного уровнями жидкости в колбе и в бюретке, станет превышать атмосферное. О величине избыточного давления можно судить по разности уровней жидкости в уравнительном сосуде и бюретке. Если переместить уравнительный сосуд так, чтобы уровни жидкости в нем и бюретке находились на одной высоте, давление газа над реакционной смесью станет равно атмосферному. Таким образом, если проводить такое выравнивание при каждом измерении, можно обеспечить постоянство давления, а следовательно, обеспечить пропорциональность между изменением объема и количеством выделившегося газа.

При проведении опыта должна быть обеспечена герметичность соединения реакционной колбы с измерительной частью установки. При проверке герметичности подсоединяют к бюретке пустую реакционную колбу, а затем изменяют положение уравнительного сосуда (например, поднимают его). В результате этого давление в системе возрастет. Увеличение давления приведет к уменьшению объема газа, поэтому уровень жидкости в бюретке в первый момент немного повысится. Однако затем, если система герметична, смещение уровня прекратится, а избыточное давление в системе будет сохраняться. Если же система негерметична, то газ будет вытекать из системы, давление в ней будет приближаться к атмосферному, а значит уровень жидкости в бюретке будет постоянно приближаться к уровню в уравнительном сосуде.

Подобная установка может быть использована и для температур, отличающихся от комнатной, однако в этих случаях необходимо обеспечить термостатирование как реакционной колбы, так и измерительной бюретки.

Выполнение работы

1. Ознакомьтесь с устройством газометрической установки (см. рис. 7.1).
2. Проверьте герметичность установки. Для этого подсоедините пустую реакционную колбу к измерительной части установки,

- уровнительный сосуд поднимите вверх и наблюдайте за уровнем жидкости в бюретке. Если после первоначального скачка уровень перестает смещаться, установка герметична. Если он постоянно медленно поднимается, установка негерметична, следует найти место утечки и ликвидировать ее.
3. Отметьте температуру в помещении.
 4. Убедитесь в отсутствии заметного разложения H_2O_2 без катализатора при комнатной температуре. Для этого поместите в колбу перемешивающий стержень и налейте в нее с помощью цилиндра 25 мл воды. Поставьте колбу на рабочую поверхность магнитной мешалки, включите мешалку, и, вращая ручку регулирования скорости, добейтесь умеренного перемешивания раствора. Интенсивность перемешивания далее (при проведении этого и последующих опытов) не изменяйте. Добавьте в колбу 5 мл раствора H_2O_2 , соедините колбу с бюреткой и удостоверьтесь, что уровень жидкости в бюретке (V_T) за 2-3 мин не изменится. Раствор из колбы не выливайте.
 5. Проведите пробный опыт, для чего к находящемуся в колбе раствору H_2O_2 добавьте катализатор MnO_2 (на кончике шпателя). Сразу закройте колбу и наблюдайте за смещением уровня жидкости в бюретке. Научитесь уравнивать давление в системе с атмосферным. Для этого, не отсоединяя колбу, снимите уравнильный сосуд со штатива, поднесите его к бюретке и, перемещая по вертикали, добейтесь совпадения уровней жидкости в бюретке и уравнильном сосуде.
 6. Выключите мешалку, отсоедините колбу, вылейте реакционную смесь и вымойте колбу сначала водопроводной, а затем дистиллированной водой.
 7. При проведении работы изучают:
 - a) сравнительную эффективность различных катализаторов;
 - b) влияние концентрации (количества) катализатора на скорость реакции при комнатной температуре;
 - c) влияние температуры на скорость каталитической реакции.Получите у преподавателя задание, какой именно опыт (a, b или c) и при каких параметрах следует выполнять.
 - 7.1. Изучение сравнительной эффективности катализаторов.
 - 7.1.1. Внесите первый указанный преподавателем катализатор

в реакционную колбу, поместите туда же перемешивающий стержень, поставьте колбу на рабочую поверхность магнитной мешалки и включите ее. Интенсивность перемешивания оставьте такой же, как в п. 4.

7.1.2. Добавьте в колбу пипеткой 1 мл раствора H_2O_2 , сразу же подсоедините колбу к бюретке и одновременно включите секундомер.

7.1.3. Отмеряйте положение уровня жидкости в бюретке (V_t) первые 3 мин через каждые 30 сек, следующие 3 мин через 1 мин, а затем через 2 мин, уравнивая при этом давление в системе с атмосферным. Измерения прекратите, если уровень в течение 5 – 10 мин сохраняет постоянное значение. Запишите это значение (V_∞).

7.1.4. Прodelайте то же самое с другим катализатором.

7.2. Изучение влияния концентрации (количества) катализатора на скорость реакции при комнатной температуре. При проведении опыта прodelайте пп. 7.1.1–7.1.3 сначала для одной указанной преподавателем концентрации (количества) катализатора, а затем для другой.

7.3. Изучение влияния температуры на скорость каталитической реакции. При проведении этого опыта измерения проводят при двух температурах, комнатной и повышенной, используя соответственно нетермостатируемую и термостатируемую газометрическую установку.

7.3.1. Ознакомьтесь с инструкцией по работе термостата.

7.3.2. Для комнатной температуры, используя указанный преподавателем катализатор, прodelайте пп. 7.1.1–7.1.3.

7.3.3. Для температуры выше комнатной:

7.3.3.1. Убедитесь, что бюретка и реакционный сосуд газометрической установки подсоединены к термостату. При необходимости подсоедините их.

7.3.3.2. Включите термостат и установите указанную преподавателем температуру термостатирования.

7.3.3.3. Внесите катализатор в реакционный сосуд, поместите туда же перемешивающий стержень. Сосуд поместите на рабочую поверхность магнитной мешалки и включите ее, не изменяя интенсивности перемешивания. Дождитесь, пока

температура в термостате выйдет на заданный уровень, после чего прогрейте установку в течение не менее 5 мин.

7.3.3.4. Проведите каталитическое разложение пероксида водорода при установившейся температуре, для чего повторите пп. 7.1.2–7.1.3.

7.3.3.5. Вылейте содержимое реакционного сосуда, выключите термостат. Не отсоединяя реакционный сосуд от термостата, тщательно промойте его сначала водопроводной, а затем дистиллированной водой.

Оформление работы

1. Запишите реакцию разложения пероксида водорода.
2. Запишите температуру опыта.
3. Внесите результаты холостого опыта по изучению разложения пероксида при комнатной температуре в отсутствие катализатора в табл. 7.2. Сделайте вывод о том, идет ли с заметной скоростью разложение H_2O_2 при комнатной температуре в отсутствие катализатора.

Таблица 7.2
Разложения пероксида водорода при комнатной температуре
в отсутствие катализатора

τ , мин	0,5	1,0	2,0	3,0
$V_{\text{г}}$, мл				

4. При изучении сравнительной эффективности различных катализаторов оформление работы проводите следующим образом:
 - 4.1. Укажите, какие катализаторы были использованы для разложения пероксида, какова их концентрация и количество.
 - 4.2. Внесите экспериментальные данные по каталитическому разложению пероксида в табл. 7.3.
 - 4.3. При обработке экспериментальных данных за начало реакции примите третье измерение, т.е. отбросьте измерения, относящиеся к неустановившемуся режиму.
 - 4.4. Определите величину V_{∞} , т.е. то показание, которое соответствует практическому прекращению реакции (уровень жидкости в бюретке не меняется в течение 5–10 мин).

Таблица 7.3

Разложение пероксида водорода при комнатной температуре
в присутствии катализаторов

№ опыта	Катализатор, его количество или концентрация, температура опыта	τ , мин	V_{τ} , мл	$V_{\infty} - V_{\tau}$, мл	$\lg(V_{\infty} - V_{\tau})$	Константа скорости реакции k , мин ⁻¹
1		0,5				
		1,0				
		1,5				
		2,0				
		2,5				
		3,0				
		4,0				
		5,0				
		6,0				
		8,0				
		10,0				
		12,0				
		...				
2		0,5				
		...				

4.5. Методом подстановки проверьте, не имеет ли реакция первый порядок по пероксиду. Для этого сделайте следующее:

4.5.1. Рассчитайте величину $\lg(V_{\infty} - V_{\tau})$ и постройте график зависимости $\lg(V_{\infty} - V_{\tau}) = f(\tau)$. Если полученная зависимость линейна, то реакция имеет первый порядок по H_2O_2 .

4.5.2. Для случая, когда частный порядок по H_2O_2 равен единице, по тангенсу угла наклона прямой $\lg(V_{\infty} - V_{\tau}) = f(\tau)$ определите константу скорости реакции ($k = 2,3 \lg a$).

4.6. Если частный порядок по пероксиду окажется не равным единице, определите его конкретное значение по методу Вант-Гоффа (по зависимости скорости реакции от концентрации исходного вещества) для каждого опыта. Для этого сделайте следующее:

4.6.1. Постройте график зависимости разности объемов кислорода на бесконечности и в текущий момент от времени $(V_{\infty} - V_{\tau}) = f(\tau)$.

4.6.2. В 5–7 точках проведите касательные к полученной кри-

вой. По тангенсам угла наклона касательных к оси абсцисс определите скорость реакции в различные моменты времени (v_t). Внесите полученные данные в табл. 7.4.

Таблица 7.4

Обработка экспериментальных данных
по каталитическому разложению пероксида водорода
при порядке реакции, не равном единице

№ опыта	Катализатор, его количество или концентрация, температура опыта	τ , мин	v_t	$V_\infty - V_t$, мл	$\lg v_t$	$\lg(V_\infty - V_t)$	Порядок реакции по H_2O_2 , $n_{\text{H}_2\text{O}_2}$	Константа скорости, k
1								
2								

4.6.3. Постройте график зависимости $\lg v_t = f(\lg(V_\infty - V_t))$.

4.6.4. Если порядок реакции не меняется при изменении концентрации реагентов, то зависимость $\lg v_t = f(\lg(V_\infty - V_t))$ линейна. По тангенсу угла наклона этой прямой определите порядок реакции по пероксиду, а по отрезку, отсекаемому ей на оси ординат, – логарифм константы скорости. Рассчитайте константу скорости.

4.6.5. Если зависимость нелинейна, выделите три концентрационные области, в пределах которых график можно аппроксимировать прямыми линиями, и по каждой прямой определите величины порядка и константы для конкретного концентрационного диапазона.

4.6.6. Запишите кинетические уравнения каталитической реакции для каждого катализатора с указанием конкретных значений константы реакции и порядка по пероксиду.

4.7. Постройте графики зависимости $(V_\infty - V_t) = f(\tau)$ для обоих катализаторов на одном листе и по крутизне характеристики на начальном участке определите, введение какого катализатора

сильнее влияет на скорость реакции.

5. При изучении влияния концентрации (количества) катализатора на скорость реакции при комнатной температуре оформление работы проводите следующим образом:

- 5.1. Укажите, какой катализатор был использован для разложения H_2O_2 , каковы его концентрации или количества.
- 5.2. Прodelайте пп. 4.2–4.3, обработав экспериментальные данные для обеих концентраций (количеств) катализатора.
- 5.3. Методом подстановки для опыта с первой концентрацией (количеством) катализатора проверьте, не имеет ли реакция первый порядок по пероксиду. Для этого прodelайте п. 4.5.
- 5.4. Если порядок реакции оказался равным единице, проведите аналогичную обработку экспериментальных данных для опыта с другой концентрацией (количеством) катализатора.
- 5.5. Если частный порядок по пероксиду оказался не равным единице, прodelайте п. 4.6.
- 5.6. По величинам константы скорости, определенным в опытах с разной концентрацией катализатора ($C_{\text{кат}}$), определите порядок реакции по катализатору ($n_{\text{кат}}$)

$$\lg \frac{k_1}{k_2} = n_{\text{кат}} \lg \frac{C_{\text{кат}1}}{C_{\text{кат}2}}. \quad (7.1)$$

- 5.7. Запишите кинетическое уравнение каталитической реакции с указанием конкретных значений константы реакции и порядков по пероксиду и катализатору.
6. При изучении влияния температуры на скорость каталитической реакции оформление работы проводите следующим образом:
 - 6.1. Прodelайте пп. 5.1–5.6 с той лишь разницей, что опыты 1 и 2 будут отличаться не концентрациями, а температурами.
 - 6.2. Запишите кинетическое уравнение каталитической реакции с указанием порядка реакции по пероксиду и значениями констант скорости при двух температурах.
 - 6.3. Используя уравнение Аррениуса (II.14), рассчитайте величину кажущейся энергии активации каталитической реакции.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дайте определение понятия скорости химической реакции в гомогенной и гетерогенной системах. Как соотносятся скорости реакции по разным компонентам?
2. Что называется катализом? Как влияет введение катализатора на скорости прямой и обратной реакции? Может ли введение катализатора изменить выход продукта, образующегося по одной из параллельно протекающих реакций?
3. Каков механизм гомогенного и гетерогенного катализа?
4. Перечислите стадии гетерогенной каталитической реакции. Как определить лимитирующую стадию гетерогенного процесса? Каким образом можно увеличить скорость реакции, протекающей в кинетической или диффузионной области?
5. Как определяют порядок реакции по исходным веществам и по катализатору? Как определяют константу скорости реакции?
6. Может ли порядок сложной реакции изменяться по мере ее протекания? Может ли концентрация продуктов влиять на скорость реакции?
7. Используя метод стационарных концентраций, покажите, что каталитическая реакция разложения H_2O_2 , протекающая по следующему механизму:
$$\begin{aligned}\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Br}^- + \text{H}^+ &\rightarrow \text{HBrO} + \text{H}_2\text{O}, \\ \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HBrO} &\rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Br}^- + \text{H}^+ + \text{O}_2,\end{aligned}$$
имеет первый порядок по H_2O_2 .
8. Что называется энергией активации, как ее определяют экспериментально? Влияет ли введение катализатора на энергию активации прямой и обратной реакции?
9. Может ли измениться энергия активации каталитической реакции при изменении внешних условий?
10. Опишите устройство газометрической установки. Зачем и каким образом производят уравнивание давления в установке с атмосферным при проведении измерений?

РАСТВОРЫ

Растворами называются гомогенные многокомпонентные системы. В данном курсе рассматриваются только жидкие растворы.

Равновесные свойства растворов зависят от свойств компонентов и состава раствора, а также от внешних условий. При выводе многих уравнений, устанавливающих взаимосвязь между этими величинами, используют понятие идеального раствора. Идеальным называется такой раствор, в котором энергии взаимодействия между молекулами одного вида и разных видов одинаковы. Отсюда следует, что образование идеального раствора не сопровождается тепловым эффектом, а его объем равен сумме объемов компонентов. Для реальных растворов эти условия в широком диапазоне изменения концентраций не выполняются. А, значит, в общем случае, уравнения, выведенные для идеальных растворов, к реальным растворам не применимы.

Так как совокупность всех взаимодействий между частицами, отличающих реальный раствор от идеального, не поддается строгому количественному учету, вывод уравнений для реальных растворов в настоящее время не представляется возможным. В связи с этим для описания их свойств широко используют метод активностей, предложенный Люисом. Он состоит в том, что для реальных растворов используют те же по виду уравнения, что и для идеальных, но вместо концентраций компоненты раствора характеризуют термодинамическими активностями. Таким образом, активность – это величина, подстановка которой вместо концентрации в уравнения, выведенные для идеальных растворов, формально делает их справедливыми и для реальных растворов. Что же касается величин активности, то для некоторых случаев их удается рассчитать, хотя чаще их определяют экспериментально.

Достоинство этого метода состоит в простоте и удобстве использования. Так, если по какому-либо свойству раствора определена активность его компонентов, полученное значение может быть использовано для расчета всех остальных свойств раствора.

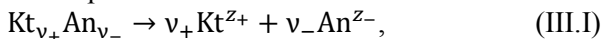
Существуют способы, позволяющие вычислить активность одного компонента бинарного раствора по активности другого, или активности при различных температурах или давлениях по активности, полученной для какого-либо одного значения этих параметров.

Для разбавленных водных растворов активность растворителя примерно равна его мольной доле. Последняя даже для довольно концентрированных растворов близка к единице (например, для одномоляльного раствора HCl ($C_m=1$ моль/кг) мольная доля растворителя составляет

$$N = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O} + n_{H^+} + n_{Cl^-}} = \frac{m_{H_2O}/M_{H_2O}}{m_{H_2O}/M_{H_2O} + C_{mH^+} + C_{mCl^-}} = \frac{1000/18}{1000/18 + 2} = 0,97).$$

Таким образом, с хорошей точностью активность растворителя можно считать равной единице и не включать эту величину в уравнение для константы равновесия. Активности ионов и неэлектролитов в разбавленных растворах примерно равны их молярным (или моляльным) концентрациям.

Активности электролитов даже для разбавленных растворов заменять концентрациями нельзя. Так как электролит в водном растворе диссоциирует с образованием ионов



для определения его активности следует применить к такому раствору условие равновесия для систем, где протекает химическая реакция. Это позволяет определить активность электролита как произведение активностей образующихся при его диссоциации ионов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении диссоциации:

$$a_{Kt_{v+} An_{v-}} = (a_{Kt^{z+}})^{v_+} (a_{An^{z-}})^{v_-}. \quad (III.1)$$

Для определения активности ионов и слабых электролитов соответствующие им концентрации следует умножить на коэффициент активности. Для разбавленных растворов сильных электролитов коэффициент активности может быть рассчитан по уравнению Дебая-Хюккеля, при выводе которого отклонение от идеальности было приписано только электростатическому взаимодействию между ионами.

Явление электролитической диссоциации в наибольшей степени присуще именно водным растворам. Так, например, если HNO_3 в водном растворе ведет себя как сильный электролит, диссоции-

рующий нацело, то в уксусной кислоте константа его диссоциации составляет $4,2 \cdot 10^{-10}$. Это обусловлено тем, что вода не только является полярным растворителем, но кроме того обладает очень высокой диэлектрической проницаемостью, равной 81. Благодаря этому кулоновское взаимодействие между ионами в водной среде не так велико, а, следовательно, тенденция к их объединению, препятствующему диссоциации, выражена слабее.

Вместе с тем, высокая диэлектрическая проницаемость растворителя не является единственной причиной диссоциации веществ в его растворах. Так, в жидком циановодороде, имеющем даже большую, чем вода, диэлектрическую проницаемость, равную 96, диссоциация протекает слабее, чем в воде. Это свидетельствует о принципиальной роли химического взаимодействия между растворенным веществом и растворителем, которое зависит от природы растворителя.

Если появление заметной электропроводности при растворении веществ, относящихся к истинным или потенциальным электролитам, является скорее специфическим свойством водных растворов, то существуют свойства, которые характерны для всех растворов. К ним относятся понижение давления насыщенного пара растворителя, понижение температуры его кристаллизации и повышение температуры кипения при добавлении к нему нелетучих растворенных веществ. Изучение перечисленных свойств, а также явления осмоса, возникающего при разделении растворителя и раствора полупроницаемой мембраной, позволяет определять кажущуюся степень диссоциации сильных электролитов и молярную массу электролитов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЯРНОЙ МАССЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТА КРИОСКОПИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Цель работы – определение молярной массы неэлектролита, освоение криоскопического метода, освоение криоскопического метода, работа с термометром Бекмана.

Приборы и оборудование:

криоскоп с термометром Бекмана, весы аналитические ВЛР-200, емкость для охлаждающей смеси, магнитная мешалка ММ-3М с перемешивающим стержнем, стаканы химические на 200 мл (2 шт.), пипетка на 20 мл, бюкс для взвешивания, форма для льда, пробирка для кристаллов растворителя, шпатель, стеклянная палочка, спиртовой термометр, штатив.

Реактивы:

сахароза, нафталин, бензол, дистиллированная вода, лед, охлаждающая смесь (концентрированный водный раствор NaCl, охлажденный до температуры ниже 0 °C).

Внеаудиторная подготовка:

1. Изучите темы: растворы, электролиты и неэлектролиты, коллигативные свойства растворов, методы определения молярной массы.
2. Ознакомьтесь с конструкцией термометра Бекмана и с инструкцией по работе с ним.

С позиции термодинамики, все компоненты раствора равноценны. На практике часто различают растворитель и растворенное вещество. При этом в случае, если агрегатные состояния исходных веществ различны, их называют растворителем или растворенным веществом в зависимости от того, совпадает или нет их агрегатное состояние с агрегатным состоянием раствора. Если агрегатные состояния исходных веществ одинаковы, то растворителем называют тот компонент, содержание которого в растворе больше. Величи-

ны, относящиеся к растворителю и растворенному веществу, обычно отмечают индексами 1 и 2 соответственно.

Свойства растворителя изменяются в результате добавления к нему растворенных веществ. Если растворенное вещество нелетуче, т.е. давление его насыщенного пара пренебрежимо мало по сравнению с давлением насыщенного пара растворителя, то присутствие такого вещества в растворе приводит к понижению давления насыщенного пара растворителя над раствором (по сравнению с аналогичной величиной для чистого растворителя). В свою очередь, это вызывает повышение температуры кипения. Напротив, температура замерзания в этом случае понижается. Перечисленные свойства, а также явление осмоса в системах, состоящих из разделенных полупроницаемой мембраной растворителя и раствора, называются коллигативными свойствами растворов. Коллигативные свойства растворов определяются концентрацией частиц растворенного вещества, но не зависят от природы этих частиц. Так, для разбавленных растворов неэлектролитов:

- 1) понижение давления насыщенного пара растворителя прямо пропорционально мольной доле растворенного вещества

$$\frac{\Delta p_1}{p_{10}} = \frac{p_{10} - p_1}{p_{10}} = N_2; \quad (8.1)$$

- 2) изменения температур кипения и замерзания определяются его моляльной концентрацией

$$\Delta T_{\text{кин}} = E C_{m2} \quad (8.2)$$

и

$$\Delta T_{\text{зам}} = K C_{m2}, \quad (8.3)$$

где E и K соответственно эбуллиоскопическая и криоскопическая постоянные растворителя;

- 3) величина осмотического давления зависит от молярной концентрации растворенного вещества

$$\pi = C_2 RT. \quad (8.4)$$

Если растворы не являются разбавленными, наблюдаются отклонения от приведенных выше зависимостей, связанные с неидеальностью растворов. Для бинарных растворов неэлектролитов отклонения от идеальности проявляются обычно после того, как мольная доля одного из компонентов достигнет величины 0,01, хотя бывают

случаи, когда этот интервал значительно расширяется и раствор близок по свойствам к идеальному почти во всем диапазоне изменения концентраций. Для растворов электролитов вследствие электростатического взаимодействия между ионами подобные отклонения проявляются значительно раньше. В некоторых случаях их можно зафиксировать при снижении мольной доли вплоть до 10^{-6} .

Содержащиеся в уравнениях для изменения температур кипения и замерзания константы (E и K) зависят от свойств растворителя. Так,

$$E = \frac{RT_{\text{окип}}^2 M_1}{1000 \Delta H_{\text{исп1}}} \quad (8.5)$$

и

$$K = \frac{RT_{\text{о3ам}}^2 M_1}{1000 \Delta H_{\text{плав1}}}, \quad (8.6)$$

где T_0 – температуры, а ΔH – энтальпии соответствующих фазовых переходов для чистого растворителя.

Изучение всех перечисленных свойств может быть использовано для определения молярных масс неэлектролитов. Для этого готовят раствор заведомо известного состава, определяют его свойства и рассчитывают по ним соответствующие концентрации (N_2 , C_{m2} , C_2). По этим концентрациям определяют количество растворенного вещества в приготовленном растворе (n_2), а так как масса вещества, использованного для получения раствора, известна (m_2), значение молярной массы получают как

$$M_2 = \frac{m_2}{n_2}. \quad (8.7)$$

В частности, проводя подобные преобразования для случая изменения понижение температуры замерзания, получим

$$M_2 = \frac{1000 K m_2}{m_1 \Delta T}. \quad (8.8)$$

Сопоставляя достоинства и недостатки методов определения молярной массы, основанных на изучении коллигативных свойств растворов, можно отметить следующее:

- 1) наиболее чувствительным является метод определения осмотического давления;
- 2) легче всего измерить температуру замерзания, но здесь возникают сложности, связанные с малой растворимостью при низких температурах, а также с ошибками, появляющимися в слу-

чае кристаллизации не чистого растворителя, а твердого раствора;

- 3) определение по температуре кипения часто невозможно из-за разложения органических веществ при нагревании, возможны ошибки, связанные с сильной зависимостью температуры кипения от давления, а также с недостаточно малым давлением насыщенного пара растворенного вещества;
- 4) метод измерения понижения давления прост, может быть использован при любой температуре между точками замерзания и кипения, но точность его невелика.

Для определения молярной массы электролитов перечисленные методы не используют. Это связано с тем, что для растворов электролитов, в которых из одной молекулы при диссоциации получается несколько ионов, всегда независимо от концентрации нужно вводить поправку, связанную с увеличением числа частиц в результате диссоциации. Так, если предположить, что в результате диссоциации молекулы неизвестного вещества получаются два иона (один анион и один катион), то поправочный коэффициент стремится к двум (в разбавленных растворах), однако он является переменной величиной и зависит от концентрации. Применительно к растворам электролитов перечисленные методы полезны для определения кажущейся степени диссоциации или коэффициентов активности.

Для определения молярной массы по изменению температуры фазового перехода используют отличающийся высокой точностью термометр Бекмана (рис. 8.1). Он позволяет измерять разность температур с точностью до $0,002\text{ }^{\circ}\text{C}$. Протяженность всей шкалы термометра Бекмана не превышает $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, но термометр является перенастраиваемым, т.е. он позволяет изменять небольшие разности температур (порядка $5\text{ }^{\circ}\text{C}$), но в широком интервале изменения опорной температуры (от -30 до $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$). По принципу измерения



Рис. 8.1. Термометр Бекмана

температуры термометр Бекмана не отличается от обычного ртутного термометра, а возможность перенастройки связана с наличием в нем запасного (верхнего) резервуара, из которого ртуть можно переливать в нижний резервуар, контактирующий при проведении измерений с исследуемой средой. Так, если нужно перейти к растворителю с более низкой точкой замерзания, ртуть из верхнего резервуара следует добавить в нижний, измерительный. И наоборот, для растворителя с большей температурой следует переместить часть ртути из нижнего в верхний резервуар.

Выполнение работы

1. Настройка термометра Бекмана для криоскопии.
 - 1.1. Ознакомьтесь с устройством термометра Бекмана.
 - 1.2. Подготовьте два стакана. В одном стакане должна быть смесь воды со льдом или вода, температура которой близка к температуре замерзания растворителя, указанного преподавателем. Во второй стакан налейте теплую воду с температурой примерно 40–60 °C.
 - 1.3. Проверьте, настроен ли термометр Бекмана. Для этого погрузите его в стакан с водой, температура которой близка к температуре замерзания указанного преподавателем растворителя (это может быть вода ($t_{\text{зам}}=0\text{ °C}$) или бензол ($t_{\text{зам}}=5,5\text{ °C}$)). Если спустя несколько минут столбик ртути в термометре Бекмана займет положение между отметками на шкале от 2 до 4, то термометр настроен. Если это не так, настройте его.
 - 1.4. Настройка термометра.
 - 1.4.1. Настройку термометра проводят, когда ртуть в нижнем и верхнем (запасном) резервуарах соприкасается. Для этого нижний резервуар нужно нагреть, опустив термометр в стакан с теплой водой и удерживая его там до тех пор, пока весь капилляр не заполнится ртутью. Иногда для этого достаточно просто подогреть нижний резервуар рукой.
 - 1.4.2. После заполнения капилляра быстро переверните термометр и, постукивая по термометру на уровне запасного резервуара, добейтесь того, чтобы ртуть в запасном резервуаре

подошла вплотную к капилляру и слилась с ртутью в нем.

1.4.3. После того как столбики ртути слились, термометр осторожно, не допуская разрыва ртути, возвратите в исходное положение и сразу опустите нижний резервуар в стакан с холодной водой. Зафиксируйте верхнюю часть термометра в лапке штатива так, чтобы он не касался стенок и дна стакана.

1.4.4. Выдержите термометр в стакане с холодной водой в течение примерно 5 мин, перемешивая воду палочкой и добавляя при необходимости лед. При этом ртуть в нижнем резервуаре охлаждается, уменьшается в объеме и перетягивает некоторое количество ртути из верхнего резервуара.

1.4.5. Через 5 мин извлеките термометр из стакана с водой и, удерживая его одной рукой посередине, ударьте другой рукой по руке с термометром так, чтобы произошел отрыв ртути в верхнем резервуаре от капилляра. Это обеспечит предварительную настройку термометра.

1.4.6. Для окончательной настройки термометра нужно добиться того, чтобы столбик ртути при погружении термометра в воду с температурой, близкой к температуре замерзания чистого растворителя, находился примерно между вторым и четвертым градусами. Для этого следует слегка подогреть нижний резервуар рукой и при появлении небольшой капли у конца капилляра в верхнем резервуаре стряхнуть ее. Если после этого при погружении термометра в стакан с холодной водой столбик ртути займет нужное положение, то окончательная настройка закончена. Если нет, процедуру нужно повторить. **ВНИМАНИЕ!** Следите, чтобы никакие, даже самые мелкие капельки не оставались висеть в верхнем резервуаре в непосредственной близости к капилляру, иначе они могут случайно вызвать изменение наполнения капилляра ртутью при проведении опыта, что приведет к ошибкам измерения. После завершения окончательной настройки термометр Бекмана нельзя брать руками за нижний резервуар, переворачивать и встряхивать. **ВНИМАНИЕ!** Отметьте уровень, до которого поднимался столбик ртути при завершении окончательной настройки.

2. Определение температуры замерзания чистого растворителя.

- 2.1. При помощи пипетки внесите в криоскоп 20 мл растворителя, имеющего комнатную температуру. Отметьте температуру в помещении и по справочнику определите плотность растворителя при этой температуре. Эти данные понадобятся для определения массы растворителя.
- 2.2. Опустите в криоскоп с растворителем проволочную мешалку, погрузите в растворитель термометр Бекмана с пробкой, закройте пробку, зафиксируйте криоскоп в широкой пробирке и закрепите всю конструкцию в штативе, зажав верхнюю часть термометра. Налейте охлаждающую смесь (хранящийся в морозильной камере холодильника раствор NaCl) в установленную на мешалке стеклянную емкость, внесите перемешивающий стержень и включите магнитную мешалку. Отрегулируйте скорость перемешивания. Температуру охлаждающей смеси контролируйте с помощью термометра. Она должна быть примерно на 2 °C ниже температуры замерзания растворителя. Если разница температур больше, добавьте в охлаждающую смесь воды. Если в ходе опыта температура охлаждающей смеси поднимется до уровня на 1° ниже температуры замерзания растворителя, добавьте новую порцию охлаждающей смеси из холодильника. После того как будет приготовлена охлаждающая смесь требуемой температуры, погрузите в нее пробирку с криоскопом и сразу переходите к п. 2.3.
- 2.3. Осторожно перемешивайте жидкость в криоскопе, плавно поднимая и опуская имеющую форму петли проволочную мешалку. Наблюдайте за смещением столбика ртути. Когда температура опустится до уровня на 0,5° выше ожидаемого уровня начала кристаллизации, перемешивание прекратите. Без перемешивания растворитель легко переохлаждается и ртуть опускается ниже температуры кристаллизации. Для чистого растворителя допустимо переохлаждение на 0,5–1°. Возобновление перемешивания вызывает кристаллизацию, о чем свидетельствует подъем температуры. Если этого не происходит, возьмите из морозильной камеры холодильника пробирку с кристаллами замерзшего растворителя, при помощи стеклянной палочки внесите кристаллик в растворитель через боковой отвод криоскопа и начните интенсивное перемешивание. В случае если раствори-

тель – бензол, внесение кристаллов обычно не требуется. С началом кристаллизации температура растворителя поднимается и держится на постоянном уровне. Этот уровень соответствует истинной температуре замерзания. Отметьте его.

- 2.4. После завершения измерений извлеките криоскоп с термометром из пробирки и, нагревая его рукой, добейтесь исчезновения твердой фазы. **ВНИМАНИЕ!** До плавления всех кристаллов извлекать термометр Бекмана из криоскопа нельзя, так как при этом в случае примерзания нижнего резервуара к стенке криоскопа термометр можно повредить. Повторите п. 2.3 несколько раз до тех пор, пока два последних результата не будут отличаться менее чем на $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$.
3. Определение температуры кристаллизации растворителя из раствора.
 - 3.1. В бюксе на аналитических весах взвесьте примерно 1,5 г (или другое, указанное преподавателем, количество) исследуемого вещества. Запишите вес бюкса с веществом.
 - 3.2. Шпателем внесите в криоскоп через боковой отвод примерно $1/5$ часть взвешенного вещества. Убедитесь, что кристаллы не попали на стенки криоскопа или термометра. В противном случае смойте кристаллы, наклоняя криоскоп и перемещая проволочную мешалку.
 - 3.3. Взвесьте бюкс с оставшимся веществом и по разности весов бюкса до и после внесения вещества в криоскоп определите навеску вещества.
 - 3.4. Подогревая раствор в криоскопе рукой, добейтесь растворения внесенного вещества.
 - 3.5. Погрузите криоскоп в охлаждающую смесь и измерьте температуру замерзания полученного раствора, повторив пп. 2.3, 2.4. Запишите температуру замерзания, соответствующую внесенной навеске вещества. Определите понижение температуры по сравнению с чистым растворителем.
 - 3.6. Внесите в криоскоп следующую порцию вещества. Определите общую массу растворенного вещества, внесенного в криоскоп, включая вещество, добавленное на предыдущей стадии, и повторите пп. 3.2–3.5. Всего проведите измерения для 3–5 растворов (по указанию преподавателя).

- После завершения работы разберите установку и вымойте криоскоп.

Оформление работы

- Внесите результаты измерений в табл. 8.1. В столбце «Измеренная температура» приведите все результаты для каждой концентрации. Окончательный результат подчеркните. Используйте его для расчета понижения температуры.
- Рассчитайте молярную массу растворенного вещества (M_2) по понижению температуры замерзания растворителя (ΔT):

$$M_2 = \frac{1000Km_2}{m_1\Delta T} = \frac{1000Km_2}{\rho_1 V_1 \Delta T}, \quad (8.9)$$

где K – криоскопическая постоянная растворителя, равная для воды 1,86, а для бензола – 5,10, m – масса (в граммах), ρ – плотность (в г/см³), V – объем (в мл), а индексы 1 и 2 относятся соответственно к растворителю и растворенному веществу. При определении массы растворенного вещества сложите все навески вещества, внесенного в криоскоп к моменту определения температуры. Результаты расчета молярной массы внесите в табл. 8.1.

Таблица 8.1

Изучение зависимости температуры замерзания растворителя
от концентрации растворенного вещества

№ п/п	Растворитель				Растворенное вещество			Измеренная температура, T	ΔT	M_2 , г/моль
	Формула	V , мл	ρ , г/см ³	m_1 , г	Формула	m_2 , г	C_{m2} , моль/кг			
1						0	0		0	–
2										
...										

- Рассчитайте молярную концентрацию растворенного вещества (C_{m2}):

$$C_{m2} = \frac{1000m_2}{\rho_1 V_1}. \quad (8.10)$$

- Постройте график зависимости кажущейся (рассчитанной по уравнению (8.9)) молярной массы от молярной концентрации растворенного вещества $M_2=f(C_{m2})$. Экстраполируя значение

- молярной массы растворенного вещества на нулевое значение концентрации, определите истинную молярную массу.
5. Узнайте у преподавателя формулу растворенного вещества, рассчитайте его молярную массу и сравните рассчитанное значение с полученным экспериментально.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что называется раствором, растворителем, растворенным веществом?
2. Какие растворы называются идеальными? В чем причина отклонения реальных растворов от идеальности? При каком условии уравнения, выведенные для идеальных растворов, можно применять к реальным? При каких концентрациях растворов электролитов и неэлектролитов обычно проявляются отклонения от идеальности?
3. Перечислите коллигативные свойства растворов. Как влияют на параметры, характеризующие эти свойства, концентрация и природа растворенного вещества и растворителя?
4. Выведите уравнения, описывающие коллигативные свойства идеальных растворов. Используя справочные данные, рассчитайте эбуллиоскопическую константу хлороформа CHCl_3 .
5. Каковы достоинства и недостатки методов определения молярной массы неэлектролита по коллигативным свойствам растворов?
6. Чем отличаются уравнения, описывающие коллигативные свойства растворов неэлектролитов и электролитов? Какие значения (завышенные или заниженные) получаются при определении молярной массы электролита криоскопическим методом?
7. Выведите уравнение, позволяющее определить кажущуюся степень диссоциации электролита по результатам изучения какого-либо из коллигативных свойств.
8. Каково назначение и устройство термометра Бекмана?

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ И КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ РАСТВОРОВ СИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Цель работы – освоение методики определения водородного показателя с помощью стеклянного электрода, определение области H^+ -функции стеклянного электрода, экспериментальное определение и расчет коэффициентов активности сильного электролита по уравнению Дебая-Хюккеля.

Приборы и оборудование:

pH-метр-милливольтметр pH-150M, стеклянный (ЭСЛ-43-07 или ЭСЛ-63-07) и хлорсеребряный (ЭВЛ1-МЗ.1) электроды или комбинированный (ЭСК-10601 или ЭСК-10301) электрод, магнитная мешалка ПЭ-6110, перемешивающий стержень, штатив для электродов, колбы мерные на 50 мл (10 шт.), пипетки на 10 мл (2 шт.), бюретки (2 шт.), промывалка, стаканы химические на 50 мл (7 шт.), пинцет.

Реактивы:

стандартные буферные растворы, имеющие pH 1,68; 3,56; 4,01; 6,86; 9,18; 12,45; раствор соляной кислоты HCl (1 M), раствор хлорида натрия NaCl (1 M).

Внеаудиторная подготовка

1. Изучите темы: теория электролитической диссоциации, сильные электролиты (активность, ионная сила, коэффициент активности), ионное произведение воды, водородный показатель, буферные растворы; электродные процессы; гальванические элементы; электродные потенциалы и ЭДС гальванических элементов; электроды (водородный, стеклянный, хлорсеребряный).
2. Ознакомьтесь с потенциометрическим методом и инструкцией по работе с pH-метром.

В любом водном растворе присутствуют ионы H^+ и OH^- . Они образуются при диссоциации воды, а также в результате процессов диссоциации и гидролиза растворенных веществ. Поскольку диссоциация воды является обратимым процессом



для него выполняется закон действующих масс (ЗДМ):

$$K_w = a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} = \gamma_{\pm}^2 C_{\text{H}^+} C_{\text{OH}^-}. \quad (9.1)$$

Уравнение ЗДМ выполняется как для чистой воды, так и для ее растворов, включая растворы кислот и щелочей. Константа равновесия для процесса диссоциации воды называется ионным произведением воды и при стандартных условиях имеет значение 10^{-14} .

Если вода не содержит примесей, то

$$a_{\text{H}^+} = a_{\text{OH}^-} \approx C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} \approx \sqrt{K_w} = 10^{-7}. \quad (9.2)$$

Так как активность (и концентрация) ионов H^+ в воде невелика, удобно характеризовать ее при помощи водородного показателя (рН), т.е. десятичного логарифма активности ионов водорода, взятого с обратным знаком:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} \approx -\lg C_{\text{H}^+}. \quad (9.3)$$

В нейтральной среде при стандартных условиях

$$\text{pH} = -\lg 10^{-7} = 7.$$

Если в воде содержатся вещества, подвергающиеся диссоциации (по типу кислоты или основания) или гидролизу, то равенство между концентрациями ионов водорода и гидроксила нарушается и среда становится кислой ($\text{pH} < 7$) или щелочной ($\text{pH} > 7$).

При нагревании диссоциация воды усиливается, а ионное произведение воды увеличивается, достигая при температуре 100°C значения $59,0 \cdot 10^{-14}$. Соответственно изменяется величина рН, которая для нейтральной среды будет иметь значение менее 7 при сохранении равенства концентраций ионов H^+ и OH^- .

рН обычно определяют потенциометрическим методом, применяя в качестве H^+ -селективного электрода стеклянный электрод.

Наряду с водородным показателем (рН) пользуются величиной рОН:

$$\text{pOH} = -\lg a_{\text{OH}^-}, \quad (9.4)$$

причем при стандартных условиях

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14. \quad (9.5)$$

Опыт 1. Стекланный электрод

Стекланный электрод является наиболее распространенным ионселективным электродом. При соприкосновении водного раствора со стеклом, состоящим из силикатов щелочных, щелочноземельных и некоторых других металлов, возможен обмен катионов металла в стекле на ионы водорода из раствора. Благодаря этой реакции на границе контакта «стекло-раствор» возникает скачок потенциала, величина которого зависит от активности H^+ в широком диапазоне изменения рН.

Кроме того, на величину скачка потенциала влияют активности других ионов, принимающих участие в процессе обмена. Так, если мешающими ионами являются ионы Na^+ , уравнение для скачка потенциала имеет вид

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ + \frac{RT}{F} \ln \left(a_{H^+} + \frac{a_{Na^+}}{K} \right), \quad (9.6)$$

где K – константа соответствующей реакции обмена ионов. Для изготовления водород-селективных стекланных электродов применяют стекла, для которых $K \gg 1$. Таким образом, в кислых, нейтральных и слабощелочных средах, когда значение a_{H^+} достаточно велико, слагаемым, учитывающим вклад ионов Na^+ , можно пренебречь, а значит скачок потенциала линейно зависит от логарифма активности H^+ , т.е. от рН.

С ростом рН среды влияние ионов Na^+ (и других щелочных металлов) усиливается, в результате чего зависимость $\Delta\varphi = f(pH)$ перестает быть линейной. Это отклонение от линейной зависимости в щелочных средах называется щелочной ошибкой стеклнного электрода. Щелочная ошибка растет с ростом температуры. Так, если при температуре до 30 °С она проявляется обычно после рН=9,5, приводя к получению заниженных результатов рН, то при 50 °С отклонения начинаются при рН=8, а при 60 °С – при 5–6. В сильно щелочных средах преобладающим является уже вклад иона щелочного металла, и стекланный электрод становится не водород-селективным, а металл-селективным электродом. В этой области, использовать стекланный электрод для определения рН нельзя.

Помимо щелочной ошибки существует и кислотная, противоположная по знаку щелочной. Она в наибольшей степени проявляется

в случае кислот с анионами малого размера и, вероятно, связана с адсорбцией анионов. Область, в которой потенциал линейно зависит от рН, называется областью водородной функции стеклянного электрода. В настоящее время разработаны такие стекла, которые позволяют измерять рН стеклянным электродом в области от -2 до +14. Для стеклянных электродов, обычно применяемых в лаборатории, этот диапазон уже и составляет примерно 0–12 (верхний предел указан для растворов с содержанием Na^+ не выше 0,1 М).

Конструктивно стеклянный электрод представляет собой стеклянную трубку с выдутым на одном конце шариком, который заполнен раствором соляной кислоты с погруженным в нее хлорсеребряным электродом (серебряной проволокой, покрытой слоем труднорастворимой соли AgCl) (рис. 9.1). Внутренний хлорсеребряный электрод выполняет функцию устройства, осуществляющего смену одних носителей заряда на другие, а именно ионов, обеспечивающих электропроводность стекла, на электроны, играющие ту же роль во внешнем металлическом токоотводе. Смена носителей осуществляется за счет обратимой окислительно-восстановительной реакции



Она отличается высокой скоростью и практически постоянством активностей всех участвующих в процессе веществ. Благодаря этому на границе контакта устанавливается устойчивая и воспроизводимая разность потенциалов.

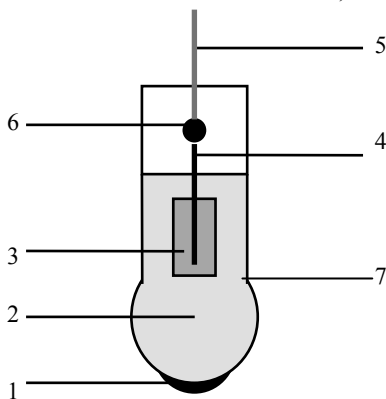


Рис. 9.1. Схема стеклянного электрода: 1 – мембрана из специального стекла; 2 – внутренний раствор электролита; 3 – слой плохо растворимой соли AgCl ; 4 – серебряная проволока; 5 – токоотвод; 6 – припой; 7 – корпус электрода

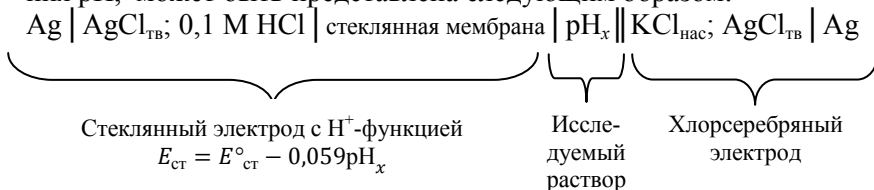
Электродом сравнения при измерении рН служит внешний хлорсеребряный электрод, отличающийся от внутреннего тем, что электролитом для него служит раствор KCl , а не HCl . Достоинствами этого электрода сравнения являются простота эксплуатации и хорошо воспроизводящаяся, стабильная величина электродного потенциала. Последнее обусловлено стабильностью концентрации ионов Ag^+ в растворе, заполняющем электрод. Так, в данном случае для системы «раствор - осадок» уравнение закона действующих масс имеет вид

$$a_{Ag^+} a_{Cl^-} = PR_{AgCl} . \quad (9.7)$$

Отсюда следует, что активность ионов Ag^+ будет определяться температурой, влияющей на величину PR_{AgCl} , и активностью ионов Cl^- . В случае проведения измерений при комнатной температуре колебания температуры незначительны и слабо влияют на величину PR . Что же касается концентрации ионов Cl^- , то при использовании для заполнения электрода насыщенного раствора KCl , она сохраняет постоянное значение даже при испарении части растворителя, так как избыточное количество KCl в этом случае выпадает в осадок. Дополнительным достоинством насыщенного раствора KCl является низкий диффузионный потенциал на границе контакта «исследуемый раствор – раствор, заполняющий электрод сравнения». Последнее обусловлено близостью подвижностей ионов K^+ и Cl^- в сочетании с их высокой концентрацией.

Значения электродного потенциала хлорсеребряного электрода при различных температурах представлены в табл. 1 ПРИЛОЖЕНИЯ.

Схема гальванического элемента, используемого для определения рН, может быть представлена следующим образом:



Поскольку сопротивление стеклянной мембраны велико, для измерения ЭДС такого элемента используют высокоомные потенцио-

метры. Применение стеклянного электрода позволяет измерять рН с точностью $\pm 0,01$.

Выполнение опыта

1. Ознакомьтесь с измерительной установкой, состоящей из рН-метра и штатива с электродами, погруженными в стакан с дистиллированной водой. Стакан установлен на магнитной мешалке, на дне стакана находится перемешивающий стержень.
2. Включите прибор в сеть и прогрейте не менее 10 мин, после чего переведите прибор в режим установки температуры и выведите на табло прибора то значение, которое соответствует показанию погруженного в раствор термометра. Запишите температуру. После этого переведите прибор в режим «рН».
3. Перед измерением ЭДС извлеките пробку из отверстия в корпусе хлорсеребряного электрода. Проверьте наличие насыщенного раствора KCl внутри электрода.
4. Проверьте правильность работы прибора по буферному раствору с $\text{pH}=4,01$. Для этого осторожно извлеките электроды из стакана, ополосните их дистиллированной водой из промывалки и осушите фильтровальной бумагой. **ВНИМАНИЕ!** Стеклянный электрод хрупок, поэтому прикасайтесь бумагой к электроду осторожно, стараясь не повредить стеклянную мембрану. Налейте в стакан с надписью «4,01» соответствующий буферный раствор и промойте в нем электроды. После этого определите рН новой порции буферного раствора, погрузив в него электроды на глубину примерно 2 см и выждав 2-3 мин для установления показания.
5. Если значения отличаются от величины 4,01 более чем на 0,05, откалибруйте прибор, вращая ручку «буфер». **ВНИМАНИЕ!** Использованный буферный раствор не возвращайте в бутылку, а вылейте.
6. Проверьте показания рН-метра по другому буферному раствору, указанному преподавателем. Буферный раствор наливайте в стакан, на котором указано соответствующее значение рН. При необходимости отрегулируйте прибор при помощи винта крутизны характеристики на боковой панели.

- Измерьте значения pH для всех остальных стандартных буферных растворов. Данные используйте для определения области водородной функции стеклянного электрода.

Оформление опыта

- Запишите температуру, при которой производились измерения.
- Внесите результаты в табл. 9.1.

Таблица 9.1

Результаты измерений pH с помощью стеклянного электрода

№ п/п	pH _{станд}	pH _{изм}	$\Delta \text{pH} = \text{pH}_{\text{станд}} - \text{pH}_{\text{изм}}$
1			
...			

- Постройте график зависимости измеренного значения pH от действительного, указанного на бутылки со стандартным буферным раствором, $\text{pH}_{\text{изм}} = f(\text{pH}_{\text{станд}})$, а также зависимости разности между этими значениями от $\text{pH}_{\text{станд}}$. $\Delta \text{pH} = f(\text{pH}_{\text{станд}})$.
- На основании построенных графиков определите область водородной функции для использованного стеклянного электрода при конкретном значении температуры.

Опыт 2. Определение коэффициентов активности для растворов сильного электролита

Электролиты, диссоциирующие в водном растворе нацело, называются сильными. К ним относятся соли, гидроксиды s-элементов I и II групп периодической системы (за исключением Be и Mg), а также некоторые неорганические кислоты (например, соляная, серная, азотная и другие). Для растворов сильных одноосновных кислот, например HCl, уравнение диссоциации имеет вид:



а концентрация ионов водорода равна концентрации кислоты. Для двухосновных кислот она равна удвоенной концентрации кислоты только при условии полной диссоциации по обоим ступеням.

Поскольку рН раствора определяется активностью ионов водорода, измерения рН растворов сильных кислот известных концентраций позволяет вычислить коэффициенты активности:

$$\gamma = \frac{a_{\text{H}^+}}{c_{\text{H}^+}} = \frac{10^{-\text{pH}}}{c_{\text{H}^+}}. \quad (9.8)$$

Коэффициенты активности могут быть также рассчитаны по уравнению Дебая-Хюккеля:

$$\ln \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I} \quad (\text{предельный закон,} \\ \text{выполняется при } I \leq 0,01 \text{ моль/л}), \quad (9.9)$$

где A – постоянная, определяемая температурой и диэлектрической проницаемостью растворителя, z – зарядовое число иона, а I – ионная сила раствора:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2. \quad (9.10)$$

При $I > 0,01$ моль/л для расчета коэффициентов активности используют второе приближение закона Дебая-Хюккеля, однако в этом случае соответствующее уравнение содержит эмпирические константы.

Выполнение опыта

1. По результатам **опыта 1** определите максимальную концентрацию соляной кислоты, для которой еще не проявляется кислотная ошибка стеклянного электрода.
2. Изучите зависимость рН раствора сильной кислоты от ее концентрации, используя для приготовления растворов метод последовательного разбавления. Для этого сделайте следующее:
 - 2.1. В мерную колбу на 50 мл добавьте из бюретки 10 мл исходного раствора кислоты (раствора № 1 с концентрацией C_1). Доведите дистиллированной водой объем раствора в мерной колбе до метки. Закройте колбу пробкой и тщательно перемешайте раствор. Концентрация полученного раствора № 2 составит $C_2 = 1/5 C_1$.
 - 2.2. Пипеткой отберите из колбы 10 мл полученного раствора № 2, перенесите его в другую мерную колбу на 50 мл и также разбавьте дистиллированной водой. Таким образом будет получен раствор № 3 ($C_3 = 1/5 C_2$).

- 2.3. Промойте пипетку раствором № 3, для чего несколько раз последовательно набирайте его в пипетку, а затем сливайте обратно в колбу. После этого приготовьте раствор следующей концентрации, повторив п. 2.2, и т.д.
- 2.4. После того как будет приготовлено указанное преподавателем количество растворов, измерьте их pH. Измерение pH проводите в стакане на 50 мл, переходя от менее к более концентрированному раствору. Перед измерением предварительно ополосните стакан изучаемым раствором. Результаты измерений внесите в табл. 9.2.
3. Изучите зависимость pH растворов сильной кислоты от содержания в растворе другого сильного электролита (NaCl).
 - 3.1. Приготовьте растворы, концентрация соляной кислоты в которых одинакова, а концентрация хлорида натрия различна. Для этого внесите из бюреток в мерные колбы на 50 мл указанные преподавателем объемы растворов HCl (0,1 М) и NaCl (1 М или 10 М), после чего доведите объемы растворов в колбах дистиллированной водой до метки. Закройте колбы пробками и тщательно перемешайте растворы.
 - 3.2. Измерьте pH полученных растворов в соответствии с рекомендациями п. 2.4. Результаты измерений внесите в табл. 9.3.

Оформление опыта

1. Запишите температуру, при которой проводились измерения.
2. Напишите уравнение диссоциации сильной кислоты.
3. Определение коэффициента активности по зависимости pH раствора сильной кислоты от ее концентрации.
 - 3.1. Заполните табл. 9.2.

Таблица 9.2

Зависимость pH раствора сильной кислоты от ее концентрации

№ п/п	Концентрация кислоты C , моль/л	$-\lg C$	$pH_{ид}$	$pH_{изм}$	$I=1/2 \sum C_i z_i^2$, моль/л	$\lg \gamma = pH_{изм} - \lg C$	Значения γ		
							Получ.	По (9.7)	Справ.
1	$C_1 = \dots$								
2	$C_2 = \dots$								
3	$C_3 = \dots$								
...									

- 3.2. Постройте график зависимости $pH_{изм} = f(C)$. Нанесите на этот же график аналогичную зависимость для идеального раствора, у которого $\gamma = 1$ и

$$pH_{ид} = -\lg C. \quad (9.11)$$

Сделайте вывод о том, можно ли считать исследуемый раствор идеальным.

- 3.3. Рассчитайте коэффициенты активности исследуемого раствора по измеренной величине pH , оцените погрешность определения коэффициента активности по погрешности определения $pH (\pm 0,01)$.
- 3.4. Для случаев, когда $I \leq 0.01$, сравните полученные значения со значениями, рассчитанными по уравнению Дебая-Хюккеля, для остальных случаев – со справочными данными.
4. Определение коэффициента активности по зависимости pH растворов сильной кислоты от содержания в растворе другого сильного электролита ($NaCl$).
- 4.1. Рассчитайте концентрации компонентов в исследованных растворах и заполните табл. 9.3.

Таблица 9.3

Составы растворов для изучения зависимости pH раствора сильной кислоты от концентрации в нем хорошо растворимой соли

№ п/п	Концентрация исходного раствора, моль/л		Объем раствора, мл			Концентрация компонентов в полученном растворе, моль/л	
	HCl	NaCl	HCl	NaCl	Общий	HCl	NaCl
1							
...							

- 4.2. Внесите результаты измерений и расчетов в табл. 9.4.

Таблица 9.4

Зависимость pH раствора сильной кислоты от концентрации в нем соли

№ п/п	C_{HCl} , моль/л	C_{NaCl} , моль/л	$I = 1/2 \sum C_i z_i^2$, моль/л	$-\lg C_{HCl}$	$pH_{изм}$	$\lg \gamma = pH_{изм} - \lg C_{HCl}$	Значения γ	
							Получ.	По (9.7)
1								
...								

- 4.3. Постройте график зависимости $\lg \gamma = f(\lg \sqrt{I})$.
- 4.4. Укажите область значений ионной силы, для которых полученные экспериментально значения совпадают со значениями, рассчитанными по уравнению Дебая-Хюккеля.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что называется водородным показателем (рН)? Каково его значение для различных сред? Почему рН дистиллированной воды меньше 7?
2. Опишите устройство стеклянного электрода и принцип его действия.
3. Каково назначение внутреннего хлорсеребряного электрода, содержащегося в стеклянном электроде?
4. Что называется областью водородной функции стеклянного электрода? Каковы причины кислотной и щелочной ошибок?
5. При каких условиях стеклянный электрод становится катион-селективным?
6. Какие еще электроды можно использовать для определения рН?
7. Дайте определение понятию «термодинамическая активность». Что такое среднеионный коэффициент активности и как его можно определить?
8. Приведите уравнение предельного закона Дебая-Хюккеля. В каком диапазоне изменения ионной силы оно выполняется?
9. Какие допущения использованы при выводе уравнения Дебая-Хюккеля?
13. От каких факторов зависит коэффициент активности? Влияет ли на активность ионов водорода добавление сильного электролита, не содержащего одноименных ионов? При каких условиях активность ионов водорода практически равна концентрации?

БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

Цель работы – получение буферных растворов и определение их pH и буферной емкости, освоение потенциометрического метода определения pH.

Приборы и оборудование:

pH-метр-милливольтметр pH-150M, стеклянный (ЭСЛ-43-07 или ЭСЛ-63-07) и хлорсеребряный (ЭВЛ1-МЗ.1) электроды или комбинированный (ЭСК-10601 или ЭСК-10301) электрод, магнитная мешалка ПЭ-6110, перемешивающий стержень, штатив для электродов, колба на 250 мл, бюретки (2 шт.), цилиндр мерный на 100 мл, стаканы химические на 50 мл (5 шт.) и на 100 мл (1 шт.), промывалка, пинцет.

Реактивы:

стандартные буферные растворы, имеющие pH 1,68; 3,56; 4,01; 6,86; 9,18;

растворы кислот: соляной HCl (1 М), уксусной CH₃COOH (0,1 М), бензойной C₆H₅COOH (0,08 М);

растворы оснований: гидроксида натрия NaOH или калия КОН (0,5 М), гидроксида аммония NH₄OH (0,1 М);

растворы солей: аммония NH₄Cl (0,1 М), гидроортофосфата натрия Na₂HPO₄ (0,1 М); дигидроортофосфата натрия NaH₂PO₄ (0,1 М); ацетата натрия CH₃COONa (0,1 М), бензоата натрия C₆H₅COONa (0,1 М).

Внеаудиторная подготовка

1. Изучите темы: сильные и слабые электролиты, ионное произведение воды, водородный показатель, буферные растворы; электродные процессы и электродвижущие силы; гальванические элементы; электродные потенциалы и ЭДС гальванических элементов; электроды (стеклянный, хлорсеребряный).
2. Ознакомьтесь с потенциометрическим методом и с инструкцией по работе с pH-метром.

При добавлении сильной кислоты или сильного основания рН любого раствора будет изменяться, однако существуют такие растворы, для которых это изменение будет относительно слабым. Они называются буферными. Способность раствора противостоять изменению водородного показателя, называемая буферным действием, оценивается по буферной емкости, которую можно определить как производную от количества щелочи, добавляемой к 1 л раствора, по рН:

$$\beta = \frac{dC_{\text{щ}}}{d\text{pH}}. \quad (10.1)$$

В соответствии с (10.1) буферная емкость характеризует то количество щелочи, которое нужно добавить к 1 л раствора для изменения его рН на единицу при условии, что буферное действие сохраняется постоянным.

Если к раствору добавляют не щелочь, а кислоту, то так как при добавлении кислоты рН уменьшается,

$$\beta = -\frac{dC_{\text{к}}}{d\text{pH}}. \quad (10.2)$$

Высокой буферной емкостью в средах, близких к нейтральным, обладают растворы, содержащие одновременно слабый электролит (кислоту или основание) и его соль, или две соли, соответствующие разным ступеням диссоциации многоосновной кислоты, например:

CH_3COOH и CH_3COONa (ацетатный),
 NH_4Cl и NH_4OH (аммиачный),
 NaHCO_3 и Na_2CO_3 (карбонатный),
 Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 (фосфатный буфер).

Буферное действие таких растворов основано на одновременном присутствии компонентов, способных нейтрализовать и кислоту, и щелочь. Так, в ацетатном буфере добавляемые щелочи нейтрализуются кислотой CH_3COOH , а кислоты – солью CH_3COONa :



причем оба эти процесса смещены в сторону продуктов реакции, благодаря присутствию в составе продуктов слабых электролитов (соответственно H_2O и CH_3COOH). Аналогичные процессы приводят к поддержанию примерного постоянства рН в случае буферных растворов, полученных из двух солей, причем здесь роль кислоты

играет соль, содержащая больше ионов водорода. Значительной буферной емкостью обладают растворы солей многоосновных кислот, например, Na_3PO_4 , причем здесь буферное действие связано с присутствием в составе раствора как самой соли, так и продукта ее гидролиза. На практике применяют также универсальные буферные системы, получаемые при добавлении щелочи к смеси слабых кислот с различными значениями констант диссоциации.

pH буферного раствора определяется соотношением концентраций частиц, которые присутствуют в уравнении диссоциации слабого электролита, входящего в его состав. Так, для ацетатного буфера согласно закону действующих масс

$$K_d = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}, \quad (10.3)$$

откуда

$$\text{pH} = -\lg K_d - \lg \frac{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}. \quad (10.4)$$

При расчете pH отношение равновесных концентраций CH_3COO^- и CH_3COOH может быть заменено на отношение количеств соли и кислоты, использованных для приготовления буфера. Вносимая при такой замене ошибка невелика, поскольку процессы диссоциации кислоты и гидролиза соли, изменяющие содержание CH_3COO^- и CH_3COOH , протекают незначительно, и, кроме того, влияние их на соответствующие концентрации частично взаимно компенсируется.

При добавлении к буферу, например, соляной кислоты благодаря реакции (10.П) происходит превращение части соли CH_3COONa в кислоту CH_3COOH , т.е. концентрация соли уменьшается, а кислоты – увеличивается, однако если количество добавленной HCl невелико по сравнению с количествами компонентов, образующих буфер, изменение pH будет несущественно. Как следует из (10.4), если объем буфера V_b , объем добавленной кислоты V_k , концентрации соли и кислоты в буфере соответственно C_c и C_k , а концентрация добавляемой кислоты C , то новое значение pH буферного раствора можно определить следующим образом:

$$\text{pH}' = -\lg K_d - \lg \frac{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} V_b - C V_k}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}} V_b + C V_k}. \quad (10.5)$$

По аналогии можно рассчитать и изменение pH при добавлении к буферу щелочи, однако в этом случае в результате нейтрализации увеличиваться будет количество соли, а количество кислоты — уменьшаться.

Значение буферной емкости может быть получено в результате совместного решения уравнений законов действующих масс для диссоциации воды

$$C_{H^+}C_{OH^-} = K_w, \quad (10.6)$$

для диссоциации слабого электролита (10.3), а также уравнения электронейтральности раствора, которое для ацетатного буфера записывается следующим образом:

$$C_{Na^+} + C_{H^+} = C_{OH^-} + C_{CH_3COO^-}. \quad (10.7)$$

Учитывая, что суммарная концентрация диссоциированной и недиссоциированной форм кислоты в растворе постоянна

$$C_{CH_3COO^-} + C_{CH_3COOH} = C_{общ} = \text{const}, \quad (10.8)$$

уравнение для константы диссоциации (10.3) можно переписать следующим образом:

$$K_d = \frac{C_{H^+}C_{CH_3COO^-}}{C_{общ} - C_{CH_3COO^-}}, \quad (10.9)$$

откуда

$$C_{CH_3COO^-} = \frac{K_d C_{общ}}{K_d + C_{H^+}}. \quad (10.10)$$

Тогда

$$C_{Na^+} = \left(\frac{K_w}{C_{H^+}} - C_{H^+} \right) + \frac{K_d C_{общ}}{K_d + C_{H^+}}. \quad (10.11)$$

Концентрация ионов натрия равна концентрации щелочи, поэтому для определения буферной емкости β следует продифференцировать полученное выражение для C_{Na^+} по pH, предварительно выразив C_{H^+} через pH ($C_{H^+} = 10^{-pH}$). В средах, близких к нейтральным ($pH \approx 7$), значение производной от $\left(\frac{K_w}{C_{H^+}} - C_{H^+} \right)$ невелико. Пренебрегая соответствующей величиной, получим

$$\beta = 2,3 \frac{K_d C_{общ} C_{H^+}}{(K_d + C_{H^+})^2}. \quad (10.12)$$

Для случая, если буферный раствор состоит из слабого основания и его соли, величина буферной емкости определяется соотношением:

$$\beta = 2,3 \frac{K_{\text{д, осн}} K_{\text{W}} C_{\text{общ}} C_{\text{H}^+}}{(K_{\text{W}} + K_{\text{д, осн}} C_{\text{H}^+})^2} = 2,3 \frac{\frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{д, осн}}} C_{\text{общ}} C_{\text{H}^+}}{(\frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{д, осн}}} + C_{\text{H}^+})^2} = 2,3 \frac{K_{\text{Г}} C_{\text{общ}} C_{\text{H}^+}}{(K_{\text{Г}} + C_{\text{H}^+})^2}, \quad (10.13)$$

где $K_{\text{д, осн}}$ – константа диссоциации основания, а $K_{\text{Г}}$ – константа гидролиза соли, образованной этим основанием. При выводе этого уравнения целесообразно использовать соотношение (10.2) для буферной емкости.

Из (10.12) и (10.13) следует, что величина буферной емкости раствора зависит от его состава, определяющего C_{H^+} , и имеет максимум при $C_{\text{H}^+} = K_{\text{д}}$. Последнее, согласно (10.3), достигается в случае, когда концентрации кислоты и соли одинаковы. Если C_{H^+} отличается от $K_{\text{д}}$ более чем в 10 раз, то буферная емкость резко уменьшается, поэтому на практике используют растворы, в которых соотношение количеств слабого электролита и его соли лежит в пределах 0,1–10. Максимальное значение буферной емкости не зависит от природы слабого электролита и определяется только концентрацией:

$$\beta_{\text{max}} = \frac{2,3}{4} C_{\text{общ}}. \quad (10.14)$$

При разбавлении буферного раствора величина буферной емкости уменьшается (см. 10.14), однако значение pH сохраняет постоянное значение.

При изменении температуры буферная емкость раствора меняется, причем это изменение проявляется сильнее для буферов, полученных на основе слабого основания. Последнее обусловлено зависимостью от температуры констант диссоциации и большей чувствительностью к изменению температуры ионного произведения воды (K_{W}) по сравнению с другими константами ($K_{\text{д}}$ и $K_{\text{д, осн}}$).

Аналогичный анализ системы, полученной при смешивании сильного основания и сильной кислоты, приводит к уравнению:

$$\beta = 2,3(C_{\text{H}^+} + C_{\text{OH}^-}), \quad (10.15)$$

откуда следует, что в этом случае буферная емкость имеет существенное значение только в сильнокислых (pH<3) или сильнощелочных (pH>11) средах. При pH=7 она достигает минимального значения, равного $4,6 \cdot 10^{-7}$ моль/л (при 25 °C).

Выполнение опыта

1. Включите рН-метр и прогрейте его в течение не менее 10 мин. Во время прогрева рН-метра приготовьте буферный раствор. Для этого внесите в колбу на 250 мл при помощи цилиндра указанные преподавателем объемы 0,1 М растворов солей. Содержимое колбы перемешайте.
2. Определите температуру раствора. Переведите прибор в режим установки температуры и выведите на табло прибора то значение, которое соответствует показанию погруженного в раствор термометра. Запишите температуру. После этого переведите прибор в режим «рН».
3. Откалибруйте рН-метр по стандартному буферному раствору с $\text{pH}=4,01$.
4. Проверьте правильность показаний рН-метра по стандартному буферному раствору с $\text{pH}=6,86$. В случае если для этого раствора показания на табло отличаются от значения 6,86, отрегулируйте рН-метр, вращая винт регулировки крутизны характеристики на боковой панели прибора.
5. Определите, какой компонент (кислота или щелочь) и в каком количестве необходим для нейтрализации полученного раствора. Для этого:
 - 5.1. При помощи пипетки перенесите 50 мл полученного раствора в стакан на 100 мл.
 - 5.2. Внесите в стакан перемешивающий стержень, поставьте стакан на магнитную мешалку, включите ее и отрегулируйте скорость вращения.
 - 5.3. Измерьте рН полученного раствора при помощи рН-метра и по значению рН определите, какой компонент (кислоту или щелочь) следует добавить к буферному раствору, чтобы среда стала нейтральной. Если для буфера $\text{pH}>7$, то добавлять следует кислоту, если $\text{pH}<7$ – щелочь.
 - 5.4. Добавляйте выбранный компонент в стакан с буферным раствором из бюретки по 0,5 мл, измеряя каждый раз значение рН, до тех пор, пока оно не станет выше 7,5 (при добавлении щелочи) или ниже 6,5 (при добавлении кислоты). Полученную зависимость используйте для определения количества щелочи

или кислоты, которое необходимо добавить к буферному раствору, чтобы значение рН достигло 7,0.

- 5.5. Вылейте раствор из стакана и вымойте стакан.
6. Определите буферную емкость полученного раствора. Для этого:
 - 6.1. При помощи пипетки перенесите 50 мл буферного раствора в стакан на 100 мл.
 - 6.2. Внесите в стакан перемешивающий стержень, поставьте стакан на магнитную мешалку и включите ее.
 - 6.3. Добавляйте в стакан щелочь порциями по 0,5 мл, каждый раз измеряя рН, до тех пор, пока оно не станет выше 9,0. Полученную зависимость используйте для графического определения буферной емкости раствора.
 - 6.4. Вылейте раствор из стакана и вымойте стакан.
 - 6.5. Повторите пп. 6.1-6.4, добавляя в стакан с буфером вместо щелочи кислоту. Добавление кислоты закончите, когда рН станет ниже 5,0.

Оформление опыта

1. Запишите температуру.
2. Заполните табл. 10.1 и 10.2.

Таблица 10.1

Состав и характеристика буферного раствора

Компоненты буферного раствора	Исходная концентра- ция компо- нента, C , моль/л	Объем компо- нента V , мл	Количес- тво компо- нента $n=CV$, моль	Соотношение количеств компонентов n_1/n_2	рН бу- ферного раствора	Компонент, необходи- мый для ней- трализации раствора
1. ...						
2. ...						

3. По данным табл. 10.2 постройте график $\text{pH}=f(V)$, где V – объем добавляемого компонента. Графически определите объем, при котором рН становится равным 7,0.
4. Сравните определенное количество компонента с расчетным, для этого:
 - 4.1. По (10.4) определите, при каком соотношении между количествами компонентов буферного раствора (n_1/n_2) рН равен 7,0.

4.2. Укажите, какой из компонентов буферного раствора реагирует с добавляемым компонентом (кислотой или щелочью), и приведите соответствующее уравнение реакции.

4.3. Рассчитайте, сколько молей кислоты или щелочи (n) следует добавить к буферному раствору, чтобы соотношение между его компонентами стало равно значению, соответствующему $pH=7,0$:

$$\left(\frac{n_1}{n_2}\right)_{pH=7} = \frac{n_{1,исх} \pm n}{n_{2,исх} \mp n}. \quad (10.16)$$

4.4. По рассчитанному количеству добавляемого вещества (n) и по концентрации его раствора (C) определите объем

$$V = \frac{n}{C}. \quad (10.17)$$

4.5. Сравните полученное значение с найденным экспериментально.

Таблица 10.2

Нейтрализация полученного раствора

Объем буферного раствора, мл					
Добавляемый компонент					
Концентрация добавляемого компонента, моль/л					
Объем добавляемого компонента (кислоты или щелочи), мл	0,5	1,0	1,5	2,0	...
pH					

- Заполните табл. 10.3.
- По данным табл. 10.3 постройте график зависимости pH от количеств добавленных кислоты и щелочи.
- Определите буферную емкость β графическим дифференцированием полученной зависимости.
- Постройте графики зависимостей $\beta=f(pH)$. Определите pH, при котором раствор имеет максимальную буферную емкость.
- По исходному составу буферного раствора и количеству кислоты или щелочи, которое необходимо добавить для получения раствора с максимальной буферной емкостью, определите, каково соотношение между компонентами в растворе с $\beta_{\max}$.

$$\left(\frac{n_1}{n_2}\right)_{\beta_{\max}} = \frac{n_{1,исх} \pm n}{n_{2,исх} \mp n}. \quad (10.18)$$

11. Рассчитайте значение рН раствора с максимальной буферной емкостью ($\text{pH}_{\beta_{\max}} = \text{p}K$) и сравните это значение с полученным экспериментально.

Таблица 10.3

Определение буферной емкости раствора

Объем буферно- го рас- твора, мл	Добавление кислоты					Добавление щелочи				
	Концен- трация кислоты, моль/л	Добав- лен- ный объем, мл	Количе- ство $n=CV$, моль	рН	β	Концен- трация щелочи, моль/л	Добав- ленный объем, мл	Количес- тво $n=CV$, моль	рН	β
		1,0					1,0			
		1,5					1,5			
		...					...			

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что называется водородным показателем (рН)? Какие значения он принимает в кислых, нейтральной и щелочных средах? Изменяется ли рН воды и водного раствора с ростом температуры?
2. Каков принцип действия стеклянного электрода?
3. Что такое буферное действие, буферный раствор, буферная емкость? Какие системы обладают высоким буферным действием?
4. Объясните принцип действия буферного раствора.
5. Выведите уравнение для буферной емкости растворов, образованных слабой кислотой и ее солью и слабым основанием и его солью? От каких факторов зависит буферная емкость? Как экспериментально ее определить?
6. Каково значение буферной емкости растворов, полученных при смешивании сильных кислоты и основания в разных средах?
7. Чем определяется рН буферного раствора? При каком значении рН буферный раствор имеет максимальную буферную емкость?
8. Отличаются ли по буферному действию водопроводная и дистиллированная вода?

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Цель работы – освоение методики определения водородного показателя и изучение влияния примесей на pH воды.

Приборы и оборудование:

pH-метр-милливольтметр pH-150M, стеклянный (ЭСЛ-43-07 или ЭСЛ-63-07) и хлорсеребряный (ЭВЛ1-МЗ.1) электроды или комбинированный (ЭСК-10601 или ЭСК-10301) электрод, магнитная мешалка ПЭ-6110, перемешивающий стержень, штатив для электродов, бюретки (2 шт.), цилиндр мерный на 500 мл, колба коническая на 250 мл, стаканы химические на 800 мл, на 50 мл (8 шт.), термометры, промывалка, пинцет.

Реактивы:

стандартные буферные растворы, имеющие pH 3,56; 4,01; 6,86; 9,18;

растворы солей: хлоридов натрия NaCl (0,1 М), калия KCl (насыщенного); аммония NH_4Cl (0,1 М), бария BaCl_2 (0,1 М), кальция CaCl_2 (0,1 М), цинка ZnCl_2 (0,1 М), алюминия AlCl_3 (0,1 М), хрома CrCl_3 (0,1 М), железа FeCl_3 (0,1 М); нитратов натрия NaNO_3 (0,1 М), аммония NH_4NO_3 (0,1М), свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (0,1 М), диоксоурана $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (0,1 М); сульфатов натрия Na_2SO_4 (0,1 М), аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (0,1 М), меди CuSO_4 (0,1 М), кадмия CdSO_4 (0,1 М), магния MgSO_4 (0,1 М), цинка ZnSO_4 (0,1 М); сульфита калия K_2SO_3 (0,1 М); ортофосфата натрия Na_3PO_4 (0,1 М); гидроортофосфата натрия Na_2HPO_4 (0,1 М); дигидроортофосфата натрия NaH_2PO_4 (0,1 М); хромата калия K_2CrO_4 (0,1 М); тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (0,1 М); карбонатов калия K_2CO_3 (0,1 М), натрия Na_2CO_3 (0,1 М); гидрокарбоната натрия NaHCO_3 (0,1 М); ацетатов натрия CH_3COONa (0,1 М), аммония $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (0,1 М); оксалатов натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (0,1 М), аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (0,1 М);

раствор кислоты HCl (0,1 М);

раствор щелочи NaOH (0,1 М);

водопроводная и дистиллированная вода.

Внеаудиторная подготовка

1. Изучите темы: слабые электролиты (константа диссоциации, степень диссоциации), ионное произведение воды, водородный показатель, буферные растворы; гидролиз солей (константа гидролиза, степень гидролиза); электродные процессы; гальванические элементы; электродные потенциалы и ЭДС гальванических элементов; электроды (стеклянный, хлорсеребряный).
2. Ознакомьтесь с потенциометрическим методом и с инструкцией по работе с рН-метром.

Как было отмечено выше (см. *работу 9*), рН водного раствора определяется его температурой, а также природой и концентрацией растворенных веществ. При комнатной температуре рН абсолютно чистой воды составляет 7. При нагревании из-за усиления диссоциации воды, приводящего к росту концентраций ионов H^+ и OH^- , рН падает вплоть до значения 6,1 при температуре кипения.

При контакте воды с воздухом происходит ее насыщение диоксидом углерода CO_2 . Растворяясь в воде, он образует слабую кислоту, что приводит к смещению рН воды в сторону меньших значений. Кроме того, кислая реакция используемой обычно в лаборатории дистиллированной воды связана с присутствием примесей, которые не удалось удалить при дистилляции.

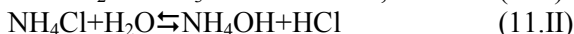
В отличие от дистиллированной воды, водопроводная вода обычно имеет щелочную реакцию. Последнее обусловлено гидролизом присутствующих в ней гидрокарбонатов. Щелочную реакцию дают также фосфаты, которые в ряде случаев используют для умягчения воды (т.е. для связывания ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}).

Природная вода может иметь как кислую, так и щелочную реакцию. Кислая реакция, как правило, свидетельствует о присутствии гуминовых кислот и более характерна для торфяников.

Для дождевой воды водородный показатель имеет значение менее 7. Это связано с загрязнением атмосферы кислотными оксидами, присутствующими в выхлопных газах автомобилей и газовых выбросах промышленных предприятий.

Опыт 1. Водородный показатель растворов солей

Если кислота и/или основание, образующие соль, относятся к слабым электролитам, то такие соли могут вступать в реакцию с водой, называемую гидролизом.



или в ионно-молекулярном виде



Из приведенных уравнений видно, что при гидролизе разрушается связь между ионами водорода и гидроксила в молекуле воды, но взамен образуются связи между H^+ и кислотным остатком (для соли, образованной слабой кислотой) или между OH^- и катионом (для соли, образованной слабым основанием). Равновесие реакции гидролиза соли, образованной только одним слабым электролитом, обычно смещено в сторону исходных веществ. Это обусловлено тем, что ионное произведение воды обычно значительно ниже константы диссоциации других слабых электролитов, а значит соответствующая связь в молекуле воды прочнее, чем в слабом электролите. В зависимости от того, какой из ионов (H^+ или OH^-) образуется в результате гидролиза соли, происходит либо подкисление, либо подщелачивание среды.

Для определения значения рН среды можно воспользоваться уравнением закона действующих масс, которое, например для реакции (11.I, 11.III), имеет вид

$$K_r = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COOH}} c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}. \quad (11.1)$$

Поскольку при наличии в системе слабых электролитов (в данном случае CH_3COOH и H_2O) имеют место процессы их диссоциации, справедливы также соответствующие уравнения закона действующих масс для диссоциации (10.3) и (9.1). Сочетание уравнений (11.1), (10.3) и (9.1) позволяет рассчитать константу гидролиза через ионное произведение воды и константу диссоциации слабого электролита:

$$K_r = \frac{K_w}{K_r}. \quad (11.2)$$

Аналогичное уравнение может быть получено для константы гидролиза соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой.

Если соль образована только одним слабым электролитом и он диссоциирует по нескольким ступеням (т.е. имеет формулу H_nA_n или $M(OH)_n$), то по нескольким ступеням протекает и гидролиз соли. В этом случае для i -той ступени гидролиза

$$K_{\Gamma i} = \frac{K_w}{K_{д(n-i+1)}}, \quad (11.3)$$

где n – число ионов H^+ или OH^- в соответствующем слабом электролите.

В случае если оба электролита (и кислота, и основание), образовавших соль, являются слабыми, гидролиз, как правило, идет до конца, а константа гидролиза может быть рассчитана следующим образом:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_{д(к)}K_{д(о)}}, \quad (11.4)$$

где индексы «к» и «о» относятся соответственно к кислоте и основанию.

По величинам констант гидролиза может быть рассчитана величина pH раствора соли. Так, например, для соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием, из уравнения закона действующих масс для процесса гидролиза следует, что

$$C_{OH^-} \approx \sqrt{K_{\Gamma} C_{соли}} \quad (11.5)$$

и

$$\begin{aligned} pH &= -\lg \frac{K_w}{C_{OH^-}} = -\lg K_w + 1/2 \lg K_{\Gamma} + 1/2 \lg C_{соли} = \\ &= 7 - 1/2 \lg K_{д} + 1/2 \lg C_{соли} > 7. \end{aligned} \quad (11.6)$$

Аналогично, для соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой,

$$C_{H^+} \approx \sqrt{K_{\Gamma} C_{соли}} \quad (11.7)$$

и

$$\begin{aligned} pH &= -1/2 \lg K_{\Gamma} - 1/2 \lg C_{соли} = \\ &= 7 + 1/2 \lg K_{д} - 1/2 \lg C_{соли} < 7. \end{aligned} \quad (11.8)$$

Наконец, в случае, если соль образована двумя слабыми электролитами (и кислотой, и основанием), раствор соли имеет реакцию,

близкую к нейтральной, а значение рН может быть определено следующим образом:

$$\text{pH} = 7 - 1/2(\lg K_{\text{д (к)}} - \lg K_{\text{д (о)}}). \quad (11.9)$$

В целом кислая или щелочная реакция среды для такой соли будет определяться тем, какой из электролитов (соответственно кислота или основание) имеет большую константу диссоциации.

Выполнение опыта

1. Ознакомьтесь с измерительной установкой, состоящей из рН-метра и штатива с электродами, погруженными в стакан с дистиллированной водой. Стакан установлен на магнитной мешалке, на дне стакана находится перемешивающий стержень.
2. Включите прибор в сеть и прогрейте не менее 10 мин, после чего переведите прибор в режим установки температуры и выведите на табло прибора то значение, которое соответствует показанию термометра. Запишите температуру.
3. Переведите прибор в режим измерения рН. Откалибруйте рН-метр по стандартному буферному раствору с рН=4,01.
4. Проверьте правильность показаний рН-метра по стандартному буферному раствору с рН=1,68. При необходимости отрегулируйте рН-метр, вращая винт регулировки крутизны характеристики на боковой панели прибора. **ВНИМАНИЕ!** Использованные буферные растворы не возвращайте в бутылку, а вылейте. Промойте электроды дистиллированной водой из промывалки.
5. Измерьте значения рН растворов солей, указанных преподавателем. Для этого налейте в стакан на 50 мл примерно 25 мл раствора соли, поместите в стакан перемешивающий стержень и поставьте стакан на рабочую поверхность магнитной мешалки. Включите мешалку и отрегулируйте скорость перемешивания. Затем опустите в стакан электроды и спустя 2-3 мин запишите установившиеся показания рН-метра.

Оформление опыта

1. Запишите температуру, при которой проводились измерения.
2. Напишите уравнения гидролиза соответствующих солей в молекулярной и ионной форме. Отметьте соли, не подвергающиеся гидролизу. Сделайте вывод о том, какие соли (т.е. образованные какими по силе кислотами и/или основаниями) подвергаются гидролизу. Запишите уравнение закона действующих масс для процессов гидролиза.
3. Внесите экспериментальные данные в табл. 11.1.

Таблица 11.1

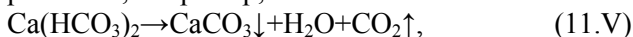
Результаты опыта по изучению слабой кислоты

№ п/п	Формула соли	Формула слабой кислоты и/или основания, обра- зующих соль	Константа диссоциации слабого элек- тролита [11]	Концентра- ция соли С, моль/ л	рН	
					Изме- ренный	Рассчитанный по константе диссоциации слабого элек- тролита
1						
...						

4. Рассчитайте значение рН растворов солей заданной концентрации, используя справочные значения соответствующих констант диссоциации слабых электролитов, образующих соли. Сравните рассчитанные значения с измеренными.

Опыт 6. Водородный показатель воды

В реальных условиях вода содержит примеси разнообразных солей, гидролиз которых приводит к отклонению значения рН от 7. Кроме того, вода, контактирующая с воздухом, поглощает из него углекислый газ CO_2 , в результате чего в воде могут присутствовать угольная кислота и ее соли – гидрокарбонаты, что также отражается на значении рН. При нагревании гидрокарбонаты разлагаются с образованием карбонатов, например,



а так как растворимость газов при нагревании уменьшается, длительное кипячение позволяет практически полностью сместить

равновесие этого процесса в сторону продуктов реакции. Поскольку результатом такого процесса является удаление из системы кислотного оксида, он приводит к подщелачиванию среды.

Следует также отметить, что реакция разложения гидрокарбонатов кальция и магния сопровождается образованием плохо растворимых карбонатов, что является причиной появления накипи при кипячении водопроводной и природной воды. В результате содержание в воде солей кальция и магния, называемых солями жесткости, уменьшается, т.е. происходит умягчение воды. Различают временную и постоянную жесткость воды. Жесткость, связанная с присутствием кальция и магния в виде солей, образующих осадки при кипячении, называется временной, она может быть устранена в результате длительного кипячения. Жесткость, сохраняющаяся и после кипячения, называется постоянной. Она может быть связана с присутствием кальция и магния, например, в виде хлоридов.

Благодаря наличию примесей природная и водопроводная вода обладает некоторым буферным действием, т.е. способностью сохранять примерно постоянное значение pH при добавлении небольших количеств сильных кислот и щелочей (подробнее про буферное действие см. *работу 10 «БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ»*). Вследствие этого для нейтрализации такой воды потребуется большее количество кислоты, чем для нейтрализации раствора щелочи с тем же значением pH, приготовленным на воде, не содержащей примесей.

Выполнение опыта

1. Сравните водородные показатели различных образцов воды при комнатной температуре. Для этого сделайте следующее:
 - 1.1. Налейте в стакан № 1 на 50 мл водопроводную воду, в стакан № 2 – свежеприготовленную дистиллированную воду и оставьте стаканы до тех пор, пока вода в них не примет комнатную температуру.
 - 1.2. Пока вода в стаканах № 1 и № 2 выдерживается до комнатной температуры, налейте в коническую колбу на 250 мл водопроводную воду и прокипятите ее в течение 10 мин. Прокипя-

ченную воду налейте в стакан № 3 на 50 мл и охладите ее до комнатной температуры.

- 1.3. В стакан № 4 налейте предварительно выстоявшуюся в течение нескольких часов дистиллированную воду.
- 1.4. По термометру контролируйте температуру образцов воды.
- 1.5. Когда температура всех образцов станет одинаковой, измерьте их pH. Результаты измерений внесите в табл. 11.2.
2. Сравните буферную емкость водопроводной и дистиллированной воды. Для этого сделайте следующее:
 - 2.1. При помощи цилиндра налейте в стакан 500 мл водопроводной воды. Внесите в стакан перемешивающий стержень и поставьте его на рабочую поверхность магнитной мешалки. Включите мешалку и отрегулируйте скорость перемешивания. Погрузите в воду электроды. Измерьте pH.
 - 2.2. Добавляйте в воду по 0,1 мл 0,1 М раствора HCl, каждый раз определяя установившееся значение pH. Кислоту добавляйте до тех пор, пока pH не достигнет величины 6,5, после этого вылейте воду из стакана и вымойте его.
 - 2.3. Налейте в стакан новую порцию водопроводной воды (500 мл) и повторите п. 2.2, с той лишь разницей, что вместо кислоты добавляйте к воде 0,1 М раствор NaOH. Титрование продолжайте до тех пор, пока pH не достигнет величины 9,5.
 - 2.4. Сделайте пп. 2.1-2.3, используя вместо водопроводной дистиллированную воду. Титрование кислотой прекратите, когда pH достигнет значения 4,5.
 - 2.5. Для водопроводной и дистиллированной воды постройте графики зависимости pH от количеств добавленной кислоты и щелочи.

Оформление опыта

1. Внесите результаты измерения pH различных образцов воды в табл. 11.2. Объясните отмеченные отклонения от нейтральности.

Таблица 11.2

Водородный показатель образцов воды		
Температура, °C	Характеристика образца воды	pH
	Водопроводная вода	
	Водопроводная вода после кипячения и охлаждения	
	Дистиллированная вода (свежеприготовленная)	
	Дистиллированная вода (выстоявшаяся)	

2. Определите буферную емкость водопроводной и дистиллированной воды.

- 2.1. Внесите результаты титрования в табл. 11.3.

Таблица 11.3

Результаты титрования водопроводной и дистиллированной воды					
Водопроводная вода	V_{HCl} , мл	0	0,1	0,2	...
	pH				
	V_{NaOH} , мл	0	0,1	0,2	...
	pH				
Дистиллированная вода	V_{HCl} , мл	0	0,1	0,2	...
	pH				
	V_{NaOH} , мл	0	0,1	0,2	...
	pH				

- 2.2. Постройте график зависимости pH водопроводной воды от количеств добавленных кислоты и щелочи на одном листе. Количество кислоты, равное

$$n_{\text{HCl}} = C_{\text{HCl}}V_{\text{HCl}},$$

откладывают по оси абсцисс слева от нулевой точки, а количество щелочи, равное

$$n_{\text{NaOH}} = C_{\text{NaOH}}V_{\text{NaOH}},$$

справа.

- 2.3. Проведите касательную к полученной кривой в нулевой точке. По тангенсу угла наклона касательной определите буферную емкость исходной водопроводной воды ($\beta = 1/\text{tg}\alpha$).
- 2.4. Прodelайте пп. 2.1-2.2, используя данные для дистиллированной воды. Буферную емкость определите по тангенсу угла наклона касательной в нулевой точке (для исходной дистиллированной воды) и в точке, где pH имеет такое же значение, как

для водопроводной воды.

- 2.5. Сравните буферные емкости водопроводной воды, дистиллированной воды и раствора щелочи, полученного при титровании дистиллированной воды. Объясните полученные результаты.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Как влияет на ионное произведение воды нагревание? Какое значение рН соответствует нейтральной среде при температуре 100 °С?
2. Чем обусловлена кислая реакция дистиллированной воды?
3. Какие значения рН характерны для водопроводной, природной и дождевой воды? Чем обусловлены отклонения водородного показателя перечисленных вод от 7?
4. Что такое временная и постоянная жесткость воды? Какие процессы обуславливают изменение рН водопроводной воды в результате ее кипячения?
5. Какая вода (дистиллированная или водопроводная) имеет большую буферную емкость? Чем обусловлена буферная емкость водопроводной воды?
6. Что называется гидролизом? Какие соли подвергаются гидролизу? Какие значения имеет водородный показатель гидролизующихся солей (приведите примеры)?
7. Как влияет добавление кислоты и щелочи на положение равновесия гидролизующихся солей?
8. Выведите формулы для расчета констант в случае гидролиза по катиону или по аниону по нескольким ступеням, а также в случае гидролиза по катиону и аниону одновременно.
9. Выведите формулу для расчета рН для соли, гидролизующейся по одной или по нескольким ступеням по катиону или по аниону.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Поверхностные явления – это явления, связанные с особенностями состояния веществ, находящихся на границе раздела фаз. Благодаря наличию некомпенсированного силового поля, частицы в поверхностном слое обладают избыточной энергией по сравнению с аналогичными частицами внутри фаз. Этот избыток энергии называется поверхностной энергией. Количественно избыточная энергия характеризуется величиной поверхностного натяжения (σ), которая определяется как приращение энергии Гиббса, обусловленное увеличением площади межфазной поверхности на единицу:

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial S} \right)_{p,T}. \quad (\text{IV.1})$$

В изобарно-изотермических условиях самопроизвольно протекают процессы, приводящие к снижению энергии Гиббса. В соответствии с (IV.1) это может быть достигнуто за счет уменьшения и площади поверхности, и поверхностного натяжения. Первое обстоятельство приводит к тому, что жидкость, не подвергающаяся действию сил тяжести, принимает сферическую форму. Возможность снижения поверхностного натяжения реализуется, если жидкая фаза состоит из нескольких компонентов. В этом случае снижение поверхностной энергии происходит за счет перераспределения компонентов между поверхностным слоем и объемом фазы.

Примером значительного уменьшения поверхностного натяжения является случай растворения в воде органических веществ (спиртов, кислот, кетонов, аминов, простых и сложных эфиров и пр.), молекулы которых имеют неполярную часть (углеводородную цепь или цикл) и полярную группу ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COR}$, $-\text{CN}$, $-\text{SH}$ и др.). Из-за наличия углеводородного радикала молекулы воды взаимодействуют с такими молекулами значительно слабее, чем между собой. Поэтому эти вещества будут выталкиваться из объема раствора на его поверхность. При небольших концентрациях их расположение в поверхностном слое в целом является неупорядоченным, но углеводородные радикалы обраче-

ны в сторону фазы воздуха под небольшим углом к поверхности. По мере увеличения концентрации молекулы ориентируются, образуя плотную упаковку, в которой полярные (гидрофильные) группы направлены в сторону более полярной фазы (воды), а неполярные (гидрофобные) – в сторону менее полярной (воздуха). Благодаря сильному взаимодействию сходных по полярности объектов между собой, поверхностная энергия, а следовательно, и поверхностное натяжение такой системы будут значительно ниже, чем у чистой воды. Бифильные вещества, способные снижать поверхностное натяжение, называются поверхностно-активными (ПАВ).

Эффективность ПАВ характеризуют поверхностной активностью, которая равна величине предельного понижения поверхностного натяжения с концентрацией:

$$g = \left(-\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_{c \rightarrow 0}. \quad (\text{IV.2})$$

Так как по мере увеличения длины углеводородного радикала происходит увеличение работы (L), которую нужно совершить, чтобы раздвинуть молекулы воды и поместить между ними радикал

$$L - L' = \Delta n_C L_C \approx 0,17 \Delta n_C \text{ кДж/моль}, \quad (\text{IV.3})$$

параллельно с ростом числа звеньев его цепи (n_C) происходит рост поверхностной активности (в среднем в 3,2 раза на одну группу (CH_2) (правило Траубе).

При добавлении к воде неорганических электролитов поверхностное натяжение увеличивается из-за крайне слабого взаимодействия соответствующих им ионов с молекулами газов, содержащихся в воздухе. Однако, так как нахождение таких веществ в поверхностном слое повышает поверхностную энергию, они будут вытесняться в объем. Таким образом, их концентрация в поверхностном слое будет незначительной, а эффект увеличения поверхностного натяжения – небольшим (порядка нескольких процентов). Поэтому такие вещества называются поверхностно-инактивными.

Явление изменения концентрации вещества на поверхности по сравнению с объемом называется адсорбцией. Мерой адсорбции служит разность между количествами вещества в поверхностном и равном ему по объему внутреннем слое, отнесенная к единице поверхности. Адсорбция может быть как положительной, так и отрицательной. Уравнение, связывающее величины адсорбции и по-

верхностного натяжения при постоянной температуре, было выведено Гиббсом:

$$\Gamma = -\frac{a}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial a} \approx -\frac{C}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial C}, \quad (\text{IV.4})$$

где Γ – адсорбция, a – активность, C – концентрация адсорбирующегося вещества в объеме фазы. Это уравнение хорошо выполняется в случае сильно адсорбирующихся веществ.

В принципе та же причина, т.е. наличие некомпенсированного силового поля, обуславливает и адсорбцию веществ на поверхности твердой фазы. В этом случае вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется адсорбентом, а то, которое поглощается, – адсорбатом. Уравнение изотермы Гиббса при изучении адсорбции на твердых поверхностях не применяют, поскольку представляется проблематичным определение поверхностного натяжения твердого вещества.

Одна из наиболее простых моделей, описывающих монослойную адсорбцию газов на твердых поверхностях, была предложена Лэнгмюром. Уравнение Лэнгмюра отражает тенденцию к насыщению поверхности с ростом концентрации адсорбирующегося вещества в объеме фазы и имеет вид

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C}{K+C}, \quad (\text{IV.5})$$

где Γ_{∞} – предельная адсорбция, K – константа адсорбции. Для определения величин предельной адсорбции и константы адсорбционного равновесия уравнение Лэнгмюра удобно привести к линейному виду:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} K C} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}} \quad (\text{IV.6})$$

или

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{C}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} K}. \quad (\text{IV.7})$$

Так, например, при построении зависимости в координатах $\left(\frac{1}{\Gamma}\right) = f\left(\frac{1}{C}\right)$ отрезок, отсекаемый полученной прямой на оси ординат, равен $\left(\frac{1}{\Gamma_{\infty}}\right)$, а тангенс угла ее наклона к оси абсцисс $-\left(\frac{K}{\Gamma_{\infty}}\right)$.

Вывод уравнения Лэнгмюра основан на следующих допущениях:

1. Адсорбция происходит на центрах, расположенных на по-

верхности адсорбента.

2. Адсорбция монослойна, т.е. каждый центр может адсорбировать только одну молекулу адсорбата.
3. Поверхность адсорбента однородна, т.е. центры расположены на поверхности равномерно и энергетически равноценны³.
4. Адсорбция является локализованной, т.е. молекулы адсорбата не могут свободно перемещаться вдоль поверхности. В случае физической адсорбции молекулы преимущественно локализованы при низкой температуре и не локализованы при высокой. Молекулы, адсорбирующиеся химически, локализованы и при высокой температуре.
5. Взаимодействие между молекулами адсорбата и влияние образовавшихся адсорбционных комплексов на соседние свободные места пренебрежимо мало.
6. Скорость адсорбции пропорциональна доле свободных центров адсорбции и концентрации (давлению) адсорбата, а скорость десорбции – доле занятых центров. При наступлении адсорбционного равновесия эти скорости равны между собой.

Следует отметить, что хотя уравнение Лэнгмюра выведено для адсорбции газов, оно во многих случаях применимо и для адсорбции из бинарных растворов, т.е. для случая, когда в адсорбционном слое нет свободных мест, и происходит лишь вытеснение молекул одного компонента молекулами другого. Изотерма Лэнгмюра также хорошо описывает адсорбцию ПАВ на границе раздела «вода-воздух». На основе этой изотермы во многих случаях могут быть выведены кинетические уравнения гетерогенных каталитических реакций.

В зависимости от энергии взаимодействия различают физическую и химическую адсорбцию (или хемосорбцию). Физическая адсорбция обусловлена Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием. Теплоты адсорбции в этом случае близки к теплотам конденсации газов и составляют несколько кДж/моль. При хемосорбции теплоты на один-два порядка выше и близки к теплотам химических реакций. Поэтому при физической адсорбции адсорбировавшееся

³ Адсорбенты с однородной поверхностью немногочисленны. К ним относится, например, сажа, прокаленная при температуре 3000 °С.

вещество может составлять несколько слоев, в то время как при хемосорбции образуется только монослой. Хемосорбция с поверхности может распространиться и на объем адсорбента, переходя в обычную гетерогенную реакцию.

Вывод о физической или химической природе адсорбции можно сделать, изучив влияние температуры на величину адсорбции. Так, с ростом температуры константа адсорбционного равновесия падает, причем соответствующая зависимость подчиняется уравнению изобары или изохоры Вант-Гоффа для равновесия и может быть использована для определения теплоты адсорбции. С этой целью несколько изотерм адсорбции строят на одном графике, а затем проводят линию постоянной величины адсорбции ($\Gamma = \text{const}$), называемую изостерой. Для точек, находящихся на изостере, отношение констант адсорбционного равновесия будет определяться отношением концентраций (или давлений), при которых изостера пересекает полученные для разных температур изотермы. Подставляя соответствующее отношение в уравнение изобары или изохоры, записанное в интегральном виде, получим, что $\ln C$ (или $\ln p$) линейно зависит от $\left(\frac{1}{T}\right)$, причем тангенс угла наклона соответствующей прямой к оси абсцисс равен теплоте адсорбции, деленной на универсальную газовую постоянную. В свою очередь, полученное значение теплоты позволяет судить о природе адсорбции, а сопоставление величин теплот, полученных с использованием разных изостер, – об однородности поверхности адсорбента.

ПОСТРОЕНИЕ ИЗОТЕРМЫ АДсорбЦИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Цель работы – освоение метода Ребиндера по определению поверхностного натяжения, построение изотерм адсорбции по концентрационной зависимости поверхностного натяжения; оценка размеров молекул ПАВ по параметрам изотермы.

Приборы и оборудование:

прибор Ребиндера для измерения поверхностного натяжения, термостат ТПСУ-4.2, бюретки с автоматически устанавливающимся уровнем для растворов ПАВ и воды, колбы мерные на 25 мл (8 шт.), колба коническая на 50 мл, пипетки для растворов ПАВ, воды и окрашенного раствора спирта, груша, капельница для спиртового раствора.

Реактивы:

растворы спиртов: изоамилового $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, изобутилового $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$, изопропилового $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, н-амилового $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$, н-бутилового $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, н-пропилового $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, этилового $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, бензилового $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ и валериановой кислоты $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ с концентрациями 0,2 М;

окрашенный метилоранжем раствор этилового спирта для манометра;

вода дистиллированная.

Внеаудиторная подготовка:

1. Изучите следующие темы: теория адсорбции Лэнгмюра, уравнение Гиббса для адсорбции в поверхностном слое раствора, поверхностная ориентация молекул адсорбата, зависимость поверхностного натяжения раствора от его состава и температуры.
2. Ознакомьтесь с устройством установки Ребиндера для измерения поверхностного натяжения.

В данной работе адсорбция рассмотрена на примере водного раствора поверхностно-активного вещества (ПАВ), контактирующего с воздухом. Для расчетов используют уравнения изотермы Гиббса (IV.4), Лэнгмюра (IV.5), правило Траубе (IV.3), а также следующие уравнения:

a) $\sigma = \sigma_1 - RT\Gamma_\infty \ln(1 + KC)$ (уравнение Шишковского), (12.1),
где σ_1 – поверхностное натяжение растворителя;

b) $S_a = \frac{1}{N_A \Gamma_\infty}$, (12.2)

где S_a – площадь, занимаемая молекулой ПАВ в поверхностном слое;

c) $lSN_a = \frac{M}{\rho}$ (объем одного моля адсорбата), (12.3)

откуда

$$l = \frac{M}{\rho} \Gamma_\infty \frac{S_a}{S}, \quad (12.4)$$

где l – длина молекулы, S – площадь поперечного сечения молекулы (для ПАВ $S \approx S_a$), M – молярная масса, ρ – плотность ПАВ;

d) $g = -RT\Gamma_\infty K$, (12.5)

где g – поверхностная активность;

e) $L = RT \ln K$, (12.6)

где L – работа адсорбции ПАВ.

По результатам измерения поверхностного натяжения растворов разных концентраций можно вычислить все перечисленные выше характеристики поверхностно-активного вещества: Γ_∞ , K , L , g , S_a , l .

В работе выполняют один или два опыта. В первом опыте находят значения адсорбции графическим дифференцированием экспериментальной зависимости поверхностного натяжения от концентрации по уравнению (IV.4); затем определяют константы изотермы адсорбции, пользуясь уравнением Лэнгмюра, приведенным к линейной форме (IV.6).

Во втором опыте устанавливают химические формулы неизвестных ПАВ, принадлежащих к гомологическому ряду вещества, исследованного в первом опыте, или к сходному ряду. Выполнение опыта сводится к вычислению разности числа (CH_2) -групп углеводородной цепи для известного и неизвестного ПАВ по правилу Траубе (IV.3).

Поверхностное натяжение измеряют в приборе Ребиндера, изображенном на рис. 12.1.

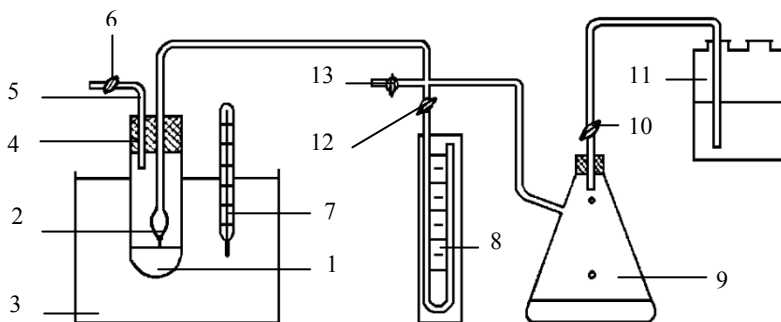


Рис. 12.1. Схема прибора Ребиндера для измерения поверхностного натяжения: 1 – сосуд с исследуемой жидкостью; 2 – капиллярная трубка; 3 – термостат; 4 – резиновая пробка; 5 – отводная трубка; 6 – кран; 7 – термометр; 8 – манометр; 9 – колба-компрессор; 10 – кран; 11 – резервуар с водой; 12, 13 – кран

Мерой поверхностного натяжения здесь служит наибольшее давление пузырька воздуха, медленно истекающего из капиллярной трубки 2, погруженной в сосуд 1 с исследуемой жидкостью. Этому давлению соответствует наибольшая разность уровней жидкости в манометре 8, которую отсчитывают в момент отрыва пузырька от капилляра. Поверхностное натяжение определяют как

$$\sigma = \eta \Delta h, \quad (12.7)$$

где η – константа прибора, а Δh – разность уровней жидкости в коленях манометра.

Константу прибора находят, измерив соответствующую разность уровней для вещества с известным (приведенным в справочнике) значением поверхностного натяжения (например, для воды):

$$\eta = \frac{\sigma_1}{\Delta h_1}, \quad (12.8)$$

где индекс 1 относится к характеристикам этого вещества (воды).

Погрешность измерений определяют по формулам:

$$\frac{\Delta \eta}{\eta} = \frac{\Delta(\Delta h)}{\Delta h_1}, \quad (12.9)$$

$$\frac{\Delta \sigma}{\sigma} = \Delta(\Delta h) \left(\frac{1}{\Delta h_1} + \frac{1}{\Delta h} \right). \quad (12.10)$$

При проведении вычислений учитывают зависимость поверхност-

ного натяжения растворителя от температуры:

$$\sigma_1 = \sigma_{10}[1 - \alpha(T - T_0)], \quad (12.11)$$

где σ_{10} – справочная величина поверхностного натяжения растворителя для стандартной температуры T_0 , а α – температурный коэффициент поверхностного натяжения.

Опыт 1. Оценка размеров молекул ПАВ по результатам определения адсорбции

Выполнение опыта

1. Ознакомьтесь с измерительной установкой, включающей прибор Ребиндера (см. рис. 12.1) и термостат. Изучите инструкции по работе с термостатом и бюретками с автоматически устанавливаемым уровнем.
2. Получите у преподавателя задание, с каким ПАВ и при какой температуре следует проводить опыт. Внесите соответствующие данные в табл. 12.1.

Таблица 12.1

Условия проведения опыта и характеристики используемых веществ

Температура опыта (t), °C	
Формула ПАВ (химическая и структурная)	
Молярная масса ПАВ (M), г/моль	
Плотность ПАВ в жидком состоянии (ρ), г/см ³	
Концентрация исходного раствора ПАВ (C_0), моль/л	
Поверхностное натяжение воды при $T=298$ К (σ_{10}), Дж/м ²	$71,96 \cdot 10^{-3}$
Температурный коэффициент поверхностного натяжения воды (α), К ⁻¹	$2,142 \cdot 10^{-3}$
Поверхностное натяжение воды при температуре опыта (справочные данные или по расчету: $\sigma_1 = \sigma_{10}[1 - \alpha(T - 298)]$, Дж/м ²)	

3. Проверьте плавность работы кранов.
4. Объем воды в резервуаре 11 и термостате 3 доведите до метки.
5. Проверьте, заполнена ли водой трубка, соединяющая резервуар 11 и колбу-компрессор 9. Если это не так, извлеките пробку из колбы-компрессора, откройте кран 10 и, используя резиновую грушу, добейтесь того, чтобы вода из резервуара подня-

лась по соединительной трубке. Когда вода начнет вытекать из трубки, перекройте кран 10, а пробку установите в колбе-компрессоре. **ВНИМАНИЕ!** Во время проведения измерений следите, чтобы уровень жидкости в резервуаре 11 не опускался ниже края соединительной трубки, иначе вода вытечет из трубки и описанную процедуру придется повторять.

6. Проверьте уровень жидкости в манометре. При необходимости долейте окрашенный раствор спирта при помощи пипетки. Если при заполнении манометра уровень спирта поднимется выше нулевой отметки, удалите его избыток пипеткой.
7. Установите в термостате заданную преподавателем температуру. Если температура опыта особо не оговорена, измерения проводите при комнатной температуре.
8. Проверьте герметичность установки. Для этого откройте кран 12, соединяющий манометр с установкой, и закройте кран 13, соединяющей установку с атмосферой. Далее, перекрыв краном (или зажимом) 6 отводную трубку 5, медленно откройте кран 10 и нагнетайте в системе давление, пропуская по каплям воду в колбу-компрессор 9. Манометр должен реагировать на это заметным подъемом жидкости. Когда жидкость поднимется почти до края трубки манометра, закройте кран 10. Если установка герметична, разность уровней жидкости в манометре сохраняется достаточно долго, не менее минуты. Если это не так, найдите причину негерметичности и ликвидируйте ее.
9. В чистый сосуд (1) прибора Ребиндера налейте из бюретки дистиллированную воду до метки.
10. Осторожно, стараясь не повредить капилляр, вставьте в сосуд с жидкостью пробку 4 с трубками 2 и 5 так, чтобы капиллярный конец трубки 2 только коснулся поверхности жидкости. При необходимости избыток жидкости удалите из сосуда пипеткой. Закрепите сосуд в термостате. К измерениям приступайте не ранее, чем через 5 мин.
11. Медленно вращая кран 10, установите его в таком положении, чтобы интервал между проскоком отдельных пузырьков воздуха в сосуде 1 был около 10 с (для этого интервалы пропускания капель в колбу-компрессор должны составлять 3–4 с). Оставьте кран в этом положении и наблюдайте за увеличением

разности уровней жидкости в коленях манометра. Максимальная разность уровней достигается в момент отрыва пузырька от капиллярной трубки, после чего уровни резко сближаются, а затем вновь начинают расходиться и так до отрыва следующего пузырька воздуха. **ВНИМАНИЕ!** Если уровень жидкости в манометре поднялся до края манометрической трубки, а отрыв пузырька воздуха в капилляре не происходит, то капилляр засорен. В этом случае **НЕМЕДЛЕННО** откройте кран 13 и закройте кран 10, чтобы не допустить вытекания жидкости наружу. Затем извлеките пробку 4 с капилляром 2 из сосуда 1 и осторожно (с помощью преподавателя) прочистите капилляр. Если скорость пропускания капель в колбу-компрессор слишком велика, то вследствие инерционности манометра колебания жидкости в нем становятся мало заметными, а уровни практически фиксируются. Разность уровней в этом случае будет меньше, чем при медленном нагнетании давления, что приведет к серьезным ошибкам в определении поверхностного натяжения. Если это так, увеличьте интервалы пропускания капель в колбу-компрессор. Если колебания уровней заметны, но показания манометра при отрыве первого и второго пузырька воздуха не совпадают, интервалы пропускания капель также следует увеличить. Если показания совпадают, случайными и неучтенными систематическими ошибками можно пренебречь.

12. После того как режим пропускания отлажен, не трогая кран 10, несколько раз засекайте высоты уровней в каждом колене, соответствующие их максимальной разнице. Результат измерения (максимальное расхождение между уровнями манометра, Δh) внесите в табл. 12.2.
13. Повторите измерение с новой порцией дистиллированной воды. Если результаты двух измерений различаются, капилляр следует вымыть. Для этого пробку 4 с трубками 2 и 5 из сосуда 1 не извлекайте, а перегибайте резиновую трубку, подсоединенную к капилляру (или наденьте на нее зажим), и, нажимая на нее ниже места перегиба, наберите в капилляр жидкость. Затем приподнимите пробку с капилляром, чтобы извлечь его из раствора, и, вновь нажимая на резиновую трубку, удалите жид-

- кость из капилляра. Процесс повторите несколько раз. Проверьте качество отмывания, сопоставив результаты измерений для следующих порций дистиллированной воды. В случае совпадения результатов, внесите их в табл. 12.2.
14. Приготовьте раствор ПАВ, внесенный в табл. 12.2 под номером 2. Для этого отмерьте в коническую колбу из бюретки 15 мл воды и 1 мл исходного раствора ПАВ.
 15. Небольшим количеством приготовленного раствора ополосните сосуд, затем вылейте раствор и заполните сосуд новой порцией раствора. Промойте капилляр этим раствором так, как это описано в п. 13. Если этого не сделать, в капилляре останется раствор от предыдущих измерений.
 16. Закройте сосуд пробкой, проверьте, касается ли капилляр поверхности жидкости. Закрепите сосуд в термостате и выдержите в нем не менее 5 мин. После этого вновь определите капиллярное давление, повторив пп.10–12.
 17. Проведите аналогичные измерения для растворов последующих концентраций, переходя от менее к более концентрированному раствору, каждый раз тщательно промывая капилляр.
 18. Вымойте капилляр и сосуд дистиллированной водой.
 19. Выборочно, по рекомендации преподавателя, повторите измерения для отдельных концентраций, двигаясь в сторону уменьшения концентрации раствора. Перед каждым измерением промывайте капилляр и стакан сначала дистиллированной водой, а затем исследуемым раствором. Если результаты первого и повторного измерений совпадут, качество отмывания было удовлетворительным. Если это не так, опыт следует повторять до получения совпадающих результатов.
 20. Закончив измерения, вымойте сосуд и капилляр дистиллированной водой, залейте в сосуд дистиллированную воду примерно на 1 см выше отметки и погрузите в нее капилляр.

Оформление опыта

1. Приведите схему прибора Ребиндера для измерения поверхностного натяжения (см. рис. 12.1).

Таблица 12.2

Результаты измерений и расчетов

№ п/п	Объем компонентов		Концентрация		Разность уровней манометра (Δh), мм		Поверхностное натяжение ($\sigma \cdot 10^3$), Дж/м ²	Отрезок ординаты ($Z \cdot 10^3$), Дж/м ²	Адсорбция	
	Воды, V_1 , мл	Раствора ПАВ, V_2 , мл	C , моль/л	$\frac{1}{C}$, л/моль	Первое измерение	Повторное измерение (выборочно)			$\Gamma \cdot 10^6$, моль/м ²	$\left(\frac{1}{\Gamma} \cdot 10^{-6}\right)$, м ² /моль
1	16,0	0	0							
2	15,0	1,0								
3	14,0	2,0								
4	12,0	4,0								
5	9,0	7,0								
6	6,0	10,0								
7	3,0	13,0								
8	0	16,0								

Таблица 12.3

Определение константы прибора

Состав раствора	Температура (T), К	Показания манометра (Δh_1), мм	Поверхностное натяжение при температуре опыта ($\sigma_1 \cdot 10^3$), Дж/м ²	Константа прибора $\eta = \frac{\sigma_1}{\Delta h_1}$	Погрешности определения	
					$\Delta \sigma$	$\Delta \eta$
H ₂ O						

2. Внесите в табл. 12.1 данные об условиях опыта и справочные данные. Внесите в табл. 12.3 данные для определения константы прибора. По уравнению (12.8) рассчитайте константу прибора. Используя уравнения (12.9) и (12.10), по величине погрешности показаний манометра (1 мм) вычислите погрешности определения константы прибора и поверхностного натяжения.
3. Рассчитайте и внесите в табл. 12.2 величины поверхностного натяжения (12.7) и концентраций (C) исследованных растворов:

$$C = C_0 \frac{V_2}{V} = C_0 \frac{V_2}{V_1 + V_2},$$

где V_1 и V_2 – объемы соответственно воды и исходного раствора ПАВ.

4. Постройте график зависимости поверхностного натяжения от концентрации раствора ПАВ. Рекомендуемый масштаб – 1 см: $10 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² и 1 см: 0,01 М. Ожидается, что полученная кривая не имеет перегибов и экстремумов.
5. Проведите графическую обработку построенной кривой с целью определения зависимости адсорбции от концентрации. Для этого отметьте на кривой точки, абсциссы которых соответствуют концентрациям исследованных растворов, и через каждую точку проведите касательную к кривой и горизонталь до пересечения с осью ординат (рис. 12.2). Касательную проводите с помощью прямоугольного зеркала. Для этого поместите зеркало в выбранной точке так, чтобы поверхность зеркала была перпендикулярна поверхности графика. Поворачивая зеркало, добейтесь того, чтобы изображение кривой в зеркале продолжало саму кривую без изломов. Если теперь провести линию по нижнему краю зеркала, то она будет перпендикуляром к касательной. Для большей точности целесообразно сделать то же самое, перевернув зеркало и рассматривая в нем кривую по другую сторону от выбранной точки.
6. В треугольнике ABD, образовавшемся между осью ординат, касательной к кривой в выбранной точке и горизонталью, проведенной через эту точку, угол φ (см. рис. 12.2) является дополнительным к углу наклона касательной к оси абсцисс.

Следовательно,

$$\frac{\partial \sigma}{\partial C} = \operatorname{tg}(\pi - \varphi) = -\operatorname{tg} \varphi = -\frac{AB}{BD}. \quad (12.12)$$

Определив таким образом графически производную для всех точек и умножая ее каждый раз на соответствующее значение концентрации, можно получить значения адсорбции согласно уравнению (IV.4). При этом операции дифференцирования и умножения легко объединяются, поскольку в уравнение (12.12) уже входит концентрация ($BD=C$), а значит отрезок ($AB=Z$), отсекаемый касательной и горизонталью на оси ординат, представляет собой произведение концентрации на производную с обратным знаком:

$$Z = BD \operatorname{tg} \varphi = -C \frac{\partial \sigma}{\partial C}.$$

Из уравнения (IV.4) следует, что

$$\Gamma = \frac{Z}{RT}. \quad (12.13)$$

Определите величину отрезка Z , вычислите значения адсорбции для всех растворов и внесите эти значения в табл. 12.2.

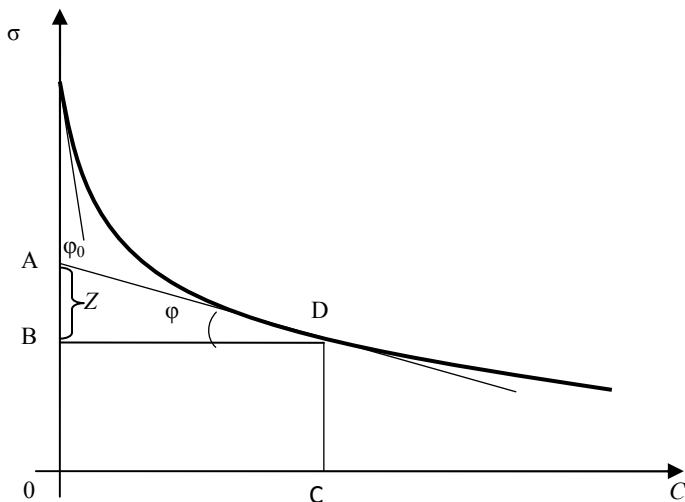


Рис. 12.2. Концентрационная зависимость
поверхностного натяжения раствора

7. Постройте график зависимости адсорбции от концентрации $\Gamma = f(C)$. Оцените приближенно протяженность линейного участка кривой и ее асимптоту.
8. Постройте график зависимости обратной адсорбции от обратной концентрации $(1/\Gamma)=f(1/C)$, который в соответствии с уравнением (IV.6) имеет вид прямой. Определите параметры изотермы графически по ординате, отсекаемой прямой $\left(\frac{1}{\Gamma_{\infty}}\right)$, и по тангенсу угла ее наклона к оси абсцисс $\left(\frac{1}{\Gamma_{\infty}K}\right)$.
9. Определите поверхностную активность по тангенсу угла наклона касательной к кривой $\sigma = f(C)$ в точке $C=0$ (см. уравнение (IV.2)). Сравните полученное значение с вычисленным по уравнению (12.5). Рассчитайте работу адсорбции, площадь, занимаемую молекулой в поверхностном слое, и длину молекулы ПАВ, используя уравнения (12.2)–(12.5). Результаты вычислений внесите в табл. 12.4.

Таблица 12.4

Результаты вычислений характеристик ПАВ по параметрам изотермы

Формула ПАВ	
Граница линейной адсорбции	
Предельная адсорбция (Γ_{∞}), моль/м ²	
Константа адсорбции (K), м ³ /моль	
Поверхностная активность (g), Дж·м/моль	
Работа адсорбции (L), Дж/моль	
Площадь, занимаемая молекулой в поверхностном слое (S_a), Å ²	
Длина молекулы (l), Å	

**Опыт 2. Сравнение поверхностной активности
и работы адсорбции
ПАВ одного гомологического ряда**

При проведении этого опыта следует использовать полученные в **опыте 1** данные о величинах константы прибора, поверхностного натяжения растворителя, а также адсорбционной константы,

предельной адсорбции, работе адсорбции и поверхностной активности ПАВ известного состава.

Выполнение опыта

1. Отметьте температуру в помещении. Измерения проводите при комнатной температуре в термостате.
2. В конической колбе приготовьте 0,1 М раствор ПАВ неизвестного состава, для чего смешайте 8 мл выданного преподавателем раствора ПАВ с концентрацией 0,2 М и 8 мл дистиллированной воды.
3. Ополосните приготовленным раствором сосуд Ребиндера, промойте им капилляр, руководствуясь п. 13 (см. «*Выполнение опыта 1*»).
4. Определите поверхностное натяжение 0,1 М раствора ПАВ по методике, описанной в разделе «*Выполнение опыта 1*».
5. После окончания измерений вымойте сосуд и капилляр дистиллированной водой.

Оформление опыта

1. Внесите в табл. 12.5 значение константы прибора, полученное в *опыте 1*, запишите температуру и результаты измерения поверхностного натяжения неизвестного ПАВ.
2. По концентрационной зависимости поверхностного натяжения известного ПАВ, полученной в *опыте 1*, определите его поверхностное натяжение при концентрации 0,1 М.
3. Укажите предельную адсорбцию. Для всех одноатомных спиртов она имеет примерно одинаковое значение. Используйте величину предельной адсорбции, полученную в *опыте 1*.
4. Используя уравнение Шишковского (12.1), рассчитайте константу адсорбции для обоих ПАВ. Для известного ПАВ приведите также значение константы, полученное при обработке изотермы адсорбции в *опыте 1*.
5. По уравнению (12.5) рассчитайте поверхностную активность.

Для известного ПАВ поверхностную активность рассчитайте кроме того по величине тангенса угла наклона касательной, проведенной к концентрационной зависимости поверхностного натяжения в нулевой точке.

6. Вычислите работу адсорбции для двух ПАВ. Для известного ПАВ приведите результаты вычислений с использованием значений констант, полученных обоими методами. По разности работ адсорбции определите разность числа групп (CH_2) в углеводородной цепи молекул известного и неизвестного ПАВ (уравнение (IV.3)). Определите формулу неизвестного ПАВ.

Таблица 12.5

Результаты измерений и расчетов характеристик ПАВ

Результаты измерений и вычислений	Неизвестное ПАВ	Известное ПАВ
Температура опыта (t), °C		
Константа прибора (из <i>опыта 1</i>)		
Поверхностное натяжение чистого растворителя ($\sigma \cdot 10^3$), Дж/м ² (из <i>опыта 1</i>)		
Концентрация (C), моль/л	0,1	0,1
Показания манометра (h), мм		—
Поверхностное натяжение ($\sigma \cdot 10^3$), Дж/м ²		... (из <i>опыта 1</i>)
Предельная адсорбция ($\Gamma_\infty \cdot 10^6$), моль/м ²		... (из <i>опыта 1</i>)
Показатель степени экспоненты $\left(\frac{\sigma_1 - \sigma}{RT\Gamma_m}\right)$		
Константа адсорбции (K' и K), м ³ /моль		... (1) ... (2)
Поверхностная активность (g), Дж·м/моль		... (1) ... (2)
Работа адсорбции (L' и L), кДж/моль		... (1) ... (2)
Разность работ адсорбции двух ПАВ ($L' - L$), кДж/моль		
Работа адсорбции на одно звено углеводородной цепи (L_C), кДж/моль	0,17	
Разность числа групп (CH_2) двух ПАВ (Δn_C)		
Формула		

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое адсорбция, адсорбент, адсорбат? Каковы единицы измерения адсорбции?
2. Что такое поверхностная активность? Как ее определяют? Какие вещества называются поверхностно-активными и поверхностно-инактивными?
3. Как располагаются адсорбированные молекулы ПАВ в поверхностном слое?
4. Приведите уравнение изотермы адсорбции Гиббса.
5. При каких допущениях выполняется уравнение Ленгмюра? Выведите его.
6. Каков принцип действия прибора Ребиндера?
7. Вычислите размеры молекулы ПАВ, используя справочные данные о длинах связей, и сравните их с полученными в *опыте 1*.
8. Выведите уравнение Шишковского совместным решением уравнений Гиббса и Ленгмюра.
9. Выведите уравнение, связывающее поверхностную активность с константой адсорбции.

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ

Цель работы: определение адсорбции статическим методом; построение изотермы адсорбции; вычисление величины предельной адсорбции.

Приборы и оборудование:

весы технические Scout II, бюретка на 25 мл с автоматически устанавливаемым уровнем для раствора уксусной кислоты, бюретка для щелочи на 25 мл, цилиндр на 100 мл, колбы конические на 500 мл (3 шт.), 250 мл (3 шт.), 100 мл (1 шт.), колбы мерные на 200 мл (3 шт.), 100 мл (1 шт.), 50 мл (2 шт.), ложка для активированного угля, пипетки на 25, 10 и 5 мл, капельница для фенолфталеина, емкость для сбора отработанного активированного угля.

Реактивы:

растворы уксусной кислоты CH_3COOH (1 М), щелочи NaOH или KOH (0,1 М);

0,1 % раствор фенолфталеина в 70 % растворе этилового спирта;
уголь активированный марки БАУ;
дистиллированная вода.

Внеаудиторная подготовка

Ознакомьтесь со следующими темами: адсорбция, статический метод изучения адсорбции, изотермы адсорбции Лэнгмюра и Фрейндлиха, факторы, влияющие на величину адсорбции и вид изотермы.

Величина адсорбции зависит от многих факторов: природы адсорбата и адсорбента (их химического и структурного соответствия), площади и состояния поверхности, от концентрации адсорбата, присутствия других компонентов, температуры.

Чем больше развита поверхность адсорбента, тем большее количество вещества он может адсорбировать. У непористых адсор-

бентов (сажи, аэросила, диоксида титана и др.) величина удельной поверхности составляет от нескольких $\text{м}^2/\text{г}$ до сотен $\text{м}^2/\text{г}$. Наличие в твердом теле пор (как в случае активированного угля или силикагеля) может приводить к увеличению удельной поверхности до сотен и тысяч $\text{м}^2/\text{г}$.

Активированный уголь и силикагель (гель кремниевой кислоты) относятся к числу наиболее распространенных адсорбентов. Уголь хорошо адсорбирует малополярные газы и пары с высокой температурой конденсации (Cl_2 , SO_2 , NH_3 , углеводороды), но не эффективен в случае высокополярных газов и паров (H_2O) и газов с низкой температурой конденсации (H_2 , CO , N_2). Силикагель, напротив, лучше адсорбирует пары воды и полярные газы. На силикагеле лучше адсорбируются неорганические вещества, а на активированном угле – органические. При адсорбции из растворов растворитель и растворенное вещество адсорбируются одновременно, а значит адсорбция растворителя затрудняет адсорбцию растворенных веществ. Поэтому в растворах на основе органических растворителей хорошим адсорбентом является силикагель, а в водных растворах – уголь. Среди жирных кислот одного гомологического ряда на силикагеле лучше адсорбируются кислоты с короткой углеводородной цепью, а на угле – с длинной. Однако следует учитывать, что адсорбируемость различных компонентов может изменяться при изменении размеров пор адсорбента. Так, по мере уменьшения размеров пор относительно увеличивается адсорбция молекул с лучшей адсорбируемостью, но лишь до тех пор, пока эти молекулы могут проникать внутрь пор. Если размеры пор меньше размера молекул, адсорбция таких молекул отрицательна.

Количество адсорбата, приходящегося на единицу массы или единицу поверхности адсорбента, зависит от его концентрации в объеме фазы. Вид соответствующих кривых определяется природой адсорбата и адсорбента и состоянием поверхности. Для простейшего случая монослойной лэнгмюровской адсорбции, удовлетворяющей рассмотренным в начале главы допущениям, в области малых концентраций адсорбция практически линейно зависит от концентрации, однако при больших концентрациях имеет место тенденция к насыщению (рис. 13.1).

Если адсорбция не монослойна, тенденция к насыщению отсутствует. Такая (полимолекулярная) адсорбция характерна для паров при давлениях, близких к давлению насыщенного пара ($p \rightarrow p_s$). Отличительной чертой адсорбции в этом случае является переход к объемной конденсации при $p = p_s$, при которой адсорбция стремится к бесконечности. Изотерма полимолекулярной адсорбции приведена на рис. 13.2.

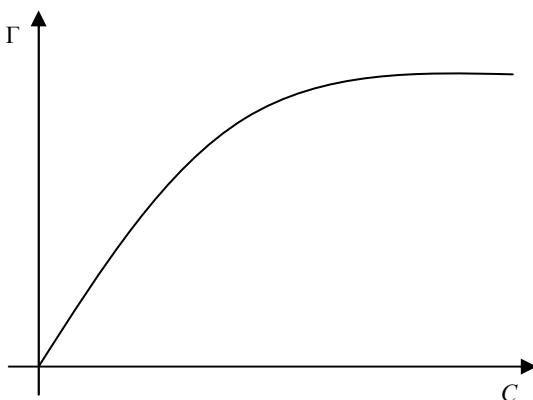


Рис. 13.1. Вид изотермы адсорбции Лэнгмюра

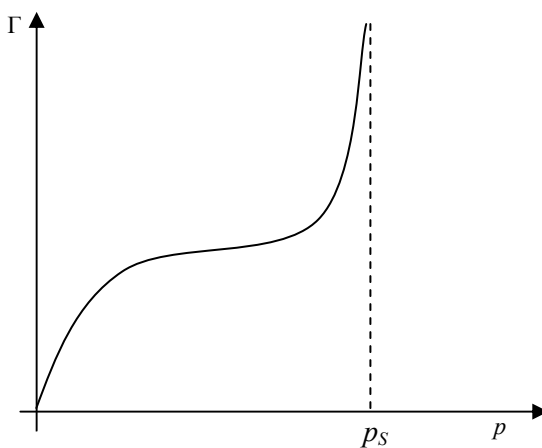


Рис. 13.2. Вид изотермы полимолекулярной адсорбции

Если поверхность энергетически неоднородна, то адсорбция на ней может быть описана эмпирическим уравнением Фрейндлиха:

$$\frac{x}{m} = KC^n, \quad (13.1)$$

где x – количество адсорбированного вещества, m – масса адсорбента, K и n – эмпирические константы. В области высоких концентраций уравнение Фрейндлиха плохо описывает экспериментальные данные, так как не отражает явления насыщения, имеющего место в случае, когда поверхность адсорбента полностью покрыта адсорбируемым веществом. Однако в области, далекой от насыщения, изотерма применима для большого числа адсорбентов, особенно тонкопористых, поскольку неоднородность поверхности является скорее правилом, чем исключением.

Наличие сильного взаимодействия «адсорбат-адсорбат» приводит к искривлению изотермы в области низких концентраций, которая вследствие этого может принимать вид S-образной кривой. Очень сильно такие взаимодействия проявляются при адсорбции на неполярной поверхности больших сфероподобных молекул (например, CCl_4 , $\text{C}(\text{CH}_3)_4$), или молекул, образующих на поверхности ассоциаты за счет водородных связей. Причиной искажения изотермы является увеличение взаимного притяжения молекул адсорбата, обусловленное уменьшением расстояния между соседними молекулами по мере заполнения монослоя. В свою очередь, это приводит к увеличению энергии адсорбции, что адекватно увеличению константы адсорбционного равновесия. Притяжение увеличивается, однако, до некоторого предела. При плотном заполнении монослоя оно может смениться отталкиванием, что также отразится на виде изотермы. При адсорбции на очень неоднородных поверхностях взаимодействие «адсорбат-адсорбат» может маскироваться влиянием этой неоднородности. Так, усиление взаимодействия «адсорбат-адсорбат» с ростом степени заполнения компенсируется тем, что параллельно исчерпываются эффективные центры адсорбции и в процесс вовлекается все большее число центров со слабым взаимодействием «адсорбат-адсорбент».

Изотермы адсорбции не всегда обратимы. В ряде случаев они содержат петли гистерезиса, для которых десорбционная ветвь ле-

жит выше адсорбционной. В наибольшей степени явление гистерезиса характерно для мелкопористых адсорбентов.

В данной работе изучается адсорбция уксусной кислоты из водных растворов на активированном угле. Для определения величины адсорбции используют статический метод. В соответствии с этим методом, навеску угля заливают раствором органического вещества известной концентрации и выдерживают практически до установления равновесия, т.е. до тех пор, пока концентрация раствора вследствие адсорбции компонентов на угле перестает изменяться (в пределах погрешности эксперимента). О величине адсорбции судят по изменению концентрации раствора к моменту установления равновесия по сравнению с первоначальной величиной.

Выполнение работы

1. Ознакомьтесь с устройством бюретки с автоматически устанавливающимся уровнем.
2. Приготовьте в конических колбах растворы уксусной кислоты с концентрациями, перечисленными в табл. 13.1. Для растворов № 1–3 используйте колбы на 500 мл, для растворов № 4,5 – колбы на 250 мл, для раствора № 6 – на 100 мл. Растворы получите путем разбавления 1 М уксусной кислоты дистиллированной водой. Для этого внесите в колбу при помощи бюретки с автоматически устанавливающимся уровнем определенное количество 1 М кислоты, а затем, используя цилиндр, добавьте дистиллированную воду. Сведения об объемах кислоты, дистиллированной воды и используемых для приготовления растворов колб приведены в табл. 13.1.
3. Пипеткой отберите пробу приготовленного раствора кислоты, перенесите ее в колбу для титрования и оттитруйте 0,1 М раствором щелочи в присутствии фенолфталеина до появления бледно-розовой окраски. В табл. 13.2 приведены значения объемов щелочи, которые должны пойти на титрование растворов соответствующих концентраций. Учитывая погрешности в определении концентрации и погрешности приготовления рас-

творов, действительный объем, пошедший на титрование, может отличаться от рассчитанного. Тем не менее, маловероятно, чтобы суммарная погрешность превышала 20 %. Поэтому при проведении титрования 80 % от рассчитанного объема щелочи можно добавлять быстро (порциями по 1 мл), и лишь последние порции щелочи (от 80 % до точки эквивалентности) – по каплям. Титрование следует проводить очень тщательно, так как последующее изменение концентрации кислоты вследствие адсорбции ее углем незначительно, и при неаккуратном титровании погрешность определения концентрации может оказаться соизмеримой с величиной адсорбции. Определив по результатам титрования действительную концентрацию приготовленного раствора кислоты $\left(C_k = \frac{C_{щ} V_{щ}}{V_{пр}}\right)^4$, сразу переходите к п. 4 и только после этого начинайте титрование следующего раствора и т.д.

ВНИМАНИЕ! При переходе от кислоты меньшей концентрации к кислоте большей концентрации пипетку перед отбором пробы можно не мыть.

4. Приготовленные растворы уксусной кислоты налейте до метки в мерные колбы, предварительно ополоснутые соответствующим раствором, добавьте в колбы навески активированного угля, закройте пробками и перемешайте, переворачивая колбы. Сразу после этого начинается интенсивное газовыделение, обусловленное вытеснением кислотой адсорбировавшегося на угле воздуха, поэтому после перемешивания пробки следует открыть. Сведения об объемах мерных колб и навесках угля для каждого раствора приведены в табл. 13.3.

Кислота должна контактировать с углем не менее 15 мин, при выдержке кислоты с углем ее следует периодически встряхивать и перемешивать. **ВНИМАНИЕ!** Во время выдержки кислоты в контакте с углем, оттитруйте следующий раствор кислоты (раствор № 2 в табл. 13.1 и т.д.).

5. К титрованию растворов, находившихся в контакте с углем, приступайте только после завершения титрования **ВСЕХ** ис-

⁴ Концентрация щелочи ($C_{щ}$) указана на бутыли.

ходных растворов и при условии, что время выдержки первого раствора составило не менее 15 мин. **ВНИМАНИЕ!** Так как концентрация этих растворов заведомо ниже концентрации исходных растворов, предварительно следует тщательно промыть все пипетки для отбора проб сначала водопроводной, а затем дистиллированной водой.

Таблица 13.1

Приготовление исходных растворов

№ растворов	Требуемая концентрация раствора кислоты, моль/л	Объем 1М раствора кислоты, мл	Объем воды, мл	Общий объем, мл	Емкость колбы, мл
1	0.020	8	392	400	500
2	0.030	12	388	400	500
3	0.050	20	380	400	500
4	0.100	20	180	200	250
5	0.200	20	80	100	250
6	0.400	40	60	100	100

Таблица 13.2

Титрование проб исходных растворов

№ растворов	Объем пробы $V_{пр}$, мл	Емкость пипетки для отбора пробы, мл	Ожидаемый объем 0,1 М раствора щелочи при титровании, мл	Действительный объем раствора щелочи, пошедшей на титрование, $V_{щ}$ мл	Действительная концентрация кислоты $C_{к, исх}$, моль/л
1	50	25	10		
2	50	25	15		
3	50	25	25		
4	25	25	25		
5	10	10	20		
6	5	5	20		

Таблица 13.3

Объемы растворов и навески угля при проведении адсорбции

№ растворов	Объем мерной колбы $V_{мерн. колб}$, мл	Навеска угля $m_{уг}$, г
1	200	4
2	200	4
3	200	4
4	100	2
5	50	1
6	50	1

6. Поскольку в случае титрования растворов, контактировавших с углем, даже ориентировочная величина концентраций неизвестна, методику титрования изменяют: сначала проводят предварительное (грубое) титрование, а затем точное. При грубом титровании добавляйте щелочь по 1 мл вплоть до достижения точки эквивалентности (до появления розовой окраски фенолфталеина). При точном – сначала, пока не будет нейтрализовано примерно 90 % кислоты, добавляйте щелочь по 1 мл, а затем – по каплям до достижения точки эквивалентности. Объемы проб и используемых для их отбора пипеток приведены в табл. 13.4.

Таблица 13.4

Титрование кислоты, контактировавшей с углем				
№ растворов	Объем пробы, мл	Объем пипетки, мл	Объем щелочи, пошедшей на титрование, мл	Концентрация раствора кислоты после адсорбции $C_{к, конечн}$ моль/л
1	50	25		
2	50	25		
3	50	25		
4	25	25		
5	10	10		
6	5	5		

7. Рассчитайте концентрацию кислоты после контакта ее с углем аналогично тому, как указано в п. 3.

Оформление работы

1. Запишите температуру. Заполните табл. 13.1–13.4.
2. Внесите результаты измерений и вычислений в табл. 13.5. Величину адсорбции (Γ , моль/г) рассчитайте по изменению концентрации кислоты в результате контакта с углем:

$$\Gamma = \frac{\Delta C V_{\text{мерн. колб}}}{m_{\text{уг}}}$$

3. На основании полученных данных постройте график зависимости величины адсорбции от равновесной концентрации кислоты, контактирующей с углем, т.е. от $C_{к, конечн}$. Постройте также график $(1/\Gamma)=f(1/C_{к, конечн})$. В этих координатах в случае

- адсорбции по Лэнгмюру данные ложатся на прямую. По величине отрезка, отсекаемого этой прямой на оси ординат и равного $(1/\Gamma_{\infty})$, определяют предельную адсорбцию (Γ_{∞}) в моль/г.
4. Используя величину молярной массы кислоты, определите также величину адсорбции кислоты (в граммах), приходящуюся на 1 г угля.

Таблица 13.5

Результаты измерений и вычислений						
№ рас- ство- ров	Исходная концентра- ция кислоты $C_{к, \text{исх}}$, моль/л	Концентрация кислоты после контакта с углем, $C_{к, \text{конечн}}$, моль/л	$\frac{1}{C_{к, \text{конечн}}}$, л/моль	$\Delta C =$ $C_{к, \text{исх}} - C_{к, \text{конечн}}$, моль/л	Γ , моль/г	$\frac{1}{\Gamma}$, г/моль
1						
...						

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дайте определение адсорбции. Что такое физическая адсорбция и хемосорбция? Приведите примеры.
2. Каковы величины теплоты физической адсорбции и хемосорбции? Как экспериментально определяют теплоту адсорбции?
3. В чем состоят статический и динамический методы определения адсорбции?
4. Как влияет природа адсорбента и адсорбата на вид изотермы адсорбции?
5. Чем руководствуются при выборе адсорбента для конкретных систем?
6. Для каких систем характерна моно-, а для каких полимолекулярная адсорбция?
7. Каких значений может достигать величина адсорбции и величина удельной поверхности адсорбента?
8. От каких факторов и как зависит величина адсорбции?
9. Какие допущения приняты при выводе уравнения изотермы адсорбции по Лэнгмюру? Выведите это уравнение.
10. Приведите уравнение изотермы адсорбции Фрейндлиха. В каких случаях оно применимо?

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В КОЛИЧЕСТВЕННОМ ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

К электрохимическим методам анализа относятся:

1. Электрогравиметрический метод, который заключается в осаждении на электроде определенного вещества из раствора при прохождении постоянного электрического тока и в определении веса этого осадка.
2. Кулонометрический метод, в основе которого лежит измерение количества электричества, израсходованного на электролиз определенного вещества, и расчет количества вещества по закону Фарадея.
3. Вольтамперометрический метод, который позволяет определить качественный и количественный состав системы по виду зависимости тока от напряжения в процессе электролиза анализируемого раствора.
4. Потенциометрический метод, заключающийся в определении содержания вещества по потенциалу электрода, погруженного в анализируемый раствор.
5. Кондуктометрический метод, основанный на определении количества вещества по результатам измерения электропроводности раствора.

В данном курсе изучаются потенциометрический и кондуктометрический методы.

При использовании потенциометрического метода анализа электрод, по потенциалу которого судят о концентрации определенных ионов, называется индикаторным. Потенциал индикаторного электрода определяют относительно другого электрода (электрода сравнения). Потенциал электрода сравнения не зависит от концентрации определяемого иона и сохраняет постоянное значение в процессе измерения. На практике в качестве такого электрода обычно используют хлорсеребряный электрод. Разность потенциалов между электродами измеряют при помощи высокоомного

вольтметра. Это обеспечивает поддержание силы тока при измерении на низком уровне (10^{-6} – 10^{-14} А) и делает поляризацию электродов при измерении пренебрежимо малой.

Индикаторные электроды подразделяют на:

- 1) электрообменные, на межфазных границах которых протекают реакции с участием электронов;
- 2) мембранные или ионоселективные (ИСЭ), для которых характерны реакции ионного обмена или комплексообразования.

В качестве электрообменных используют электроды из инертных металлов, например, из платины. Потенциал, возникающий на границе инертного металла и анализируемого раствора, зависит от соотношения окисленной и восстановленной формы одного и того же вещества в растворе.

В отличие от электрообменных электродов ИСЭ позволяют избирательно определять концентрацию одних ионов в присутствии других. Их характеристиками являются:

- 1) предел обнаружения, т.е. минимальное количество вещества, определяемое с заданной достоверностью, который для ИСЭ обычно составляет 10^{-5} – 10^{-7} моль/л;
- 2) время отклика, т.е. время, в течение которого потенциал ИСЭ достигает 90 % от общей величины (оно составляет от 10–15 с до нескольких минут);
- 3) коэффициент селективности, учитывающий влияние мешающих ионов. Наилучшим по этому параметру является фторидный электрод, селективность которого настолько велика, что даже 1000-кратный избыток Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , HCO_3^- не влияет на результаты определения концентрации F^- иона.

Различают прямую потенциометрию и потенциометрическое титрование. В том случае, когда происходит непосредственное определение концентрации (активности) ионов по величине потенциала индикаторного электрода, погруженного в раствор, потенциометрию называют прямой. Если же определение концентрации осуществляется путем титрования раствора каким-либо реагентом с определением конца титрования по резкому изменению величины потенциала, то метод называется потенциометрическим титрованием. Реакции, используемые при потенциометрическом титровании,

могут быть самыми различными (кислотно-основное и окислительно-восстановительное взаимодействие, осаждение и пр.).

По сравнению с прямой потенциометрией потенциометрическое титрование имеет ряд преимуществ. Оно позволяет определять концентрацию с большей воспроизводимостью при менее жестких требованиях к электроду в отношении стабильности и крутизны, что делает возможным использование даже тех электродов, которые не пригодны для прямой потенциометрии. Точность определения концентрации при этом выше, так как вблизи точки эквивалентности небольшому изменению концентрации соответствует большое изменение потенциала индикаторного электрода. Титрованием можно определять ионы в присутствии мешающих ионов. Наконец, этим методом можно косвенно определять даже те вещества, для которых не существует ИСЭ.

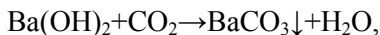
Потенциометрический метод также используют: для определения активности ионов, произведения растворимости трудно растворимых солей, константы и степени диссоциации слабых кислот и оснований, при изучении реакций гидролиза, нейтрализации и др. Он является наиболее распространенным методом определения концентрации ионов водорода, пригодным даже для растворов с весьма низкой концентрацией.

Достоинства метода потенциометрического титрования состоят в большой чувствительности, в исключении субъективной ошибки определения точки эквивалентности, а также в возможности дифференцированного титрования многокомпонентных смесей без предварительного разделения и проведения анализа в мутных и окрашенных растворах, где индикаторы не пригодны.

Кондуктометрический метод основан на зависимости электропроводности раствора от природы и концентрации содержащихся в нем ионов. Электропроводность раствора измеряют в электролитической ячейке, представляющей собой стеклянный сосуд с жестко закрепленными электродами из инертного материала, так, чтобы расстояние между ними не изменялось. Кондуктометрические измерения проводят при использовании переменного тока, так как при постоянном токе точно зафиксировать величину электропроводности невозможно из-за поляризации электродов.

Так же как и в случае потенциометрии, различают прямую кондуктометрию и кондуктометрическое титрование.

Практическое применение прямой кондуктометрии ограничено тем, что величина электропроводности зависит от концентрации не только определяемого вещества, но и всех других электролитов в растворе. Этот способ используют для оценки чистоты органических растворителей, для определения общего солевого состава морских, речных и минеральных вод, для контроля качества дистиллированной воды, оценки загрязненности сточных вод и т.д. С помощью кондуктометрии можно контролировать наличие и непроводящих веществ в различных системах, однако в этом случае предварительно следует провести определенные химические реакции. Например, для кондуктометрического определения C, N, O, S и H в металлах и сплавах эти элементы выделяют из анализируемого образца сначала в виде газов (CO_2 , CO , NH_3 , SO_2 , H_2S и т.п.), а затем растворяют газы в определенных средах для получения электролита. В частности, для определения содержания CO_2 анализируемый газ пропускают через раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$ с известной электропроводностью. Углекислый газ взаимодействует с $\text{Ba}(\text{OH})_2$ с осаднением BaCO_3 :



в результате чего электропроводность раствора понижается. Определив по величине электропроводности содержание оставшегося $\text{Ba}(\text{OH})_2$, можно вычислить количество поглощенного CO_2 .

Большее распространение получил метод кондуктометрического титрования. Он основан на химической реакции, в результате которой происходит заметное изменение электропроводности раствора, обусловленное различием подвижностей участвующих в реакции носителей заряда и изменением их концентрации⁵. Точку эквивалентности определяют по излому на кривой кондуктометрического титрования, отражающей изменение электропроводности раствора в зависимости от объема добавленного титранта. При кондуктометрическом титровании следует использовать титранты значительно более высокой концентрации, чем анализируемый

⁵ Наибольшей подвижностью, в несколько раз превышающей подвижность остальных ионов, отличаются ионы OH^- и особенно H^+ .

раствор. Только в этом случае объем добавленного титранта пренебрежимо мал по сравнению с объемом анализируемого раствора, и, следовательно, эффектом его разбавления при титровании можно пренебречь.

Кондуктометрический метод применяют при титровании кислот или оснований, а также в тех случаях, когда титрование приводит к образованию осадков.

Для получения надежных результатов в кондуктометрии необходимо получение кривых с резким изломом в точке эквивалентности. Если в системе присутствуют посторонние электролиты с большой электропроводностью, фоновый сигнал становится настолько значимым, что надежно зарегистрировать изменение электропроводности в ходе титрования не удастся.

При благоприятных условиях при кондуктометрическом титровании можно получать данные с точностью 1–2 %. Так же как и потенциометрия, кондуктометрия может быть применена для титрования мутных и окрашенных растворов.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ. РЕАКЦИИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

Цель работы – освоение методики потенциометрического определения концентрации ионов H^+ , потенциометрического титрования, а также проведения аналитических расчетов.

Приборы и оборудование:

pH-метр-милливольтметр pH-150м; стеклянный (ЭСЛ-43-07 или ЭСЛ-63-07) и хлорсеребряный (ЭВЛ1-МЗ.1) электроды или комбинированный (ЭСК-10601 или ЭСК-10301) электрод, мешалка магнитная ПЭ-6110, перемешивающий стержень, штатив для электродов, мерные колбы на 50 мл (2 шт.), пипетки на 10 мл (2 шт.), стакан химический на 400 мл; бюретки, промывалка, магнит для извлечения перемешивающего стержня, пинцет.

Реактивы:

растворы кислот: уксусной CH_3COOH (0,1 М), бензойной $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (0,02 М), муравьиной HCOOH (0,1 М), ортофосфорной H_3PO_4 (0,1 М), адипиновой $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ (0,08 М), щавелевой $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (0,1 М), соляной HCl (0,1 М), серной H_2SO_4 (0,1 М);

растворы оснований: гидроксидов натрия NaOH (0,1 М) и калия KOH (0,1 М);

дистиллированная вода.

Внеаудиторная подготовка

1. Изучите следующие темы: электродные процессы; гальванические элементы; электродные потенциалы и ЭДС гальванических элементов; электроды (водородный, стеклянный, хлорсеребряный электрод сравнения).
2. Ознакомьтесь с методом потенциометрического титрования и с инструкцией по работе с pH-метром.

В настоящей работе потенциометрический метод используют для титрования водных растворов сильной и слабой кислот сильным основанием.

При потенциометрическом титровании кислот к исследуемому раствору постепенно прибавляют раствор щелочи известной концентрации и по величине потенциала индикаторного электрода определяют меняющийся в ходе титрования водородный показатель (рН). Обработка экспериментальных данных заключается в построении кривой потенциометрического титрования $pH=f(V_{\text{щ}})$, в определении по этой кривой точки эквивалентности, а также в расчете массы исследуемых кислот.

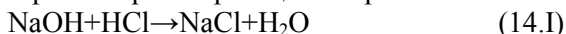
В качестве индикаторных электродов при кислотно-основном титровании используют те, потенциал которых зависит от водородного показателя исследуемого раствора. К ним относятся водородный, хингидронный, стеклянный. В данной работе в качестве индикаторного используется стеклянный электрод. Устройство и принцип действия стеклянного электрода описаны в *работе 9*.

При проведении потенциометрического титрования объем титруемого раствора должен быть на порядок больше объема титранта, чтобы изменение объема в ходе титрования и вызванное этим изменение потенциала индикаторного электрода было пренебрежимо малым. Вместе с тем, чрезмерное разбавление исследуемого раствора нежелательно, так как приведет к уменьшению скачка потенциала в точке эквивалентности, а значит к снижению точности определения концентрации.

Типичные кривые титрования, т.е. зависимости ЭДС (рН) от объема титранта, приведены на рис. 14.1. Точка эквивалентности примерно соответствует середине участка резкого изменения потенциала. Более точно она может быть определена путем построения дифференциальной кривой $\frac{\Delta E}{\Delta V} = f(V)$ (рис. 14.2), где ΔE – приращение ЭДС, ΔV – объем титранта, вызвавшего это приращение, V – общий объем титранта. Особенно резко скачок потенциала выражен в случае сильной кислоты. Чем слабее кислота, тем более пологой является кривая в области точки эквивалентности. Из-за этого для очень слабых кислот определение конечного момента титрования затруднено.

Участков резкого возрастания потенциала на кривой титрования может быть несколько (рис. 14.3). Это происходит в тех случаях, когда химическая реакция, используемая при титровании, идет в несколько стадий. Например, подобная кривая может быть получена при титровании слабой многоосновной кислоты, причем каждый из участков соответствует одной ступени диссоциации. Так, при взаимодействии H_2CrO_4 с титрантом NaOH сначала образуется гидрохромат натрия NaHCrO_4 , чему соответствует первый скачок потенциала, а затем образовавшийся гидрохромат титруется до хромата Na_2CrO_4 , чему соответствует второй скачок. Однако, чтобы скачок, соответствующий данной ступени диссоциации, проявился на кривой титрования, необходимо, чтобы константа диссоциации по этой ступени отличалась от констант для соседних ступеней более, чем в 10^4 раз. Так, в случае трехосновной кислоты H_3PO_4 , имеющей константы диссоциации $K_1=7,11 \cdot 10^{-3}$, $K_2=6,34 \cdot 10^{-8}$, $K_3=1,26 \cdot 10^{-12}$, кривая титрования содержит только два скачка потенциала. Сначала при добавлении щелочи происходит нейтрализация кислоты до NaH_2PO_4 , чему соответствует появление первого скачка на кривой. Однако при дальнейшем добавлении щелочи из-за недостаточной разницы в константах диссоциации по второй и третьей ступени происходит частичное наложение процессов нейтрализации до Na_2HPO_4 и Na_3PO_4 . В сочетании с тем, что для слабых кислот скачок потенциала выражен не резко, это приводит к тому, что третья ступенька на кривой титрования вообще не проявляется. Два скачка будут проявляться также при титровании смеси сильной и слабой кислот или двух слабых, если их константы отличаются более чем в 10^4 раз, причем первый скачок отвечает нейтрализации более сильной кислоты. Для сильных многоосновных кислот скачок будет только один, и он соответствует полной нейтрализации кислоты.

При теоретическом рассмотрении реакции титрования



уравнение кривой потенциометрического титрования может быть получено на основе двух уравнений:

$$C_{\text{Na}^+} + C_{\text{H}^+} = C_{\text{Cl}^-} + C_{\text{OH}^-} \quad \begin{array}{l} \text{(условия электронейтральности} \\ \text{раствора)} \end{array} \quad (14.1)$$

и

$$C_{H^+}C_{OH^-} = 10^{-14} \quad (\text{закона действующих масс для процесса диссоциации воды}). \quad (14.2)$$

Кроме того, учитывают, что ионы натрия в химическую реакцию не вступают, поэтому их концентрация может служить мерой прибавляемого количества щелочи, т.е.

$$C_{Na^+} = \frac{C_{NaOH}V_{NaOH}}{V_{общ}}. \quad (14.3)$$

При добавлении основания к кислоте до точки эквивалентности ($C_{Na^+} < C_{Cl^-}$) среда остается кислой, и в уравнении (14.1) концентрацией ионов OH^- можно пренебречь. Тогда

$$C_{H^+} = C_{Cl^-} - C_{Na^+}, \quad (14.4)$$

$$pH = -\lg C_{H^+} = -\lg(C_{Cl^-} - C_{Na^+}) \quad (14.5)$$

и

$$\frac{dpH}{dC_{Na^+}} = \frac{2,303}{C_{Cl^-} - C_{Na^+}}. \quad (14.6)$$

При $C_{Na^+} \rightarrow 0$, т.е. в начале титрования, наклон кривой $\frac{dpH}{dV} = f(V_{NaOH})$ положителен и очень мал (см. уравнение (14.6) и рис. 14.2). Однако когда $C_{Na^+} \rightarrow C_{Cl^-}$, то

$$\frac{dpH}{dC_{Na^+}} \rightarrow \infty,$$

т.е. дифференциальная кривая титрования вблизи точки эквивалентности поднимается резким скачком.

В момент титрования, когда $C_{Na^+} = C_{Cl^-}$, дифференциальная кривая титрования имеет максимум (см. рис. 14.2). Из уравнений (14.1) и (14.2) следует, что в этой точке (при V_0) $C_{H^+} = 10^{-7}$, т. $pH=7$. И действительно, при полной нейтрализации соляной кислоты гидроксидом натрия образуется соль $NaCl$, которая не подвергается гидролизу, и раствор имеет нейтральную реакцию.

При дальнейшем прибавлении $NaOH$ после точки эквивалентности среда становится щелочной, и в уравнении (14.1) можно пренебречь уже членом C_{H^+} . Отсюда, учитывая (14.1) и (14.2), получим:

$$C_{Na^+} = C_{Cl^-} + \frac{10^{-14}}{C_{H^+}}, \quad (14.7)$$

$$C_{H^+} = \frac{10^{-14}}{C_{Na^+} - C_{Cl^-}}, \quad (14.8)$$

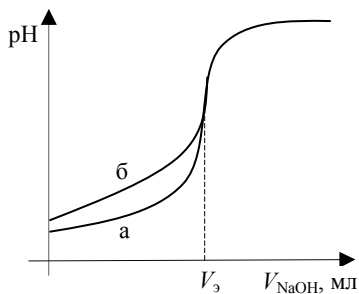


Рис. 14.1. Кривые титрования HCl (а) и CH_3COOH (б) щелочью. V_3 – объем NaOH , израсходованный на полную нейтрализацию кислоты

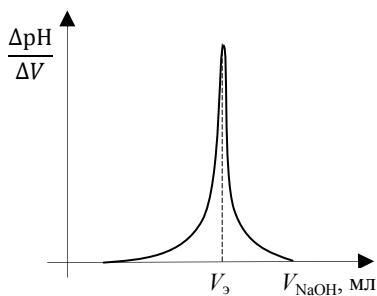


Рис. 14.2. Дифференциальная кривая потенциметрического титрования кислоты щелочью

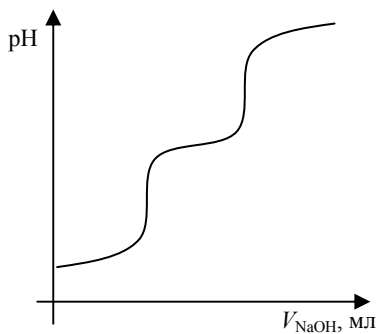


Рис. 14.3. Кривая потенциметрического титрования многоосновной кислоты

$$\text{pH} = -\lg \frac{10^{-14}}{C_{\text{Na}^+} - C_{\text{Cl}^-}} \quad (14.9)$$

и

$$\frac{d\text{pH}}{dC_{\text{Na}^+}} = \frac{2,303}{C_{\text{Na}^+} - C_{\text{Cl}^-}}. \quad (14.10)$$

В первый момент после точки эквивалентности, когда C_{Na^+} становится больше C_{Cl^-} , дифференциальная кривая титрования (см. рис. 14.2) резко опускается вниз, но дальнейшее добавление щелочи почти не сказывается на величине pH, так как среда является уже сильнощелочной.

Уравнение кривой потенциометрического титрования слабой кислоты существенно отличается от полученных ранее уравнений (14.5) и (14.9). Рассмотрим, например, реакцию



По аналогии с уравнениями (14.1) и (14.2) можно записать:

$$C_{\text{Na}^+} + C_{\text{H}^+} = C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + C_{\text{OH}^-} \quad (\text{условие электронейтральности раствора}), \quad (14.11)$$

$$C_{\text{H}^+} C_{\text{OH}^-} = 10^{-14} \quad (\text{ионное произведение воды}),$$

а также

$$\frac{C_{\text{H}^+} + C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = K = 1,75 \cdot 10^{-5} \quad (\text{константа диссоциации } \text{CH}_3\text{COOH}), \quad (14.12)$$

$$C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = C_0 \quad (\text{материальный баланс по формам ацетатной группы в ходе титрования}). \quad (14.13)$$

Исходя из этих четырех уравнений, можно получить уравнение, описывающее кривую титрования слабой кислоты сильным основанием. Оно имеет следующий вид:

$$C_{\text{Na}^+} = \frac{K \cdot C_0}{K + C_{\text{H}^+}} + \frac{10^{-14}}{C_{\text{H}^+}} - C_{\text{H}^+}. \quad (14.14)$$

Кривая титрования, соответствующая уравнению (14.14), представлена на рис. 14.1 (кривая б).

До точки эквивалентности ($C_{\text{Na}^+} < C_0$) pH раствора слабой кислоты заметно выше, чем для сильной кислоты той же концентрации, что объясняется неполной диссоциацией слабой кислоты.

В точке эквивалентности, т.е. при полной нейтрализации кислоты, когда $C_{\text{Na}^+} = C_0$, раствор слабой кислоты имеет не нейтральную, а щелочную реакцию за счет гидролиза образовавшейся соли сильного основания и слабой кислоты (CH_3COONa).

После точки эквивалентности, когда $C_{\text{Na}^+} > C_0$, уравнение (14.14) практически переходит в (14.7). В данном случае pH раствора полностью определяется избытком прибавленной щелочи.

Выполнение работы

1. Ознакомьтесь с измерительной установкой, состоящей из pH-метра и штатива с электродами, погруженными в стакан с дистиллированной водой. Стакан установлен на магнитной мешалке, на дне стакана находится перемешивающий стержень.
2. Выньте пробку из отверстия в корпусе хлорсеребряного электрода. Проверьте наличие насыщенного раствора KCl внутри электрода.
3. Включите прибор в сеть и прогрейте не менее 10 мин, после чего переведите прибор в режим установки температуры и выведите на табло прибора то значение, которое соответствует показанию термометра. Запишите температуру.
4. Переведите прибор в режим измерения pH. Откалибруйте pH-метр по стандартному буферному раствору с pH=4,01. Буферный раствор наливайте в стакан, имеющий соответствующую надпись.
5. Проверьте правильность показаний pH-метра по стандартному буферному раствору с pH=1,68. При необходимости отрегулируйте pH-метр, вращая винт регулировки крутизны характеристики на боковой панели прибора. **ВНИМАНИЕ!** Используемые буферные растворы не возвращайте в бутылку, а вылейте. Промойте электроды дистиллированной водой из промывалки.
6. Получите у преподавателя исследуемый раствор или растворы. Это могут быть растворы сильной и слабой одно- или многоосновных кислот или их смесь. Исследуемые растворы выдаются в мерных колбах на 50 мл (№ 1 и № 2).

7. Доведите объем растворов в мерных колбах дистиллированной водой до метки. Тщательно перемешайте растворы, переворачивая закрытые пробками колбы несколько раз.
8. Отмерьте пипеткой на 10 мл раствора сильной кислоты из мерной колбы № 1 в стакан на 400 мл для потенциометрического титрования и доведите объем раствора дистиллированной водой до метки на стакане.
9. Установите стакан с исследуемым раствором на магнитную мешалку. Погрузите электроды в раствор на глубину 3-4 см. Поместите в стакан перемешивающий стержень. Включите магнитную мешалку, поворачивая ручку регулятора скорости перемешивания по часовой стрелке до щелчка, и, используя ту же ручку, отрегулируйте скорость вращения стержня так, чтобы перемешивание было интенсивным, а стержень не ударял при вращении по электродам.
10. Заполните бюретку 0,1 М раствором щелочи выше нулевой отметки. Проверьте, чтобы в носике бюретки не было воздушного пузыря. В случае его обнаружения удалите пузырь. Доведите уровень щелочи в бюретке до нулевой отметки. Расположите бюретку так, чтобы щелочь полностью попадала в титруемый раствор и не оставалась на стенках стакана.
11. Измерьте pH исследуемого раствора кислоты.
12. Проведите ориентировочное титрование исследуемого раствора кислоты, добавляя из бюретки примерно по 1 мл раствора щелочи и измеряя установившееся после добавления каждой порции щелочи значение pH (добавленный объем щелочи фиксируйте с точностью до 0,1 мл). Результаты измерений запишите в табл. 14.1.
13. После скачкообразного возрастания pH титрование следует продолжить, сняв еще 4-5 показаний.
14. Установите с точностью до 1-2 мл область резкого изменения pH, в пределах которой находится точка эквивалентности (V_0).
15. Закончив ориентировочное титрование, вылейте из стакана отработанный раствор. **ВНИМАНИЕ!** Чтобы не вылить вместе с раствором перемешивающий стержень, предварительно извлеките стержень с помощью магнита или пинцета.
16. Вымойте стакан сначала водопроводной, а затем дистиллиро-

- ванной водой. Электроды тщательно ополосните дистиллированной водой, не вынимая их из штатива и используя промывалку, после чего осушите их, осторожно касаясь фильтровальной бумагой.
17. Результаты измерений покажите преподавателю. Если при выполнении ориентировочного титрования была допущена ошибка, титрование следует повторить.
 18. Приготовьте раствор кислоты для проведения точного титрования, повторив п. 8. Измерьте pH раствора до титрования.
 19. Вновь доведя уровень щелочи в бюретке до нулевой отметки, проведите точное титрование кислоты следующим образом:
 - до области резкого изменения pH приливайте раствор NaOH примерно по 1 мл (время установления постоянного значения pH – 20–30 с);
 - в области точки эквивалентности щелочь приливайте по 0,1–0,2 мл (время установления постоянного значения pH не менее 2–3 мин);
 - после окончания резкого изменения pH прибавляйте NaOH снова по 1 мл в количестве, равном прибавленному до точки эквивалентности. Измерение объемов прибавляемой щелочи проводите с точностью 0,1 мл.
 20. Результаты измерений запишите в табл. 14.1 и покажите преподавателю.
 21. Аналогичным образом проведите ориентировочное и точное потенциметрическое титрование раствора другой кислоты (или смеси кислот). В этом случае используйте пипетку № 2. Результаты измерений pH запишите в такую же таблицу и покажите преподавателю.

Оформление работы

1. Запишите уравнение реакции нейтрализации.
2. Заполните таблицы экспериментальных данных для каждого титруемого раствора.
3. По данным точного титрования постройте интегральные и дифференциальные кривые титрования для каждого раствора:

$\text{pH} = f(V_{\text{щ}})$ и $\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V_{\text{щ}}} = f(V_{\text{щ}})$. По максимумам на дифференциальных кривых определите точки эквивалентности.

ПРИМЕЧАНИЕ

А. При построении дифференциальной кривой по оси ординат откладывайте значения $\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V_{\text{щ}}}$, а по оси абсцисс – объем, приходящийся на середину интервала $\Delta V_{\text{щ}}$.

Б. Раствор щелочи способен поглощать углекислый газ из воздуха, поэтому если при потенциометрическом титровании кислоты использовать не свежеприготовленный раствор щелочи, то на графике $\text{pH} = f(V_{\text{щ}})$ после точки эквивалентности будет наблюдаться «ступенька». На дифференциальной кривой титрования соответственно будет не один, а два пика, расстояние между которыми зависит от количества привнесенной углекислоты. Точка эквивалентности соответствует первому пику.

4. На основании закона эквивалентов

$$C_{\text{н,к}} V_{\text{к}} = C_{\text{н,щ}} V_{\text{щ}},$$

учитывая, что $V_{\text{щ}} = V_{\text{э}}$, $V_{\text{к}} = 10$ мл (объем пипетки) и $C_{\text{н,щ}} = 0,1$ М, определите концентрацию растворов сильной и слабой кислот, полученных в мерных колбах после разбавления их водой до метки ($C_{\text{н,к}}$).

5. Определите массу (г) выданных в мерных колбах № 1 и №2 кислот по уравнению:

$$m_{\text{к}} = C_{\text{н,к}} V_{\text{к}} M_{\text{ф к}},$$

где $M_{\text{ф к}}$ – молярная масса эквивалента кислоты, равная ее молярной массе, деленной на основность кислоты, а $V_{\text{к}}$ – объем мерной колбы (25 мл).

Таблица 14.1

Экспериментальные данные

Температура, °С							
Кислота	Химическая формула						
	$M_{гк}$, г/моль						
Щелочь	Химическая формула						
	$C_{нщ}$, моль/л						
Объем, мл	Мерной колбы						
	Пипетки						
Титрование	Ориентировочное	Объем щелочи $V_{щ}$, мл	0	1	2	...	
		pH					
	Точное	Объем щелочи $V_{щ}$, мл	0	1	2	...	
		pH					
Результаты измерений и расчетов	V_0 , мл						
	$C_{нк}$, моль/л						
	m_k , г						

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дайте определение следующих понятий: «прямая потенциометрия и потенциометрическое титрование», «точка эквивалентности», «закон эквивалентов», «нормальность раствора», «молярная масса эквивалента».
2. Какие электроды называются ионоселективными? Какие параметры используют для их характеристики?
3. Опишите конструкцию и принцип действия стеклянного электрода.
4. Как устроен хлорсеребряный электрод сравнения? Почему удобно использовать для его заполнения насыщенный раствор KCl? Приведите уравнение для потенциала хлорсеребряного электрода.
5. На чем основан принцип измерения pH исследуемого раствора в ходе потенциометрического титрования? Какие электроды составляют гальванический элемент для проведения потенциометрического титрования в данной работе? Какова схема гальванического элемента?

6. Приведите теоретический разбор кривых потенциометрического титрования сильной и слабой кислот сильным основанием. Чем объясняется их сходство и различие?
7. Какова цель потенциометрического титрования? Для какого типа реакций оно применяется?
8. Почему при титровании кислоты не свежеприготовленной щелочью на кривой потенциометрического титрования появляется «ступенька»?
9. Как ведут себя при потенциометрическом титровании многоосновные кислоты? Каков вид кривой титрования в этом случае?
10. Выведите формулу, описывающую кривую потенциометрического титрования слабой кислоты раствором сильного основания в виде $C_{\text{Na}^+} = f(C_{\text{H}^+})$.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ. РЕАКЦИЯ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Цель работы – освоение методики потенциометрического титрования, определение стандартных окислительно-восстановительных электродных потенциалов.

Приборы и оборудование:

pH-метр-милливольтметр pH-150M, платиновый (ЭВП-1), хлор-серебряный (ЭВЛ1-МЗ.1), стеклянный (ЭСЛ-43-07 или ЭСЛ-63-07) или комбинированный (ЭСК-10601 или ЭСК-10301) электроды, мешалка магнитная ПЭ-6110, перемешивающий стержень, штатив для электродов, колба мерная на 50 мл, пипетка на 10 мл, бюретки (4 шт.), промывалка, стакан химический на 400 мл, пинцет.

Реактивы:

KMnO_4 (0,1 н.), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,1 н.), $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ (0,05M в 2M H_2SO_4), FeSO_4 или соль Мора (0,5M в 2M H_2SO_4), KI (1 M), H_2SO_4 (2 н.).

Внеаудиторная подготовка

1. Изучите следующие темы: электродные процессы; гальванические элементы; электродные потенциалы и ЭДС гальванических элементов; электроды (окислительно-восстановительный, хлорсеребряный электрод сравнения).
2. Ознакомьтесь с методом потенциометрического титрования и с инструкцией по работе с pH-метром-милливольтметром.

При потенциометрическом окислительно-восстановительном титровании к определенному объему исследуемого раствора неизвестной концентрации (например, к восстановителю FeSO_4) из бюретки постепенно прибавляют титрующий раствор известной концентрации (например, окислителя KMnO_4 (0,1 н.)). В ходе титрования измеряют ЭДС гальванической цепи, составленной из индикаторного (окислительно-восстановительного) электрода и электрода сравнения, погруженных в исследуемый раствор, и строят кривую

титрования, т.е. $E = f(V_{\text{KMnO}_4})$.

При титровании сульфата железа FeSO_4 перманганатом калия KMnO_4 протекает реакция:

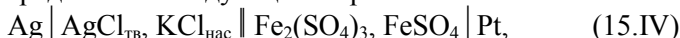


Следовательно, в ходе титрования реализуются две окислительно-восстановительные системы: до точки эквивалентности – Fe^{3+} , Fe^{2+} и после точки эквивалентности – Mn^{+7} , Mn^{2+} . Соответственно гладкий платиновый электрод, погруженный в титруемый раствор, образует поочередно два окислительно-восстановительных (редокс-) электрода:



Таким образом, в ходе титрования ЭДС системы определяется поочередно двумя гальваническими элементами:

- 1) до точки эквивалентности элементом, схему которого можно представить следующим образом:



- 2) после точки эквивалентности – элементом:



Схематично уравнение окислительно-восстановительной полуреакции, в которой участвует n электронов, и схему редокс-электрода можно представить следующим образом:



где О и В – обозначения окисленной и восстановленной форм одного и того же элемента, a_o и a_b – соответственно активности этих форм.

По отношению к нормальному водородному электроду окислительный потенциал такой системы определяется по уравнению:

$$E_{o,b} = E^{\circ}_{o,b} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_o}{a_b}. \quad (15.I)$$

При равенстве активностей окисленной и восстановленной форм $E_{o,b}$ совпадает с $E_{o,b}^{\circ}$, называемым стандартным потенциалом. В случае приближенных вычислений коэффициенты активности окисленной и восстановленной форм одного и того же элемента

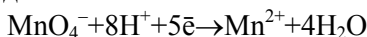
считают равными друг другу и соотношение активностей в уравнении заменяют на соотношение концентраций. Тогда

$$E_{\text{o,в}} = E^{\circ}_{\text{o,в}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{o}}}{C_{\text{в}}} \quad (15.2)$$

Так,

$$E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{C_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (n=1). \quad (15.3)$$

Если процесс окисления-восстановления идет с участием ионов водорода, то потенциал электрода зависит от активности ионов водорода. Например, для



$$E_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}} = E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{MnO}_4^-} \cdot C_{\text{H}^+}^8}{C_{\text{Mn}^{2+}}} \quad (n=5). \quad (15.4)$$

В этом случае стандартным потенциалом будет называться потенциал электрода, погруженного в раствор, содержащий не только обе формы (окисленную и восстановленную) с равными активностями, но и ионы водорода с активностью, равной единице.

Так как

$$\frac{RT}{nF} \ln C_{\text{H}^+}^8 = -2,303 \frac{RT \cdot 8}{5F} \text{pH}, \quad (15.5)$$

то при $a_{\text{MnO}_4^-} = a_{\text{Mn}^{2+}}$

$$E_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}} = E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}} - 3,174 \cdot 10^{-4} T \cdot \text{pH}, \quad (15.6)$$

откуда

$$E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}} + 3,174 \cdot 10^{-4} T \cdot \text{pH}. \quad (15.7)$$

До точки эквивалентности работает элемент, соответствующий схеме (15.IV), а ЭДС элемента рассчитывают по уравнению:

$$E = E_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}} - E_{\text{хс}}, \quad (15.8)$$

где $E_{\text{хс}}$ – потенциал хлорсеребряного электрода сравнения. После точки эквивалентности ЭДС определяется элементом, представленным схемой (15.V)), для которого ЭДС определяют следующим образом:

$$E = E_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}} - E_{\text{хс}}. \quad (15.9)$$

При построении кривой потенциометрического титрования (рис. 15.1) по оси абсцисс откладывают добавленный объем V титрующего раствора KMnO_4 , а по оси ординат – ЭДС элемента. Для определения точки эквивалентности строят дифференциальную

кривую титрования $\frac{\Delta E}{\Delta V_{\text{KMnO}_4}} = f(V_{\text{KMnO}_4})$ (рис. 15.2), а точку экви-

валентности устанавливают по положению пика на этой кривой.

Концентрацию исследуемого (титруемого) раствора вычисляют на основании закона эквивалентов:

$$C_{\text{н,FeSO}_4} V_{\text{FeSO}_4} = C_{\text{н,KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4}, \quad (15.10)$$

где $C_{\text{н,FeSO}_4}$ – концентрация FeSO_4 , моль/л эквивалента; $C_{\text{н,KMnO}_4}$ – концентрация KMnO_4 , моль/л эквивалента; V_{FeSO_4} – объем использованного для титрования раствора FeSO_4 (объем пипетки), мл; V_{KMnO_4} – эквивалентный объем KMnO_4 , мл.

Зная $C_{\text{н,FeSO}_4}$, можно рассчитать массу Fe^{2+} (г) в выданной колбе:

$$m_{\text{Fe}^{2+}} = C_{\text{н,FeSO}_4} M_{f \text{ Fe}^{2+}} V, \quad (15.11)$$

где $M_{f \text{ Fe}^{2+}}$ – эквивалент Fe^{2+} , V – объем мерной колбы (в литрах). В свою очередь, эквивалент окислителя или восстановителя равен его молярной массе, деленной на число электронов, которое соответственно приобретает или теряет одна его молекула в окислительно-восстановительной реакции.

В той точке на кривой титрования (см. рис. 15.1), абсцисса которой равна $0,5V_3$, оттитрована половина исходного количества Fe^{2+} , т.е.

$$C_{\text{Fe}^{2+}} = C_{\text{Fe}^{3+}},$$

поэтому

$$E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^{\circ} \quad (15.12)$$

и

$$E_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}}^{\circ} = E_{0,5V_3} + E_{\text{хс}} \quad (15.13)$$

Если объем добавленного раствора KMnO_4 равен $2V_3$, то

$$C_{\text{Mn}^{2+}} = C_{\text{MnO}_4^-}$$

и

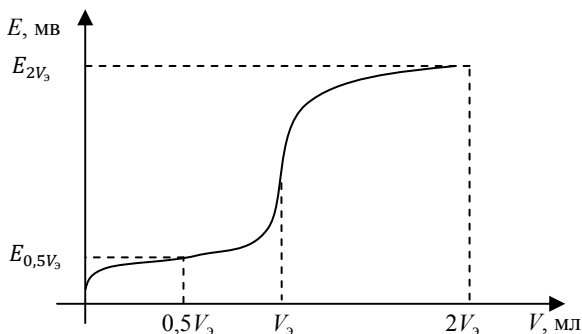


Рис. 15.1. Кривая потенциометрического титрования для реакции окисления-восстановления

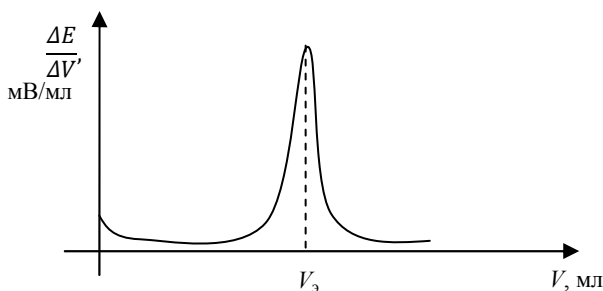


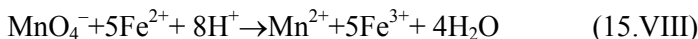
Рис. 15.2. Дифференциальная кривая потенциометрического титрования

$$E_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}} = E_{2V_3} + E_{\text{xc}}. \quad (15.14)$$

Стандартный окислительно-восстановительный потенциал этой системы с учетом pH среды рассчитывают по уравнению:

$$E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}} = E_{2V_3} + E_{\text{xc}} + 3,14 \cdot 10^{-4} T \cdot \text{pH}. \quad (15.15)$$

По разности стандартных потенциалов электродов может быть определена константа равновесия, которая для реакции окисления-восстановления



связана с равновесными активностями реагентов следующим образом:

$$K = \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^5 a_{\text{Mn}^{2+}}}{a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{Fe}^{2+}}^5 a_{\text{H}^+}^8}. \quad (15.16)$$

Так,

$$\Delta G^\circ = -A^\circ_{\max} = -nFE^\circ, \quad (15.17)$$

где $A^\circ_{\max}$ – максимальная полезная работа, которую система может совершить в результате осуществления данной реакции в стандартных условиях. Однако, по уравнению изотермы химической реакции для равновесия

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K,$$

откуда следует, что

$$\lg K = \frac{nFE^\circ}{2,303RT} = \frac{(5E^\circ_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}} - E^\circ_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}})}{1,984 \cdot 10^{-4} \cdot T}. \quad (15.18)$$

Выполнение работы

1. Ознакомьтесь с измерительной установкой, состоящей из рН-метра-милливольтметра и штатива, на котором закреплены электроды, погруженные в стакан с дистиллированной водой. Стакан установлен на магнитной мешалке, на дне стакана находится перемешивающий стержень.
2. Выньте пробку из отверстия в корпусе хлорсеребряного электрода. Проверьте наличие насыщенного раствора KCl внутри электрода.
3. Включите прибор в сеть и прогрейте не менее 10 мин, после чего переведите прибор в режим установки температуры и выведите на табло прибора то значение, которое соответствует показанию термометра. Запишите температуру. Затем переведите прибор в режим “mV”.
4. Получите у преподавателя в мерной колбе на 50 мл исследуемый раствор (задачу). Доведите дистиллированной водой объем раствора в мерной колбе до метки. Закройте колбу пробкой и тщательно перемешайте раствор.
5. Приготовьте пробу для ориентировочного титрования. Для этого отмерьте в стакан на 400 мл пипеткой 10 мл исследуемого раствора, добавьте из бюретки 10 мл 2 н. раствора H_2SO_4 и долейте до метки дистиллированную воду. Стакан поставьте на магнитную мешалку и осторожно опустите электроды (платиновый и хлорсеребряный) в титруемый раствор так, чтобы

- они не касались стенок и дна стакана.
6. Включите магнитную мешалку, поворачивая ручку регулятора скорости перемешивания по часовой стрелке до щелчка, и, используя ту же ручку, отрегулируйте скорость вращения стержня так, чтобы перемешивание было интенсивным, а стержень не ударял при вращении по электродам.
 7. Заполните бюретку с автоматически устанавливающимся уровнем раствором окислителя, указанным преподавателем. Проверьте, чтобы в носике бюретки не было воздушного пузыря. В случае его обнаружения удалите пузырь. Расположите бюретку так, чтобы добавляемый окислитель полностью попадал в титруемый раствор и не оставался на стенках стакана.
 8. Проведите ориентировочное титрование раствора. При этом добавляйте в раствор окислитель из бюретки равными объемами (по 2 мл) и ведите запись измерений ЭДС. Титрование продолжайте и после скачкообразного возрастания ЭДС до тех пор, пока объем окислителя, добавленного после скачка ЭДС, не станет равен объему до скачка.
 9. Закончив ориентировочное титрование, установите область, в пределах которой находится точка эквивалентности. Покажите результаты преподавателю. Вылейте из стакана отработанный раствор. **ВНИМАНИЕ!** Чтобы не вылить вместе с раствором перемешивающий стержень, предварительно извлеките стержень с помощью магнита или пинцета.
 10. Вымойте стакан сначала водопроводной, а затем дистиллированной водой. Электроды тщательно ополосните дистиллированной водой, не вынимая их из штатива и используя промывалку, после чего осушите их, осторожно касаясь фильтровальной бумагой.
 11. Проведите точное титрование в границах эквивалентной области, установленной при ориентировочном титровании. Для этого вновь приготовьте титруемый раствор, повторив п. 5. Измерьте ЭДС приготовленного раствора при нулевом объеме окислителя для сравнения с предыдущей пробой, после чего добавляйте из бюретки в титруемый раствор окислитель сначала по 2 мл, но затем, примерно за 4 мл до начала области скачка, – по 0,1 мл, каждый раз измеряя ЭДС. После того как

- область скачка ЭДС закончится, сразу добавьте такой объем окислителя, чтобы общее его количество в 2 раза превышало объем, соответствующий точке эквивалентности.
12. Извлеките электроды из раствора, промойте их дистиллированной водой из промывалки и замените платиновый электрод на стеклянный (или комбинированный).
 13. Переведите прибор в режим измерения pH. Откалибруйте pH-метр по стандартному буферному раствору с pH=4,01. Буферный раствор наливайте в стакан с соответствующей надписью.
 14. Проверьте правильность показаний pH-метра по стандартному буферному раствору с pH=1,68. При необходимости отрегулируйте pH-метр, вращая винт регулировки крутизны характеристики на боковой панели прибора. **ВНИМАНИЕ!** Используемые буферные растворы не возвращайте в бутылку, а вылейте. Промойте электроды дистиллированной водой из промывалки.
 15. Измерьте pH оттитрованного раствора.

Оформление работы

1. Запишите уравнение окислительно-восстановительной реакции.
2. Составьте схему гальванического элемента до и после точки эквивалентности. Приведите уравнение Нернста для окислительно-восстановительного электрода до и после точки эквивалентности.
3. Заполните табл. 15.1.
4. По данным точного титрования постройте интегральную и дифференциальную кривые титрования $E = f(V_{\text{KMnO}_4})$ и $\frac{\Delta E}{\Delta V_{\text{KMnO}_4}} = f(V_{\text{KMnO}_4})$ (см. рис 15.2). По максимуму на дифференциальной кривой определите точку эквивалентности, т.е. V_3 .
5. По кривой титрования и по уравнениям (15.13) – (15.15), используя для расчета измеренное значение pH, определите

- стандартные окислительно-восстановительные потенциалы восстановителя и окислителя и сравните с табличными значениями.
- Вычислите константу равновесия при температуре опыта по уравнению (15.18).
 - По результатам титрования найдите концентрацию титруемого раствора $C_{\text{н,FeSO}_4}$ (уравнение (15.10)) и массу восстановителя $m_{\text{Fe}^{2+}}$ в полученной задаче (уравнение (15.11)).
 - Результаты обработки экспериментальных данных запишите в табл. 15.2.

Таблица 15.1

Экспериментальные данные

Температура, °C							
Объем мерной колбы V , мл							
Объем раствора восстановителя (объем пипетки) $V_{\text{в}}$, мл							
Концентрация окислителя $C_{\text{н,о}}$, моль/л эквивалента							
Титрование	Ориентировочное	Объем окислителя $V_{\text{о}}$, мл					
		E , мВ					
	Точное	Объем окислителя $V_{\text{о}}$, мл					
		E , мВ					

Таблица 15.2

Результаты обработки экспериментальных данных

Определяемая величина	Значение определяемой величины	
	По полученным данным	По справочнику
$E_{\text{хс}}$ при температуре опыта, мВ	—	См. табл. 1 ПРИЛОЖЕНИЯ
$E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}}$, мВ		
$E_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}}$, мВ		—
$E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}}$, мВ		
$\lg K$		—
K		—
$C_{\text{н,FeSO}_4}$, моль/л эквивалента		—
$m_{\text{Fe}^{2+}}$, г		—

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дайте определения следующих понятий: окислительно-восстановительная система; окислительно-восстановительный электрод; уравнение электродного потенциала окислительно-восстановительного, стандартный окислительно-восстановительный потенциал.
2. Как связаны молярная и нормальная концентрации для окислителя и восстановителя?
3. Какие электроды используют в данной работе для проведения потенциометрического титрования?
4. Какие электроды используют для определения pH?
5. Какова схема гальванического элемента, обеспечивающего измерение ЭДС до и после точки эквивалентности?
6. Напишите уравнение окислительно-восстановительной реакции, изучаемой в данной работе, и выражение термодинамической и концентрационной констант для нее.
7. Сделайте вывод о степени превращения в данной реакции.
8. Объясните, почему перед измерениями ЭДС необходимо вынуть пробку из отверстия в корпусе хлорсеребряного электрода.
9. Объясните, почему титрование сульфата железа перманганатом калия следует проводить в сильно кислой среде.
10. В каких случаях величина окислительно-восстановительного потенциала зависит от pH среды?
11. Как в данной работе определяют величину стандартного окислительно-восстановительного потенциала для окислителя и восстановителя?
12. В чем причина несовпадения полученных экспериментально и справочных значений окислительно-восстановительных потенциалов?

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ. РЕАКЦИИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

Цель работы – освоение методики кондуктометрического титрования и проведения аналитических расчетов.

Приборы и оборудование:

кондуктометр «Анион 4100» с датчиком для измерения электропроводности ДКВ-1, штатив для датчика, магнитная мешалка ПЭ-6110, перемешивающий стержень, колбы мерные на 25 мл (2 шт.), пипетки на 10 мл (2 шт.), бюретки, промывалка, стакан химический на 400 мл.

Реактивы:

растворы кислот: соляной HCl (1 М), серной H₂SO₄ (1 М), уксусной CH₃COOH (1 М), муравьиной HCOOH (1 М), бензойной C₆H₅COOH (0,02 М);

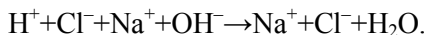
растворы оснований: гидроксида натрия NaOH (0,5 М), гидроксида калия KOH (0,5 М), гидроксида аммония NH₄OH (0,5 М).

Внеаудиторная подготовка

1. Ознакомьтесь со следующими темами: растворы электролитов; электропроводность сильных и слабых электролитов; применение кондуктометрии.
2. Ознакомьтесь с методом определения электропроводности и с инструкцией по работе с кондуктометром или с мостом.

В данной работе проводится кондуктометрическое титрование: сильной кислоты сильным основанием и слабой кислоты сильным основанием.

Примером титрования сильной кислоты сильным основанием является реакция:



Кондуктометрическая кривая (зависимость электропроводности раствора от объема щелочи $(1/R) = f(V_{\text{NaOH}})$) в этом случае со-

стоит из двух прямых линий, пересекающихся в точке эквивалентности V_3 (рис. 16.1).

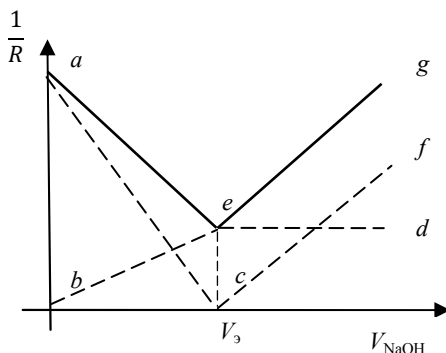


Рис. 16.1. Кондуктометрическая кривая aeg титрования сильной кислоты сильным основанием. Суммарное изменение электропроводности, полученное сложением линий кислоты (ac), соли (bed) и щелочи (cf)

Прямая нейтрализации ae имеет отрицательный угловой коэффициент, так как в ходе титрования катионы водорода с высокой подвижностью ($\lambda_{\infty H^+} = 349,8 \text{ см}^2/\text{Ом}\cdot\text{г}\cdot\text{эkv}$) заменяются катионами натрия, подвижность которых почти в семь раз меньше ($\lambda_{\infty Na^+} = 50,1 \text{ см}^2/\text{Ом}\cdot\text{г}\cdot\text{эkv}$). Эта прямая характеризует суммарную электропроводность свободной кислоты (прямая ac) и соли NaCl (кривая bed), образовавшейся при добавлении щелочи. После точки эквивалентности электропроводность растет за счет прибавления щелочи. Прямая eg (щелочная), имеющая положительный угловой коэффициент, характеризует суммарную электропроводность свободной щелочи (прямая cf) и соли (прямая ed).

При приближенных расчетах можно предположить, что в процессе титрования объем раствора не изменяется ($V_{\text{общ}} \approx \text{const}$). Такое допущение вполне оправдано, если в качестве титрующего раствора использовать концентрированный раствор NaOH .

В любой момент титрования общая электропроводность раствора ($1/R$) пропорциональна сумме электропроводностей отдельных ионов и может быть вычислена по уравнению

$$\frac{1}{R} = \frac{\chi}{h} = \frac{\sum C_{ni} \lambda_i}{h \cdot 10^3}, \quad (16.1)$$

где h – константа ячейки для титрования, зависящая от геометрических параметров ячейки⁶, см⁻¹; χ — удельная электропроводность электролита, Ом⁻¹см⁻¹; λ_i – эквивалентная электропроводность иона i -го вида, см²/Ом·г-эquiv.; C_{ni} – нормальная концентрация иона i -го вида, г-эquiv/л (для одноосновных кислот и гидроксидов одновалентных металлов она совпадает с молярной концентрацией C_i , моль/л).

В ходе титрования концентрация только одного из присутствующих в растворе ионов – Cl⁻ – остается постоянной (при условии, что изменение объема пренебрежимо мало). Это обусловлено тем, что в данной системе Cl⁻ не вступает в химические реакции с образованием слабых электролитов или плохо растворимых веществ. Таким образом, C_{Cl^-} определяется только концентрацией исходной кислоты:

$$C_{Cl^-} = \text{const.}$$

Ионы Na⁺ вводят в систему, добавляя щелочь. Так же, как и ионы Cl⁻, они находятся в системе в несвязанном состоянии, поэтому количество ионов Na⁺ в растворе равно количеству добавленной щелочи, а их концентрация изменяется пропорционально объему добавленной щелочи (при $V_{\text{общ}} \approx \text{const}$):

$$C_{Na^+} = \frac{C_{NaOH} V_{NaOH}}{V_{\text{общ}}}. \quad (16.2)$$

Что же касается ионов H⁺ и OH⁻, то они связываются друг с другом с образованием слабого электролита H₂O, поэтому их концентрации взаимосвязаны и изменяются в ходе титрования сложным образом.

До начала титрования система содержит только кислоту HCl, содержание ионов OH⁻ пренебрежимо мало и электропроводность системы определяется уравнением:

$$\frac{1}{R} = \frac{C_H + \lambda_H + C_{Cl^-} - \lambda_{Cl^-}}{h \cdot 10^3} = \frac{C_{Cl^-} (\lambda_H + \lambda_{Cl^-})}{h \cdot 10^3}. \quad (16.3)$$

В ходе титрования **до точки эквивалентности** электропроводность частично нейтрализованного раствора соляной кислоты определяется следующим уравнением:

⁶ При кондуктометрическом титровании не нужно определять константу ячейки.

$$\frac{1}{R} = \frac{C_{H^+}\lambda_{H^+} + C_{Na^+}\lambda_{Na^+} + C_{Cl^-}\lambda_{Cl^-}}{h \cdot 10^3} \quad (16.4)$$

(концентрацией гидроксильных ионов здесь, как и ранее, пренебрегаем, так как $pH < 7$).

Исходя из условия электронейтральности раствора, можно написать, что

$$C_{H^+} + C_{Na^+} = C_{Cl^-} + C_{OH^-} \approx C_{Cl^-}, \quad (16.5)$$

откуда

$$C_{H^+} = C_{Cl^-} - C_{Na^+}. \quad (16.6)$$

Подставляя (16.6) в (16.4), получаем общее уравнение электропроводности раствора до точки эквивалентности:

$$\frac{1}{R} = \frac{C_{Cl^-}(\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) - C_{Na^+}(\lambda_{H^+} - \lambda_{Na^+})}{h \cdot 10^3}. \quad (16.7)$$

Согласно (16.7) и (16.2) при добавлении щелочи (при условии, что $C_{Na^+} < C_{Cl^-}$) электропроводность раствора линейно уменьшается с ростом объема щелочи, пошедшей на нейтрализацию (см. рис. 16.1). При подстановке в уравнение (16.7) значения $C_{Na^+} = 0$, что соответствует состоянию системы до начала титрования, оно сводится к уравнению (16.3).

В точке эквивалентности (когда $C_{Na^+} = C_{Cl^-}$) электропроводность равна

$$\frac{1}{R} = \frac{C_{Na^+}(\lambda_{Cl^-} + \lambda_{Na^+})}{h \cdot 10^3}, \quad (16.8)$$

т.е. понижается до электропроводности чистой соли NaCl.

После точки эквивалентности электропроводность раствора определяется уравнением

$$\frac{1}{R} = \frac{C_{Na^+}\lambda_{Na^+} + C_{Cl^-}\lambda_{Cl^-} + C_{OH^-}\lambda_{OH^-}}{h \cdot 10^3}. \quad (16.9)$$

Концентрацией ионов водорода C_{H^+} здесь можно пренебречь, так как $pH > 7$. Исходя из условия электронейтральности раствора, можно написать

$$C_{Na^+} = C_{Cl^-} + C_{OH^-}, \quad (16.10)$$

откуда

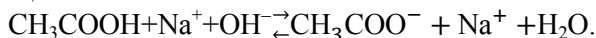
$$C_{OH^-} = C_{Na^+} - C_{Cl^-}. \quad (16.11)$$

Подставляя (16.11) в (16.9), получаем общее уравнение электропроводности раствора после точки эквивалентности:

$$\frac{1}{R} = \frac{C_{Na^+}(\lambda_{Na^+} + \lambda_{OH^-}) - C_{Cl^-}(\lambda_{OH^-} - \lambda_{Cl^-})}{h \cdot 10^3}. \quad (16.12)$$

При условии $C_{\text{Na}^+} = C_{\text{Cl}^-}$ уравнение (16.12), так же как и уравнение (16.7), сводится к уравнению (16.8), т.е. в точке эквивалентности электропроводность системы обусловлена только электропроводностью хлорида натрия. При дальнейшем прибавлении щелочи (когда $C_{\text{Na}^+} > C_{\text{Cl}^-}$) электропроводность раствора линейно увеличивается с ростом объема прибавляемой щелочи (см. рис 16.1).

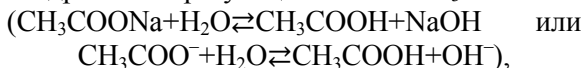
Примером титрования слабой кислоты сильным основанием является реакция:



В отличие от случая сильной кислоты для слабой изменение электропроводности раствора при титровании не на всех участках является линейным (рис. 16.2). Ход кривой титрования можно объяснить следующим образом.

Уксусная кислота является слабой ($K_d = 1,75 \cdot 10^{-5}$), поэтому электропроводность исходного раствора очень мала (точка *a*). В начале титрования добавляемая щелочь связывает водородные ионы, понижая электропроводность титруемого раствора, но в дальнейшем образующаяся при нейтрализации хорошо диссоциирующая соль CH_3COONa снова ее повышает (кривая *ae*). Таким образом, на начальном участке кривая титрования будет иметь минимум. В случае титрования очень слабой кислоты (с константой диссоциации порядка 10^{-10} и ниже) кривые титрования будут отличаться отсутствием минимума на начальном участке.

Линейность кислотной кривой (*ae*) вблизи точки эквивалентности также нарушается. Плавность изгиба кондуктометрической кривой объясняется дополнительным повышением электропроводности за счет гидролиза образующейся соли CH_3COONa



приводящего к повышению концентрации ионов OH^- .

После точки эквивалентности в системе присутствуют щелочь (NaOH) и соль (CH_3COONa), причем из-за большой подвижности ионов OH^- , в несколько раз превышающей подвижность ионов CH_3COO^- , наклон соответствующей этой области щелочной кривой больше наклона кислотной кривой.

При графическом определении положения точки эквивалентности (V_3) экстраполируют линейный участок кислотной кривой до пересечения с щелочной прямой.

Рассмотрим расчет аналитически наиболее важных прямолинейных участков кривой кондуктометрического титрования слабой кислоты сильным основанием.

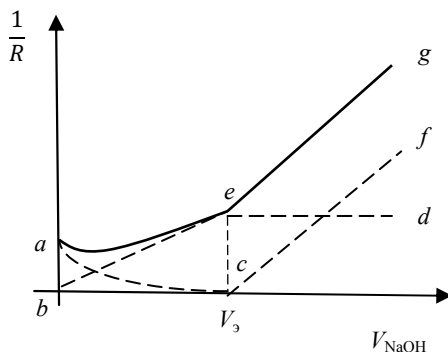


Рис. 16.2. Кондуктометрическая кривая aeg титрования слабой кислоты сильным основанием. Суммарное изменение электропроводности, обусловленное кислотой (ac), солью (bed) и щелочью (ef)

До точки эквивалентности, когда $pH < 7$ и концентрацией гидроксильных ионов (C_{OH^-}) можно пренебречь, электропроводность частично нейтрализованного раствора уксусной кислоты определяется следующим уравнением:

$$\frac{1}{R} = \frac{C_H + \lambda_H + C_{Na^+} + \lambda_{Na^+} + C_{CH_3COO^-} + \lambda_{CH_3COO^-}}{h \cdot 10^3}. \quad (16.13)$$

Его можно преобразовать, используя уравнения:

а) условия электронейтральности раствора

$$C_{H^+} + C_{Na^+} = C_{CH_3COO^-}; \quad (16.14)$$

б) материального баланса по формам ацетатной группы

$$C_{CH_3COOH} + C_{CH_3COO^-} = C_0; \quad (16.15)$$

в) закона действующих масс для диссоциации уксусной кислоты

$$K = \frac{C_{H^+} + C_{CH_3COO^-}}{C_{CH_3COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}. \quad (16.16)$$

С учетом (16.14) – (16.16) электропроводность раствора кислоты **до начала титрования**, когда $C_{Na^+} = 0$, равна

$$\frac{1}{R} = \frac{\sqrt{KC_0}(\lambda_{H^+} + \lambda_{CH_3COO^-})}{h \cdot 10^3}. \quad (16.17)$$

После начала титрования, но до точки эквивалентности:

- а) $C_{Na^+} \neq 0$;
- б) слагаемым $C_{H^+} \lambda_{H^+}$ можно пренебречь, так как величина C_{H^+} мала;
- в) величины C_{Na^+} и $C_{CH_3COO^-}$ примерно равны между собой, так как диссоциация кислоты подавлена из-за присутствия соли с одноименным анионом,

поэтому

$$\frac{1}{R} = \frac{C_{Na^+} \lambda_{Na^+} + C_{Na^+} \lambda_{CH_3COO^-}}{h \cdot 10^3}. \quad (16.18)$$

Отсюда следует, что при добавлении щелочи до точки эквивалентности, когда $C_{Na^+} < C_0$, электропроводность раствора повышается.

После точки эквивалентности слагаемым $C_{H^+} \lambda_{H^+}$ тем более можно пренебречь, так как $pH > 7$, и электропроводность определяется наличием в растворе ионов Na^+ , CH_3COO^- и OH^- :

$$\frac{1}{R} = \frac{C_{Na^+} \lambda_{Na^+} + C_{CH_3COO^-} \lambda_{CH_3COO^-} + C_{OH^-} \lambda_{OH^-}}{h \cdot 10^3}. \quad (16.19)$$

Однако, учитывая уравнение электронейтральности, а также отсутствие недиссоциированных молекул CH_3COOH , можно записать:

$$C_{Na^+} \approx C_0 + C_{OH^-}, \quad (16.20)$$

откуда

$$C_{OH^-} \approx C_{Na^+} - C_0 \quad (16.21)$$

и

$$\frac{1}{R} = \frac{C_{Na^+}(\lambda_{Na^+} + \lambda_{OH^-}) - C_0(\lambda_{OH^-} - \lambda_{CH_3COO^-})}{h \cdot 10^3}. \quad (16.22)$$

Согласно (16.22) электропроводность раствора при прибавлении щелочи после точки эквивалентности также линейно увеличивается. Однако следует отметить, что крутизна соответствующей характеристики будет больше, чем до точки эквивалентности (см. (16.18) и (16.20)).

Если для титрования слабой кислоты используется слабое основание, отличие будет состоять в том, что после достижения точки эквивалентности электропроводность выйдет на постоянный уровень, поскольку вклад избытка слабого основания в общую элек-

тропроводность системы будет незначителен по сравнению с вкладом образовавшейся при нейтрализации соли.

Кондуктометрический метод применяют также для титрования смеси сильной и слабой кислот, причем сначала титруется сильная, а затем слабая кислота. Последовательное титрование нескольких слабых кислот возможно только в том случае, если константы их диссоциации отличаются на несколько порядков.

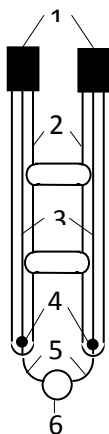


Рис. 16.3. Электрод для кондуктометрического титрования: 1 – контактные клеммы; 2 – стеклянный корпус; 3 – соединительные проводники; 4 – припой; 5 – платиновая проволока; 6 – стеклянный шарик

Для определения электропроводности растворов электролитов используют электрод, изображенный на рис. 16.3. Он содержит две платиновые проволоки. Один конец каждой проволоки впаян в стеклянный шарик, другой – в стеклянную трубку. Внутри трубок находятся припаянные к электродам проводники, противоположные концы которых подсоединены к клеммам. Случайное механическое воздействие может погнуть проволоку электродов и изменить их характеристики, поэтому при титровании электроды следует фиксировать (закреплять в штативе), не допуская касания стенок или дна сосуда. Используют электроды и других конструкций.

Выполнение работы

1. Ознакомьтесь с кондуктометром «Анион 4100» и с инструкцией по работе с ним.
2. Включите прибор в сеть и прогрейте не менее 10 мин.
3. Получите у лаборанта две мерные колбы (№ 1 и № 2) на 25 мл, содержащие растворы соответственно сильной и слабой кислот. Объем раствора в каждой мерной колбе до-

- ведите до метки дистиллированной водой и перемешайте.
4. Осторожно приподнимите датчик, закрепленный в штативе, и извлеките его из стакана. Датчик тщательно промойте дистиллированной водой из промывалки.
 5. Добавьте в стакан пипеткой № 1 10 мл исследуемого раствора сильной кислоты и доведите общий объем раствора дистиллированной водой до метки (≈ 350 мл).
 6. Стакан поставьте на магнитную мешалку, поместите в него перемешивающий стержень и осторожно опустите в титруемый раствор датчик так, чтобы он не касался стенок и дна стакана, и его рабочая поверхность полностью была погружена в раствор. До конца титрования не меняйте положение стакана и электродов. Включите магнитную мешалку, поворачивая ручку регулятора скорости перемешивания по часовой стрелке до щелчка, и, используя ту же ручку, отрегулируйте скорость вращения стержня так, чтобы перемешивание было интенсивным, а стержень не ударял при вращении по датчику.
 7. Заполните бюретку 0,5 М раствором указанной преподавателем щелочи выше нулевой отметки. Проверьте, чтобы в носике бюретки не было воздушного пузыря. В случае его обнаружения удалите пузырь. Доведите уровень щелочи в бюретке до нулевой отметки. Расположите бюретку так, чтобы щелочь полностью попадала в титруемый раствор и не оставалась на стенках стакана.
 8. Измерьте электропроводность раствора кислоты.
 9. Проведите кондуктометрическое титрование, добавляя из бюретки примерно по 0,5 мл раствора щелочи (фиксируя объем с точностью до 0,1 мл) и измеряя установившуюся электропроводность.
 10. После того как электропроводность титруемого раствора сильной кислоты достигнет своего минимального значения, проведите еще не менее пяти измерений. Результаты титрования запишите в табл. 16.1. Проверьте у преподавателя значение объема щелочи, соответствующее точке эквивалентности.
 11. Выключите мешалку, извлеките датчик из стакана и вы-

лейте раствор кислоты. Вымойте стакан сначала водопроводной, а затем дистиллированной водой. Ополосните несколько раз датчик дистиллированной водой из промывалки. Долейте в бюретку щелочь, вновь доведите уровень щелочи в бюретке до нулевой отметки и приступайте к титрованию раствора слабой кислоты.

12. Подготовьте пробу слабой кислоты для титрования, выполнив п. 5 и используя при работе со слабой кислотой пипетку № 2. Опустите датчик в стакан, включите мешалку. Проведите измерения (пп. 8, 9). **ВНИМАНИЕ!** При проведении эксперимента учтите, что в отличие от кривой титрования сильной кислоты, имеющей в точке эквивалентности экстремум, в случае слабой кислоты вместо экстремума в этой точке наблюдается изменение крутизны кривой (см. рис. 16.1 и 16.2). Так же, как и в случае сильной кислоты, после достижения точки эквивалентности следует провести еще не менее пяти измерений. Результаты измерений внесите в табл. 16.2. Проверьте у преподавателя правильность определения объема щелочи, соответствующего точке эквивалентности.
13. Закончив эксперимент, отключите магнитную мешалку и кондуктометр и вылейте оставшиеся растворы из колб, стакана и бюретки. **ВНИМАНИЕ!** Не оставляйте в бюретке раствор щелочи, так как это приводит к ее порче. Вымойте стакан, датчик, пипетки и колбы. Датчик вновь закрепите в штативе.

Оформление работы

1. Внесите результаты измерений и расчетов в табл. 16.1 и 16.2.
2. Для обеих кислот постройте кондуктометрические кривые титрования $\chi = f(V_{\text{щел}})$ (при измерении с помощью кондуктометра) или $\left(\frac{1}{R}\right) = f(V_{\text{щел}})$ (при измерении с помощью моста). Определите точки эквивалентности.

Таблица 16.1

Результаты титрования сильной кислоты (колба № 1)

Кислота	Химическая формула				
	$M_{f\text{ к}}$, г/моль				
Щелочь	Химическая формула				
	$C_{\text{н,щ}}$, моль/л				
Объем, мл	Мерной колбы	25			
	Пипетки	10			
Титрование	$V_{\text{щ}}$, мл	0	0,5	...	Для измерений с помощью кондуктометра
	$\chi_{\square}$, мСм/см				
	R , Ом				Для измерений с помощью моста
	$\frac{1}{R}$, Ом ⁻¹				
Результаты измерений и расчетов	$V_{\text{э}}$, мл				
	$C_{\text{н,к}}$, моль/л				
	$m_{\text{к}}$, г				

Таблица 16.2

Результаты титрования слабой кислоты (колба № 2)

Кислота	Химическая формула				
	$M_{f\text{к}}$, г/моль				
Щелочь	Химическая формула				
	$C_{\text{н,щ}}$, моль/л				
Объем, мл	Мерной колбы	25			
	Пипетки	10			
Титрование	$V_{\text{щ}}$, мл	0	0,5	...	
	$\chi_{\square}$, мСм/см				Для измерений с помощью кондуктометра
	R , Ом				Для измерений с помощью моста
	$\frac{1}{R}$, Ом ⁻¹				
Результаты измерений и расчетов	$V_{\text{э}}$, мл				
	$C_{\text{н,к}}$, моль/л				
	$m_{\text{к}}$, г				

3. На основании закона эквивалентов

$$C_{\text{н,к}} V_{\text{к}} = C_{\text{н,щ}} V_{\text{щ}},$$

учитывая, что $V_{\text{щ}} = V_{\text{э}}$, $V_{\text{к}} = 10$ мл (объем пипетки) и $C_{\text{н,щ}} = 0,5$ М, определите концентрацию растворов сильной и слабой кислот, полученных в мерных колбах после разбавления их водой до метки ($C_{\text{н,к}}$).

4. Определите массу (г) выданных в мерных колбах № 1 и № 2 кислот по уравнению

$$m_{\text{к}} = C_{\text{н,к}} V_{\text{к}} M_{\text{ф к}},$$

где $M_{\text{ф к}}$ – молярная масса эквивалента кислоты, равная ее молярной массе, деленной на основность кислоты, а $V_{\text{к}}$ – объем мерной колбы (25 мл).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дайте определение следующих понятий: кондуктометрия, кондуктометрическое титрование, точка эквивалентности, нормальная концентрация (нормальность) и молярная концентрация раствора, химический эквивалент вещества.
2. Приведите теоретический разбор кривых кондуктометрического титрования сильной и слабой кислот сильным основанием. Чем объясняется их различие?
3. Перечислите области применения кондуктометрии? Для реакций какого типа применяется кондуктометрическое титрование?
4. Каков принцип измерения электропроводности раствора электролита?
5. С помощью каких приспособлений проводится кондуктометрическое титрование?
6. Какой ток (постоянный или переменный) используют при кондуктометрии и почему?
7. Выведите формулы, описывающие прямолинейные участки кривых кондуктометрического титрования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Физическая химия: Учебник. – М.: Изд-во МГУ, 1986.
2. Глазов В.М. Учебное пособие для вузов. – М.: Высшая школа, 1981.
3. Киреев В.А. Курс физической химии. – М.: Химия, 1975.
4. Краткий курс физической химии / Под ред. С.Н. Кондратьева. – М.: Высшая школа, 1978.
5. Крешков А.П. Основы аналитической химии. – М.: Химия, 1977.
6. Денисов Е.Г. Кинетика гомогенных химических реакций. – М.: Высшая школа, 1978.
7. Курс физической химии / Под ред. Я.И. Герасимова. – М.: Госхимиздат, 1963.
8. Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика. – Л.: Химия, 1972.
9. Физическая химия / Под ред. Б.Н. Никольского. – Л.: Химия, 1987.
10. Салем Р.Р. Физическая химия. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Вузовская книга, 2004.
11. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983.
12. Практикум по физической химии / Под ред. В.В. Буданова, Н.К. Воробьева. – 5-е изд., испр. – М.: Химия, 1986.
13. Лабораторный практикум по общей химии / Е.А. Ананьева, Н.С. Вагина, А.В. Вальков, М.А. Глаголева, Т.В. Жукова, М.Ф. Звончевская, Ж.С. Кучук, Н.Ю. Безрукова, В.И. Петров, И.В. Сорока, Н.Д. Хмелевская; Под ред. Е.А. Ананьевой. – М.: МИФИ, 1999.

ПРИЛОЖЕНИЕ СПРАВОЧНЫЕ ДАННЫЕ

Таблица 1

Температурная зависимость потенциала
хлорсеребряного электрода, содержащего насыщенный раствор KCl

T, K	283	288	293	298	303	308	313
$E_{хс}, мВ$	213,8	208,9	204,0	198,9	193,9	188,7	183,5

Таблица 2

Удельная электропроводность стандартного водного 0,02 М раствора KCl
при различных температурах

T, K	$\chi \cdot 10^4, \text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	T, K	$\chi \cdot 10^4, \text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$
290	23,45	303	30,36
295	26,06	308	33,11
298	27,65	310	34,21
300	28,73		

ПРИМЕЧАНИЕ. Для получения величины электропроводности следует *УМНОЖИТЬ* значение, приведенное в таблице, на 10^{-4} .

Таблица 3

Предельная эквивалентная электропроводность некоторых ионов при температуре
291 и 298 К $\lambda_{\infty, 298}$ и температурный коэффициент электропроводности

$$\alpha = \frac{1}{\lambda_{\infty, 298}} \left(\frac{\partial \lambda}{\partial T} \right); \lambda_{\infty, T} = \lambda_{\infty, 298} \{1 + \alpha(T - 298)\}$$

Катион	$\lambda_{\infty}^{+}, \frac{\text{см}^2}{\text{Ом} \cdot \Gamma - \text{экв}}$		$\alpha \cdot 10^2$	Анион	$\lambda_{\infty}^{-}, \frac{\text{см}^2}{\text{Ом} \cdot \Gamma - \text{экв}}$		$\alpha \cdot 10^2$
	$T=291$	$T=298$			$T=291$	$T=298$	
Ag^{+}		61,9	1,83	Br^{-}		78,14	1,91
Al^{3+}		63,0	2,10	Cl^{-}		76,35	2,02
Ba^{2+}		63,6	1,93	CO_3^{2-}		69,3	1,92
Ca^{2+}		59,5	1,80	CrO_4^{2-}		83,0	2,10
Cd^{2+}		54,0	2,00	F^{-}		55,4	2,20
Cu^{2+}		55,0	2,40	I^{-}		76,85	2,00
Fe^{3+}		53,5	2,40	NO_3^{-}	62,3	71,46	
H^{+}	315	349,8	1,42	OH^{-}	171	197,6	1,80
K^{+}	63,9	73,5		SO_4^{2-}		80,0	2,06
Mn^{2+}		53,5	2,50	$\text{CH}_3\text{COO}^{-}$	35	40,9	2,06
Na^{+}	42,8	50,1		$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^{-}$		32,3	—
Pb^{2+}		70,0	1,78	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$		74,15	2,00
Zn^{2+}		54,0	1,85				

ПРИМЕЧАНИЕ. Для получения величины температурного коэффициента электропроводности следует *УМНОЖИТЬ* значение, приведенное в таблице, на 10^{-2} .