

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Кузбасский государственный технический университет
имени Т. Ф. Горбачева»

Кафедра углехимии, пластмасс и инженерной
защиты окружающей среды

ОСНОВЫ КОЛЛОИДНОЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Методические указания к лабораторным работам
для обучающихся направлений подготовки
20.03.01 Техносферная безопасность
всех форм обучения

Составитель *Л. Г. Сивакова*

Утверждены на заседании кафедры
Протокол № 4 от 21.12. 2022
Рекомендованы к печати
учебно-методической комиссией
специальности 20.03.01
Протокол № 2 от 18.01.2023
Электронная копия хранится в
библиотеке главного корпуса
ГУ КузГТУ

Кемерово 2023

Рецензенты:

Цалко Е. В. – доцент кафедры углехимии, пластмасс и инженерной защиты окружающей среды

Третьяков В. Н. – доцент, зам. председателя учебно-методической комиссии направления подготовки 20.03.01 «Техносферная безопасность»

Сивакова Лариса Григорьевна

Основы коллоидной и физической химии : методические указания к лабораторным работам для обучающихся направлений подготовки 20.03.01 Техносферная безопасность всех форм обучения / сост. Л. Г. Сивакова ; Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева. – Кемерово, 2023. – Текст : непосредственный.

Предназначены для оказания помощи обучающимся всех форм обучения при изучении курса «Основы коллоидной и физической химии». Методические материалы направлены на закрепление у обучающихся теоретических знаний и выработки навыков выполнения эксперимента по физической и коллоидной химии, приобретение новых знаний по курсу. Данная разработка включает 8 лабораторных работ, контрольные вопросы, список рекомендуемой литературы, позволяющих наиболее полно изучить темы курса.

© Кузбасский государственный
технический университет
имени Т. Ф. Горбачева, 2023

© Сивакова Л. Г.,
составление, 2023

Содержание

Лабораторная работа 1. Адсорбция на поверхности раздела жидкость – газ.	3
Лабораторная работа 2. Адсорбция органической кислоты на активированном угле.	12
Лабораторная работа 3. Смачивание твёрдых поверхностей растворами ПАВ.	17
Лабораторная работа 4. Коагуляция зольей электролитами.	24
Лабораторная работа 5. Химическое равновесие в кристаллогидратах.	31
Лабораторная работа 6. Определение степени и константы диссоциации слабого электролита.	40
Лабораторная работа 7. Электродвижущие силы. Электродные потенциалы.	49
Лабораторная работа 8. Термический анализ. Диаграмма плавкости с эвтектикой.	68
Список рекомендуемой литературы.	78

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1

АДСОРБЦИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ – ГАЗ

1. Цель и содержание работы

Цель данной работы – изучение адсорбции ПАВ на границе раздела жидкость – газ, построение изотермы адсорбции, нахождение площади, занимаемой молекулой в адсорбционном слое, определение толщины адсорбционного слоя.

Работа рассчитана на 4 часа.

2. Теоретические положения

Адсорбцией называется самопроизвольное изменение концентрации растворенного вещества в поверхностном слое по сравнению с его концентрацией в объеме жидкой фазы.

Различают положительную адсорбцию, когда концентрация растворенного вещества в поверхностном слое больше его концентрации в объеме жидкой фазы, и отрицательную, когда концентрация растворенного вещества в поверхностном слое меньше концентрации в объеме раствора.

Положительно адсорбируются вещества менее полярные, чем растворитель, их адсорбция приводит к уменьшению поверхностного натяжения раствора. Они называются *поверхностно-активными веществами* (ПАВ). Вещества, растворение которых не изменяет или слегка повышает величину поверхностного натяжения, называются *поверхностно-инактивными веществами* (ПИВ). Эти вещества имеют отрицательную адсорбцию. Положительно поверхностно-активными веществами по отношению к воде являются спирты, жирные кислоты, амины и т.п. Молекулы этих веществ состоят из полярной ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$) и неполярной (углеводородная цепочка в молекулах спиртов, жирных кислот) частей. При адсорбции молекулы ориентируются в адсорбционном слое полярной группой в сторону полярной фазы, неполярной группой – в сторону неполярной фазы.

Связь между адсорбцией Γ , поверхностным натяжением раствора σ и концентрацией раствора C описывается **уравнением изотермы адсорбции Гиббса**:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \quad (1)$$

где Γ – удельная адсорбция растворённого вещества кмоль/м²; C – равновесная концентрация раствора, кмоль/м³; σ – поверхностное натяжение раствора, Дж/м²; R – универсальная газовая постоянная, равная $8,31 \cdot 10^3$ Дж/(кмоль·К); T – абсолютная температура, К.

Величина $g = -\left(\frac{d\sigma}{dC}\right)_{C \rightarrow 0}$ в уравнении (1) называется *поверх-*

ностной активностью ПАВ. Она характеризует способность вещества понижать поверхностное натяжение раствора в зависимости от его концентрации в растворе и определяется экспериментально. Кроме уравнения Гиббса, изотерму адсорбции хорошо описывает **уравнение Ленгмюра**:

$$A = A_{\infty} \frac{KC}{1 + KC}; \text{ если } A \sim \Gamma, \text{ то } \Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{KC}{1 + KC}, \quad (2)$$

где A_{∞} (Γ_{∞}) – предельная величина адсорбции (при полном насыщении поверхностного слоя), кмоль/м³; K – константа, характеризующая адсорбционную способность вещества; C – концентрация раствора, кмоль/м³.

Величины A_{∞} и K определяются графически по экспериментальным данным.

3. Описание оборудования

Для выполнения работы необходимо иметь мерные колбы ёмкостью 50 см³, мерные цилиндры, установку для измерения поверхностного натяжения, водные растворы ПАВ.

Для определения поверхностного натяжения раствора можно воспользоваться методом наибольшего давления пузырька газа в жидкости – метод Ребиндера. Схема установки приведена на рабочем месте.

4. Порядок работы

4.1. Приготовление исследуемых растворов

В шести чистых мерных колбах приготавливают по 50 см³ раствора спирта различных концентраций путём разбавления раствора

более высокой исходной концентрации. Объем раствора спирта исходной концентрации, необходимый для приготовления раствора заданной концентрации, рассчитывают по формуле

$$V_{\text{исх}} = \frac{C_{\text{задан}} \cdot 50}{C_{\text{исх}}}, \quad (3)$$

где $V_{\text{исх}}$ – объем раствора спирта исходной концентрации, см^3 ; $C_{\text{задан}}$ – концентрацияготавливаемого раствора, кмоль/м^3 ; $C_{\text{исх}}$ – концентрация исходного раствора спирта, кмоль/м^3 .

Расчётные количества $V_{\text{исх}}$, отмеренные по бюретке, выливают в мерные колбы на 50 см^3 и разбавляют дистиллированной водой до метки. Полученные растворы используют для определения поверхностного натяжения.

Варианты заданий для приготовления исследуемых растворов приведены в табл. 1; вариант задается преподавателем.

4.2. Измерение поверхностного натяжения растворов

Методика определения поверхностного натяжения по методу Ребиндера приведена на рабочем месте. Значение поверхностного натяжения воды при температуре опыта σ_0 определяют по табл. 2. Определяют уровень манометрической жидкости H_0 в манометре в момент отрыва пузырька воздуха от капилляра, погруженного в дистиллированную воду, несколько раз. Результаты заносят в табл. 3, затем находят среднее значение $H_{0\text{ср}}$.

Рассчитывают константу прибора K по уравнению

$$K = \frac{\sigma_0}{H_{0\text{ср}}}. \quad (4)$$

Затем экспериментально определяют уровни манометрической жидкости H в манометре в момент отрыва пузырька воздуха от капилляра в растворах спирта разной концентрации, результаты заносят в табл. 3.

Таблица 1

Варианты заданий исследуемых растворов

Изоамиловый	Амиловый	Бутиловый	Пропиловый	Спирты (ПАВ)
0,3	0,2	5,5	0,5	$C_{\text{исх}}, \text{кмоль/м}^3$
0,3	0,2	0,5	0,5	1
0,20	0,10	0,25	0,25	2
0,150	0,050	0,125	0,125	3
0,090	0,025	0,062	0,062	4
0,060	0,012	0,030	0,030	5
0,040	0,006	0,015	0,015	6
$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-33}$	$3 \cdot 10^{-3}$	Масса адсорбента m , кг
88,10	88,10	74,04	60,09	Молярная масса спирта $M \cdot 10^3$, кг/кмоль
0,810	0,815	0,805	0,800	Плотность спирта $\rho \cdot 10^{-3}$ кг/м ³

Таблица 2

Зависимость поверхностного натяжения воды
от температуры

$T, ^\circ\text{C}$	18	19	20	21	22	23	24	25
$\sigma_0 \cdot 10^3, \text{Дж/м}^2$	73,05	72,90	72,75	72,59	72,44	72,28	72,13	71,97

Таблица 3

Экспериментальные данные

Номер колбы	1	2	3	4	5	6	Дистиллиро- ванная вода
Концентрация раствора, $C, \text{кмоль/м}^3$							
$H \cdot 10^3, \text{м}$ 1 измерение 2 измерение 3 измерение 4 измерение 5 измерение							
$H_{\text{ср}} \cdot 10^3, \text{м}$							$H_{0\text{ср}} =$
$\sigma \cdot 10^3, \text{Дж/м}^2$							$\sigma_0 =$

Рассчитывают средние значения $H_{\text{ср}}$ для всех растворов. Вычисляют поверхностное натяжение всех исследуемых растворов по уравнению

$$\sigma = K H_{\text{ср}}. \quad (5)$$

Результаты заносят в табл. 3.

5. Обработка результатов

По полученным экспериментальным данным (табл. 3) на миллиметровой бумаге строят изотерму поверхностного натяжения раствора спирта в воде $\sigma = f(C)$ (рис. 1.1.).

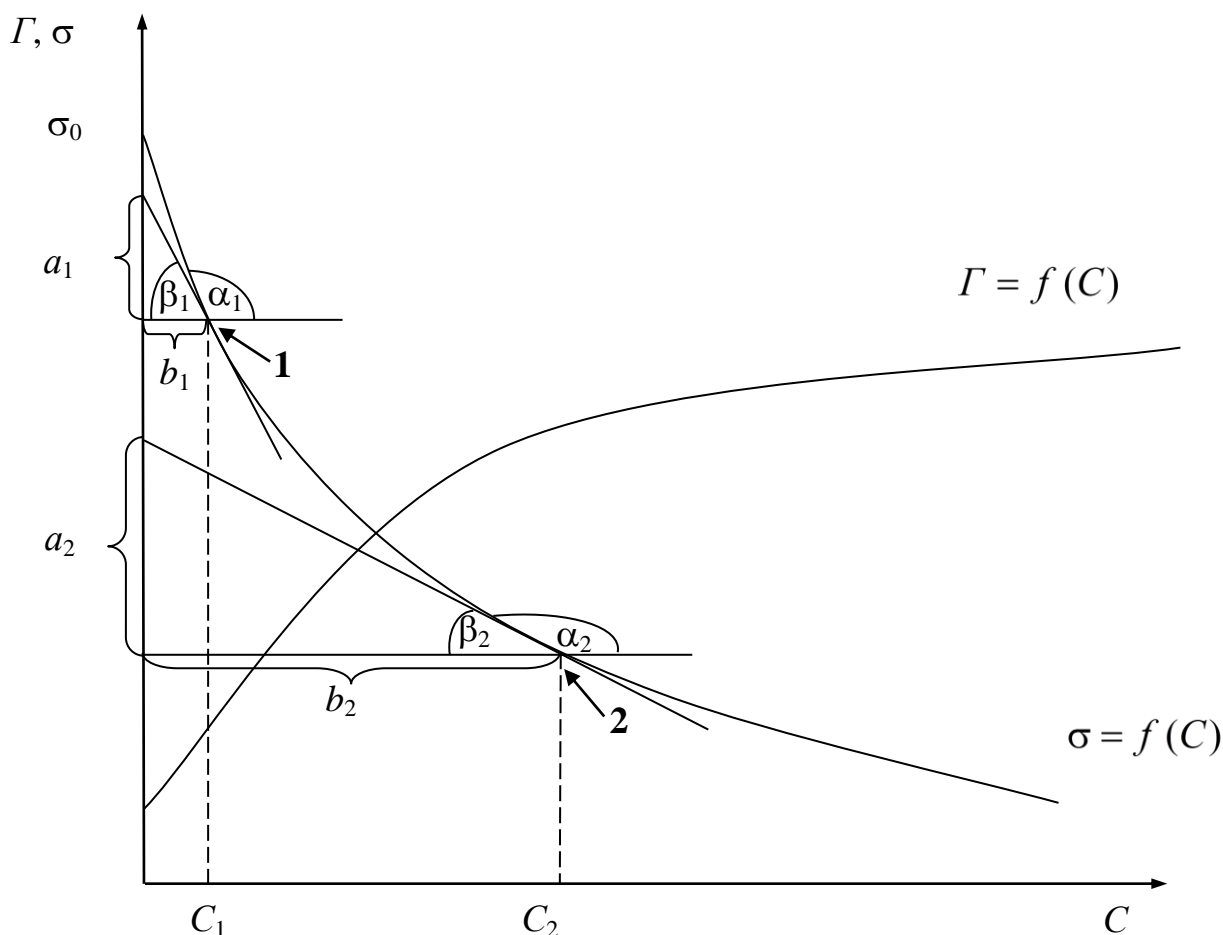


Рис. 1.1. Изотерма поверхностного натяжения и изотерма адсорбции спирта на границе жидкость – газ

На кривой зависимости $\sigma = f(C)$ берут 4-5 точек. Концентрацию раствора в выбранных точках определяют, опуская перпендикуляры из этих точек на ось концентраций. Поверхностные активности $g = -\frac{d\sigma}{dC}$ определяют по тангенсам углов наклона касательных ($\operatorname{tg}\beta_1, \operatorname{tg}\beta_2$). Например, точке **1** соответствует концентрация раствора C_1 , точке **2** соответствует концентрация C_2 . К точке **1** проводят касательную до пересечения с осью ординат и прямую, проходящую через точку **1** параллельно оси абсцисс.

Касательная и прямая, проходящие через точку **1**, образуют с положительным направлением оси абсцисс угол α_1 , а смежный угол – угол β_1 . Производная $\frac{d\sigma}{dC_1} = \text{tg}\alpha_1$, тогда величину адсорбции определяют по уравнению

$$\Gamma_1 = -\frac{C_1}{RT} \cdot \text{tg}\alpha_1. \quad (6)$$

Поскольку $\text{tg}\alpha_1 = -\text{tg}\beta_1$, то уравнение (6) принимает вид

$$\Gamma_1 = \frac{C_1}{RT} \cdot \text{tg}\beta_1. \quad (7)$$

Тангенс угла β_1 определяют отношением противолежащего катета к прилежащему $\text{tg}\beta_1 = \frac{a_1}{b_1}$. Аналогично через точку **2** проводят касательную до пересечения с осью ординат и прямую, параллельную оси абсцисс. Определяют тангенс угла β_2 как $\text{tg}\beta_2 = \frac{a_2}{b_2}$ и рассчитывают значение адсорбции Γ_2

$$\Gamma_2 = \frac{C_2}{RT} \cdot \text{tg}\beta_2. \quad (8)$$

По уравнению (7) вычисляют величину адсорбции для 4-5 растворов различных концентраций. Результаты вносят в табл. 4 и строят изотерму адсорбции $\Gamma = f(C)$. Находят отношение концентрации к адсорбции C/Γ . Для нахождения предельного значения адсорбции Γ_∞ уравнение Ленгмюра (2) преобразуют в уравнение прямой:

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{K\Gamma_\infty} + \frac{C}{\Gamma_\infty}. \quad (9)$$

Строят график зависимости $C/\Gamma = f(C)$ (рис. 1.2.), откладывая по оси ординат величины C/Γ , а по оси абсцисс – величины C (табл. 4).

Таблица 4

Расчетные данные по адсорбции

Концентрация раствора C , кмоль/м ³					
$10^3 \cdot \frac{d\sigma}{dC}$, $\frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{кмоль}}$ (из графика)					
$\Gamma \cdot 10^9$, кмоль/м ²					
$\frac{C}{\Gamma} \cdot 10^{-6}$					

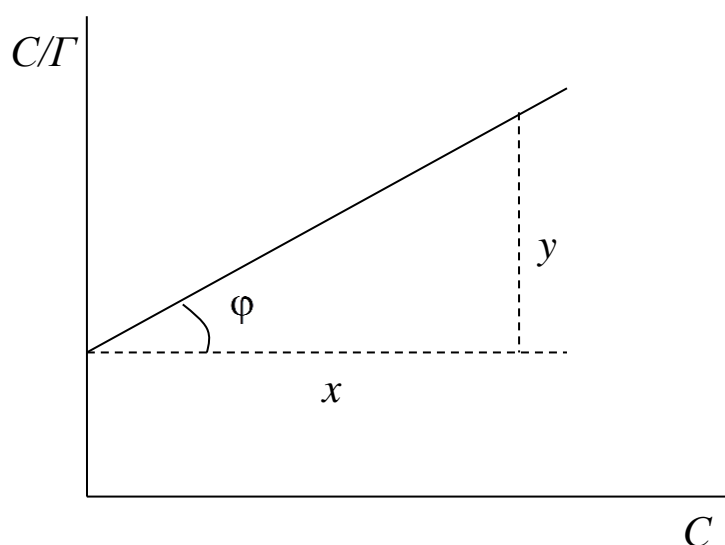


Рис. 1.2. График для определения предельной адсорбции

Через полученные точки проводят прямую линию. Котангенс угла φ , образуемого этой прямой и осью абсцисс, равен Γ_{∞} , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $1/K\Gamma_{\infty}$. Котангенс угла φ находят из графика как отношение прилежащего катета к противолежащему катету в прямоугольном треугольнике x/y . Необходимо при этом брать величины катетов в масштабах соответствующих осей.

Найдя графически Γ_{∞} , рассчитывают площадь S_0 , занимаемую молекулой в адсорбционном слое, и толщину адсорбционного слоя δ

$$S_0 = \frac{1}{N_A \Gamma_\infty}; \quad \delta = \frac{\Gamma_\infty M}{\rho}, \quad (10)$$

где N_A – число Авогадро, $N_A = 6,02 \cdot 10^{26}$ кмоль⁻¹; M – молярная масса адсорбируемого вещества, кг/кмоль; ρ – плотность адсорбируемого вещества, кг/м³.

Площадь поперечного сечения молекулы постоянна для одного гомологического ряда поверхностно-активных веществ. Например, для одноосновных кислот $S_0 = 25 \cdot 10^{-20}$ м², для спиртов $S_0 = 22 \cdot 10^{-20}$ м². При переходе в гомологическом ряду от низшего члена к высшему значение δ увеличивается на постоянную величину, отвечающую длине СН₂-группы (примерно на $1,5 \cdot 10^{-10}$ м).

6. Требования к отчёту

Отчёт должен включать: цель работы, основные этапы работы, экспериментальные результаты, расчётные данные, графики, выполненные на миллиметровой бумаге, выводы.

7. Контрольные вопросы

1. Понятие об адсорбции.
2. Поверхностное натяжение растворов.
3. Поверхностно-активные вещества (ПАВ).
4. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации ПАВ в растворе.
5. Уравнение изотермы адсорбции Гиббса, уравнение Ленгмюра и их анализ.
6. Методы нахождения предельного значения адсорбции.
7. Порядок выполнения работы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2

АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ КИСЛОТЫ НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ

1. Цель и содержание работы

Цель работы – изучение адсорбции органической кислоты на активированном угле, определение констант в уравнении Фрейндлиха.

2. Теоретические положения

Молекулярная адсорбция из растворов описывается **уравнением Фрейндлиха**:

$$A = \frac{x}{m} = K C_p^{1/n}, \quad (1)$$

где C_p – равновесная концентрация растворённого вещества, моль/дм³; x/m – количество адсорбированного вещества на единицу масса адсорбента, моль/кг; K – константа, соответствующая массе адсорбированного вещества при равновесной концентрации, равной единице; $1/n$ – константа, характеризующая степень приближения изотермы адсорбции к прямой.

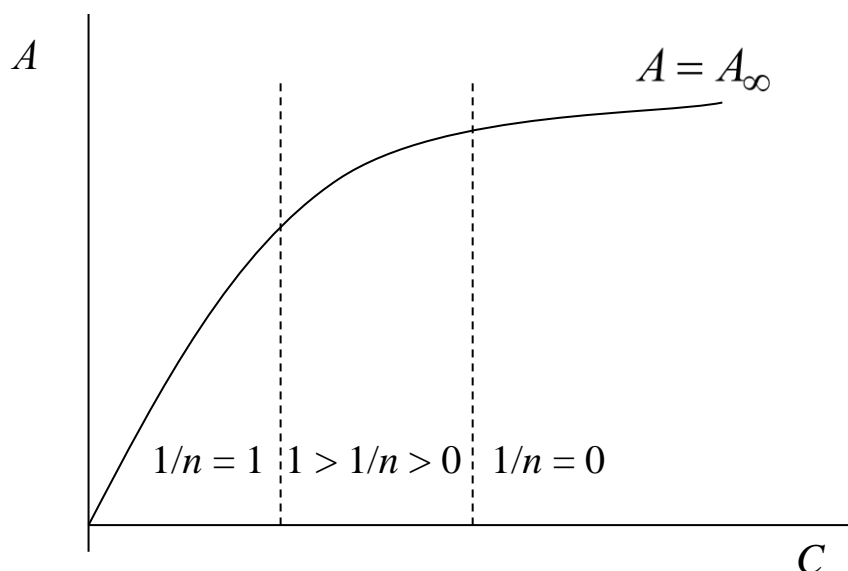


Рис. 2.1. Изотерма адсорбции

При малых концентрациях растворённого вещества адсорбция линейно возрастает с увеличением концентрации

$A = x/m = K C_p$, константа $1/n = 1$ (рис. 2.1.). Адсорбция прямо пропорциональна концентрации.

При больших концентрациях растворённого вещества достигается насыщение поверхности адсорбента, количество адсорбированного вещества при этом уже не зависит от концентрации, оно постоянно и соответствует предельной адсорбции A_∞ , константа $1/n = 0$.

В области средних концентраций наблюдается нелинейная зависимость адсорбции от концентрации, $0 < 1/n < 1$.

3. Порядок работы

Приготавливают последовательно семь растворов различных концентраций уксусной кислоты (по 100 см³), смешивая указанные в табл. 1 объёмы 0,4 М уксусной кислоты и дистиллированной воды. Взвешивают семь раз по 3 г активированный уголь.

Таблица 1

Объёмы уксусной кислоты и дистиллированной воды

Номер колбы	1	2	3	4	5	6	7
Кислота, см ³	100	75	50	25	15	7	5
Вода, см ³	0	25	50	75	85	93	95

Каждый раствор делят на две равных части по 50 см³. Одну часть используют для определения концентрации растворов до адсорбции.

Во вторую часть растворов вводят по 3 г адсорбента (активированный уголь) в каждый раствор и выдерживают при периодическом встряхивании в течение 40 мин. Затем уголь из растворов отфильтровывают через бумажные складчатые фильтры и определяют концентрации растворов после адсорбции. Концентрации исследуемых растворов до C_0 и после адсорбции C определяют титрованием аликвотной части раствора (10 см³) 0,4 М раствором КОН в присутствии фенолфталеина до устойчивой розовой окраски и рассчитывают по уравнению

$$C_k = \frac{C_{\text{ш}} V_{\text{ш}}}{V_k}, \quad (2)$$

где $C_{щ}$ – концентрация раствора щёлочи, моль/дм³; $V_{щ}$ – объём раствора щёлочи, пошедший на титрование, см³; V_k – объём взятой для титрования кислоты, см³.

Экспериментальные данные вносят в табл. 2.

4. Обработка результатов

Количество кислоты, адсорбированной на угле, вычисляют по формуле

$$A = \frac{x}{m} = \frac{(C_0 - C)V}{m}, \quad (3)$$

где C_0 , C – концентрации кислоты до и после адсорбции, моль/дм³; V – объём раствора, из которого осуществляется адсорбция, дм³; m – масса адсорбента, кг.

Результаты расчётов заносят в табл. 2.

Таблица 2

Экспериментальные и расчётные данные
по адсорбции органической кислоты на угле

№ колбы	До адсорбции		После адсорбции		A , моль/кг	$\lg C$	$\lg A$	C/A	$S_{уд}$, м ² /кг
	$V_{щ}$, см ³	C_0 , моль/дм ³	$V_{щ}$, см ³	C , моль/дм ³					

Для нахождения значений констант K и $1/n$ уравнение (1) логарифмируют:

$$\lg A = \lg K + 1/n \lg C. \quad (4)$$

Рассчитывают величины $\lg A$ и $\lg C$ для всех растворов. По полученным данным строят график зависимости $\lg A = f(\lg C)$. При этом значения $\lg A$ откладывают по оси ординат, а $\lg C$ – по

оси абсцисс. Полученный график имеет вид прямой линии (рис. 2.2.).

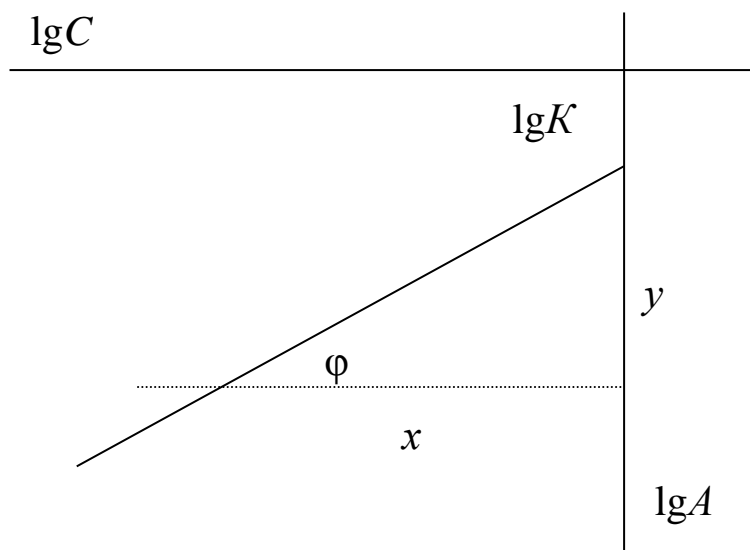


Рис. 2.2. Графическое определение констант в уравнении Фрейндлиха

Отрезок, отсекаемый на оси ординат, даёт значение $\lg K$ (значение берут в масштабе оси ординат). Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс $\operatorname{tg} \varphi$ равен $1/n$, его вычисляют как отношение катетов треугольника с учётом масштаба осей координат $\operatorname{tg} \varphi = y/x$.

Затем определяют отношение концентрации раствора после адсорбции к величине адсорбции C/A и строят график зависимости отношения $C/A = f(C)$ (см. рис. 2.3.). Из этого графика находят предельное значение адсорбции A_∞ как котангенс угла наклона прямой к оси абсцисс.

По величине предельной адсорбции определяют удельную поверхность адсорбента – площадь поверхности, приходящуюся на 1 кг адсорбента:

$$S_{\text{уд}} = A_\infty S_0 N_A, \quad (5)$$

где N_A – постоянная Авогадро, $6,02 \cdot 10^{26}$ кмоль⁻¹; S_0 – площадь поперечного сечения молекулы, м².

Площадь поперечного сечения молекулы жирных кислот $S_0 = 25 \cdot 10^{-20}$ м². Результаты расчётов занести в табл. 2.

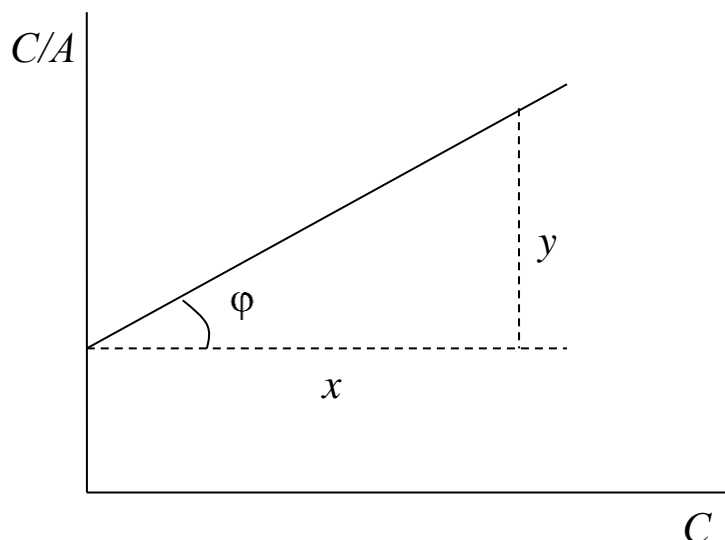


Рис. 2.3. График для определения предельной адсорбции A_{∞}

5. Требования к отчёту

Отчёт должен включать: цель работы, основные этапы работы, экспериментальные результаты, расчётные данные, графики, выполненные на миллиметровой бумаге, выводы.

6. Контрольные вопросы

1. Адсорбция из раствора на твёрдом адсорбенте, её особенности.
2. Количественная характеристика адсорбции.
3. Уравнение Фрейндлиха, нахождение констант этого уравнения.
4. Нахождение предельной адсорбции и расчёт удельной поверхности адсорбента.
5. Порядок выполнения работы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3

СМАЧИВАНИЕ ТВЁРДЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ РАСТВОРАМИ ПАВ

1. Цель и содержание работы

Познакомиться с методом измерения краевых углов для изучения явления смачивания твердых поверхностей растворами поверхностно-активных веществ ПАВ и определения работы адгезии.

Работа рассчитана на 4 часа.

2. Теоретические положения

Смачивание – это поверхностное явление, заключающееся во взаимодействии жидкости с твердым или другим жидким телом при наличии одновременного контакта трех несмешивающихся фаз, одна из которых является газом (воздухом). Явление смачивания важно в различных областях науки и техники: склеивание материалов, сварка, паяние металлов, печатание, крашение, получение новых материалов на основе связующих и наполнителей. Это явление может быть использовано для исследования свойств поверхностей твердого тела и изменения этих свойств за счет адсорбции.

Смачивание обусловлено адгезионным взаимодействием жидкого и твердого тела. *Адгезия* – это взаимодействие между приведенными в контакт поверхностями конденсированных тел разной природы, которое осуществляется за счет межмолекулярных сил физической или химической природы. Количественно адгезия характеризуется *работой адгезии* W_a .

При нанесении капли жидкости на поверхность твердого тела образуются три поверхности раздела фаз, характеризующиеся сложными соотношениями между межфазными поверхностными натяжениями. *Поверхностное натяжение* σ – это работа образования единицы поверхности раздела фаз. У индивидуальных веществ поверхностное натяжение является удельной поверхностной энергией Гиббса. Кроме межмолекулярного взаимодействия, между конденсированными фазами наблюдается также взаимодействие между атомами, молекулами внутри одной фазы. Это взаимодействие определяется *работой когезии* W_k .

Степень смачивания количественно характеризуется безразмерной величиной косинуса краевого смачивания, или просто краевым углом смачивания. Рассмотрим случай, представленный на рисунке, когда капля жидкости, нанесенная на поверхность твердого тела, не растекается полностью на поверхности.

Линия, по которой межфазная поверхность *газ – жидкость* соприкасается с поверхностью твердого тела, называется периметром смачивания. На единицу длины периметра смачивания действуют три силы.

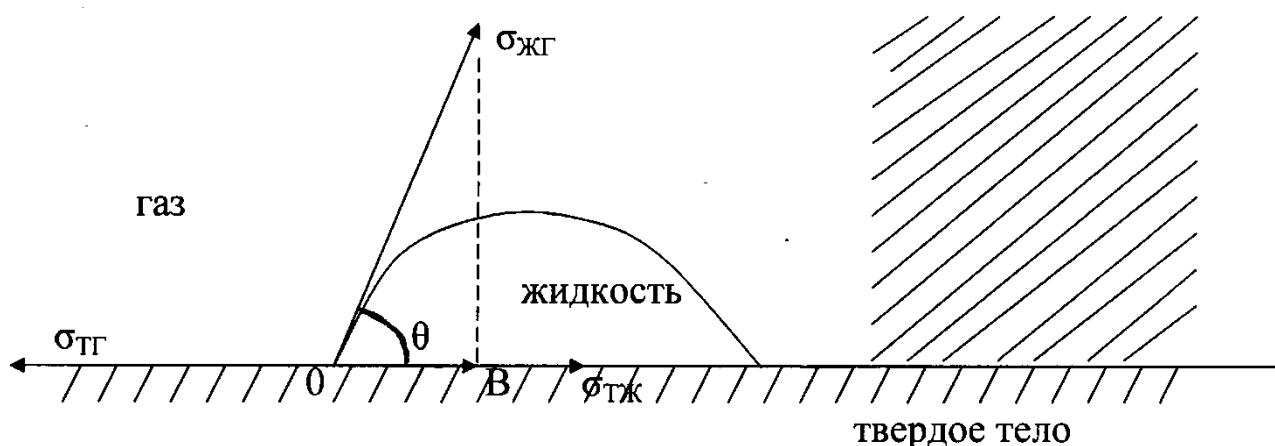


Рис. 3.1. Состояние капли жидкости на поверхности твердого тела в условиях равновесия

1. Поверхностная энергия твердого тела, стремясь уменьшиться, растягивает каплю по поверхности. Эта энергия равна поверхностному натяжению твердого тела на границе с газом, $\sigma_{ТГ}$ (рис. 3.1).

2. Межфазная энергия на границе твердого тела с жидкостью $\sigma_{ТЖ}$ стремится сжать каплю, т.е. поверхностная энергия уменьшается за счет снижения площади поверхности соприкосновения твердого тела и жидкости.

3. Растеканию капли препятствуют силы когезии. Действие когезионных сил направлено от границы между твердой, жидкой и газообразной фазами по касательной к сферической поверхности капли и равно $\sigma_{ЖГ}$. Силы гравитации не учитываются.

Угол θ , образованный касательными к межфазным ограничивающим смачивающую жидкость поверхностям и имеющий вершину в точке соприкосновения трех фаз, называется *краевым углом или углом смачивания*. Угол смачивания θ всегда отсчиты-

вается в сторону жидкости. Так как поверхностное натяжение можно рассматривать и как силу, действующую на единицу длины поверхности, то все эти составляющие поверхностной энергии можно выразить с помощью векторов сил. Произведение $\sigma_{ЖГ} \cdot \cos\theta$ есть проекция вектора $\sigma_{ЖГ}$ на горизонтальную плоскость (отрезок ОВ). Условие равновесия капли жидкости на поверхности твердого тела можно выразить уравнением

$$\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ} - \sigma_{ЖГ} \cdot \cos\theta = 0 \quad (1)$$

или

$$\sigma_{ТГ} = \sigma_{ТЖ} + \sigma_{ЖГ} \cdot \cos\theta. \quad (2)$$

Уравнение (2) является уравнением Юнга, из которого можно определить косинус равновесного угла смачивания.

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ}}{\sigma_{ЖГ}} \quad (3)$$

В зависимости от значений θ различают три основных вида смачивания.

1. Хорошее смачивание, если $\theta < 90^\circ$, $\cos\theta > 0$. Чем меньше угол θ , тем больше $\cos\theta$, тем лучше смачивание.

2. Если угол $\theta = 90^\circ$, то $\cos\theta = 0$. Это граница между смачиванием и несмачиванием.

3. Плохое смачивание наблюдается, если угол $\theta > 90^\circ$, $\cos\theta < 0$.

Смачивание обусловлено адгезионным взаимодействием жидкости с твердым телом и когезионным взаимодействием внутри жидкости. Работа когезии $W_k = 2\sigma_{ЖГ}$. Работа адгезии определяется **уравнением Дюпре**:

$$W_a = \sigma_{ТГ} + \sigma_{ЖГ} - \sigma_{ТЖ}. \quad (4)$$

Из уравнений (2) и (4) получим **уравнение Дюпре – Юнга**, связывающее работу адгезии с косинусом равновесного угла смачивания:

$$W_a = \sigma_{\text{ЖГ}} \cdot (1 + \cos \theta) . \quad (5)$$

Уравнение связи работы адгезии и работы когезии с краевым углом смачивания можно получить, разделив обе части уравнения (5) на $2\sigma_{\text{ЖГ}}$:

$$\frac{W_a}{2\sigma_{\text{ЖГ}}} = \frac{1 + \cos \theta}{2} = \frac{W_a}{W_k} . \quad (6)$$

Уравнение (6) позволяет оценить отношение W_a/W_k и влияние этого отношения на процесс смачивания, определив экспериментально угол смачивания θ и $\cos \theta$.

При этом можно рассмотреть три предельных случая.

1. При $\theta = 0$ $\cos \theta = 1$, $W_a = W_k$. Эти соотношения характеризуют полное смачивание.

2. При $\theta = 90^\circ$ $\cos \theta = 0$, $W_a = 1/2 W_k$. Это соответствует частичному смачиванию, т.е. границе между смачиванием и несмачиванием.

3. При $\theta = 180^\circ$, $\cos \theta = -1$, $W_a = 0$. Полное несмачивание; на практике не реализуется, т.к. некоторая адгезия всегда существует.

Разные жидкости неодинаково смачивают одну и ту же поверхность. Согласно приближенному правилу лучше смачивает поверхность та жидкость, которая ближе по полярности к смачиваемому веществу (она сильнее с ним взаимодействует) и имеет меньшее поверхностное натяжение, что следует из уравнения (3). Если поверхность твердого тела смачивается водой ($\theta < 90^\circ$), то такая поверхность называется гидрофильной, если не смачивается водой ($\theta > 90^\circ$) – гидрофобной. Гидрофильную поверхность имеют, например, оксиды и гидроксиды металлов, силикаты, сульфаты, карбонаты. Гидрофобной поверхностью обладают органические соединения с большим содержанием углеводородных групп, сульфиды металлов и др.

3. Описание оборудования

Для выполнения работы необходимо иметь проекционный аппарат и экран, манометр с наклонной манометрической трубкой, заполненной жидкостью, семь колб, вместимостью 100 см³, пипетку с капиллярным кончиком, мерный цилиндр на 50 см³, образцы для исследования (пластинки из бумаги, полимеров, металлов), раствор ПАВ – 1%-ный раствор синтетического моющего средства (СМС).

4. Порядок выполнения работы

В семь колб, вместимостью 100 см³, приготовить по 50 см³ растворов разных концентраций ПАВ (СМС), смешивая указанные в табл. 1 объёмы 1%-го раствора СМС и дистиллированной воды.

Определить поверхностное натяжение растворов $\sigma_{ЖГ}$ (методика измерения $\sigma_{ЖГ}$ приведена на рабочем месте). Взять семь одинаковых исследуемых пластинок. Первую пластинку поместить на подставку в проекционный аппарат. На пластинку с помощью пипетки нанести три капли из первой колбы, спроецировать эти капли на лист бумаги, закрепленный на экране, и обвести проекции карандашом.

Таблица 1

Соотношения исходных компонентов для приготовления заданной концентрации исследуемого раствора

Номер колбы	1	2	3	4	5	6	7
Раствор СМС, см ³	0	1,5	3,0	5,0	15	25	35
Вода дистиллированная, см ³	50	48,5	47,0	45,0	35	25	15
Концентрация полученного раствора, масс. %	0	0,03	0,06	0,1	0,3	0,5	0,7

Затем последовательно помещать в проекционный аппарат пластинки, на которые наносить по три капли раствора СМС, начиная с раствора меньшей концентрации. Контуров капель обводить карандашом на бумаге, закрепленной на экране. Провести касательные к каждой капле, как показано на рис. 3.1., и измерить транспортиром углы смачивания θ . Полученные экспериментальные данные занести в табл. 2.

Таблица 2

Экспериментальные данные

Номер пластинки	Концентрация раствора СМС $C_{\text{ПАВ}}$, масс. %	Показания манометра, высота столба жидкости $H \cdot 10^3$, м	Угол смачивания θ_i , измеренный транспортиром			
			$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$	$\bar{\theta}_{n=3}$
1						
2						
...						

5. Обработка результатов

По экспериментальным данным табл. 2 рассчитать поверхностное натяжение растворов ПАВ по уравнению

$$\sigma_{\text{р-ра}} = K \cdot H_{\text{р}}, \quad (7)$$

где K – константа сосуда, в который наливается раствор при определении поверхностного натяжения.

$$K = \frac{\sigma_0}{H_0},$$

где σ_0 – поверхностное натяжение воды, взятое из справочной таблицы на рабочем месте при температуре эксперимента, Дж/м²; H_0 – показания манометра, измеренное по воде, м; $H_{\text{р}}$ – показания манометра, измеренные по исследуемым растворам различных концентраций ПАВ, м.

С помощью калькулятора определить значения косинусов угла смачивания, используя среднеарифметические значения $\bar{\theta}_{n=3}$. Рассчитать работу адгезии, используя уравнение (5). Расчетные данные занести в табл. 3. По данным табл. 2 и табл. 3 построить изотерму смачивания в координатах $\cos \bar{\theta} = f(C_{\text{ПАВ}})$. По графику зависимости $\cos \bar{\theta} = f(C_{\text{ПАВ}})$ и расчетным значениям работы адгезии W_a сделать вывод о влиянии концентрации ПАВ на смачивание пластинок и величину работы адгезии.

Таблица 3

Расчетные данные

Номер пластинки	Поверхностное натяжение растворов СМС σ $\cdot 10^3$, Дж/м ²	Косинусы углов смачивания	Работа адгезии, W_a , Дж/м ²
1			
2			
...			

6. Требование к отчёту

Отчёт должен включать: цель работы, основные этапы работы, экспериментальные результаты, расчётные данные, графики, выполненные на миллиметровой бумаге, выводы.

7. Контрольные вопросы

1. Когезия. Работа когезии.
2. Адгезия и работа адгезии.
3. Смачивание, краевой угол смачивания.
4. Связь работы адгезии с краевым углом смачивания.
5. Влияние ПАВ на смачивание твердых тел.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4

КОАГУЛЯЦИЯ ЗОЛЕЙ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ

1. Цель и содержание работы

В данной работе изучается коагуляция коллоидных растворов электролитами, проводится определение порога коагуляции электролита и защитного числа стабилизатора.

2. Теоретические положения

Устойчивость дисперсных систем подразделяют на два вида: устойчивость к осаждению дисперсной фазы и устойчивость к агрегации ее частиц. Способность системы сохранять равномерное распределение частиц дисперсной фазы по объему дисперсной среды называется *седиментационной устойчивостью* системы. Способность системы сохранять дисперсность, т.е. размер частиц во времени, называется *агрегативной устойчивостью*.

Большинство дисперсных систем обладает избытком свободной поверхностной энергии, и поэтому в них самопроизвольно идут процессы укрупнения частиц, приводящие к снижению поверхностной энергии за счёт уменьшения удельной поверхности. Процесс укрупнения частиц дисперсной фазы за счёт их слипания называется *коагуляцией*. Коагуляция приводит к потере агрегативной устойчивости системы. Коагуляция может быть вызвана различными причинами: изменением температуры, добавкой электролита и т.д.

Особенно чувствительны золи к действию электролитов. Добавление электролита в золь приводит к сжатию диффузной части двойного электрического слоя, уменьшению электростатических сил отталкивания между частицами золя, что способствует их слипанию. Существуют правила коагуляции электролитами.

1. Добавка любого электролита в золь вызывает коагуляцию.

2. Коагулирующая способность электролита характеризуется порогом коагуляции. Наименьшая концентрация электролита, вызывающая коагуляцию 1 литра золя, называется *порогом коагуляции* C_k .

3. Коагулирующим ионом электролита является ион, имеющий заряд, противоположный заряду коллоидной частицы.

4. Чем больше валентность коагулирующего иона, тем больше его коагулирующая способность.

5. Коагулирующая способность ионов одинаковой валентности возрастает с увеличением их радиуса.

Для предотвращения коагуляции и защиты золь от коагулирующего действия электролитов применяют высокомолекулярные соединения (ВМС) и коллоидные поверхностно-активные вещества (ПАВ) (белки, мыла, крахмал, желатин). Их стабилизирующее действие основано на образовании на поверхности частиц дисперсной фазы адсорбционных гелеобразных плёнок, препятствующих слипанию частиц. Стабилизирующее действие ВМС и ПАВ характеризуется *защитным числом S*, т.е. минимальной массой вещества, необходимой для защиты 1 литра золя от коагуляции при введении раствора электролита *пороговой концентрации C_к*.

Изменение дисперсности (размеров частиц) в результате коагуляции можно обнаружить по изменению оптических свойств золь. Для них характерны такие оптические свойства, как рассеивание и поглощение света. Интенсивность светорассеяния зависит от размеров частиц. С увеличением размеров частиц при коагуляции увеличивается интенсивность рассеивания света. Когда размеры частиц становятся соизмеримы с длиной волны падающего света, интенсивность светорассеяния начинает уменьшаться. Интенсивность рассеянного света определяется по **уравнению Рэлея**

$$J_p = J_o K \frac{vV^2}{\lambda^4}, \quad (1)$$

где J_o – интенсивность падающего света; J_p – интенсивность рассеянного света; v – число частиц в единице объёма; V – объём частиц; λ – длина волны падающего света; K – константа.

Отношение интенсивности рассеянного к интенсивности падающего света называется *мутностью τ*

$$\tau = \frac{J_p}{J_o} = K \frac{vV^2}{\lambda^4}. \quad (2)$$

Мутность характеризует способность системы рассеивать свет. Поглощение световых лучей дисперсной системой подчиняется **закону Бугера-Ламберта-Бера**

$$J_n = J_o e^{-kcl}, \quad (3)$$

где J_n – интенсивность прошедшего через золь света; J_o – интенсивность падающего света.

Логарифмируя уравнение (3), получим

$$\ln J_o / J_n = kcl. \quad (4)$$

Величина $\ln \frac{J_o}{J_n}$ называется *оптической плотностью D*.

$$D = \ln \frac{J_o}{J_n} = kcl. \quad (5)$$

Для золь характерно и поглощение, и рассеивание света, поэтому коэффициент k в уравнениях (3) – (5) учитывает также рассеивание света (мутность системы).

При коагуляции золь увеличение размеров частиц приводит к увеличению мутности раствора и увеличению его оптической плотности. Измеряя оптическую плотность растворов при введении в них электролита, можно определить порог коагуляции.

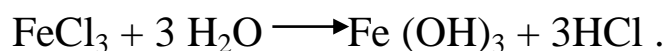
3. Описание оборудования

Для проведения работы необходимы: спектрофотометр, 10 пробирок ёмкостью 20 см³, пипетки, 2%-ный раствор хлорида железа (III), 0,00125М раствор сульфата натрия, 0,5М раствор ацетата натрия, 0,01%-ный раствор желатина.

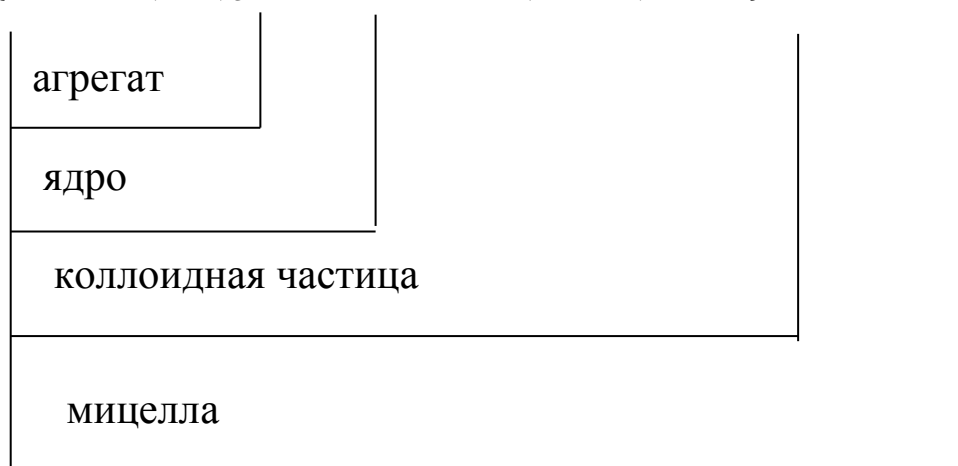
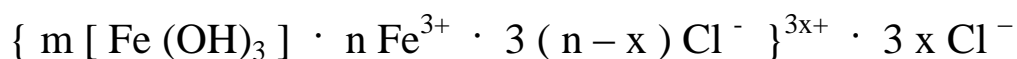
4. Порядок работы

4.1. Приготовление золя гидроксида железа

Золь гидроксида железа получают методом конденсации путём проведения реакции гидролиза хлорида железа при 100°C



В колбу с 250 см³ кипящей дистиллированной воды небольшими порциями вливают 10 см³ 2%-ного раствора хлорида железа. Образовавшийся золь красно-коричневого цвета охлаждают до комнатной температуры. Формулу мицеллы золя гидроксида железа можно записать следующим образом



Коллоидная частица золя заряжена положительно.

4.2. Добавление электролита к золю.

Проведение процесса электролитной коагуляции.

В 10 пронумерованных пробирок наливают по 10 см³ золя, определённое количество дистиллированной воды и электролита (раствор Na₂SO₄), как указано в табл. 1. После введения электролита пробирку закрывают пробкой и перемешивают. Выдерживают время коагуляции ровно 2 минуты, после чего сразу измеряют оптическую плотность на спектрофотометре.

4.3. Оптическую плотность золя определяют с помощью спектрофотометра

Правила работы с прибором находятся на рабочем месте.

Результаты измерений оптической плотности исследуемых растворов золя Fe(OH)₃ заносят в табл.1.

Таблица 1

Номер пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объём золя V , см ³	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Объём воды V , см ³	5,0	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5	0
Объём электролита $V_{эл}$, см ³	0	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
Общий объём, см ³	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Оптическая плотность золя D										

4.4. Определение защитного числа стабилизатора.

Стабилизацию раствора золя $Fe(OH)_3$ осуществляют раствором желатины.

Для определения защитного числа желатины по отношению к золю готовят растворы в соответствии с табл. 2.

Объём воды рассчитывают по формуле:

$$V_{воды} = V_{общ.} - V_{золя} - V_{желатины} - V_{электролита}.$$

Объём электролита берут в количестве $V_k/2$, который определили по рис.3.1. Электролит добавляют через 10–15 минут после введения желатины, чтобы прошла адсорбция желатины на частицах золя. После введения электролита также выдерживают 2 минуты и определяют оптическую плотность золя. Значения оптической плотности записывают в табл.2.

Таблица 2

Номер пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объём золя, см ³	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Объём воды, см ³										
Объём раствора желатинны V _{ст.} , см ³	5,0	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5	0
Объём электролита, см ³										
Общий объём, см ³	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Оптическая плотность золя D										

5. Обработка результатов

По экспериментальным данным табл.1 строят график зависимости $D = f(V_{\text{эл}})$ (рис.4.1).

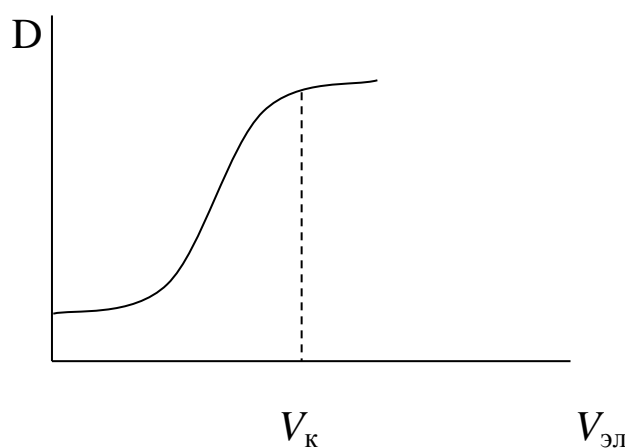


Рис.4.1. Зависимость оптической плотности D от объёма электролита $V_{\text{эл}}$

Порог коагуляции C_k находят по объёму электролита V_k , при котором оптическая плотность золя достигает максимального значения, а при дальнейшем добавлении электролита не изменяется. Значение C_k рассчитывают по формуле

$$C_k = \frac{C_{эл} V_k}{V},$$

где $C_{эл}$ – концентрация введённого электролита, моль/дм³; V_k – объём электролита, необходимый для коагуляции золя, см³; V – объём золя, см³.

По экспериментальным данным табл.2 строят график зависимости $D = f(V_{ст})$ (рис.4.2).

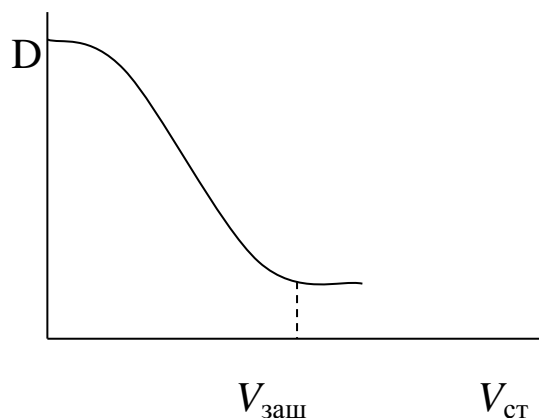


Рис.4.2. Зависимость оптической плотности D от объёма стабилизатора $V_{ст}$

Защитное число стабилизатора S определяют по объёму стабилизатора $V_{защ}$, при котором оптическая плотность принимает минимальное значение. Величину S вычисляют по уравнению

$$S = \frac{C_{ст} V_{защ}}{V},$$

где $C_{ст}$ – концентрация раствора стабилизатора, г/дм³; $V_{защ}$ – объём раствора стабилизатора, необходимый для предотвращения коагуляции золя, см³; V – объём золя, см³.

6. Требования к отчёту

Отчёт должен включать: цель работы, основные этапы работы, экспериментальные результаты, расчётные данные, графики

$D = f(V_{\text{эл}})$ и $D = f(V_{\text{ст}})$, выполненные на миллиметровой бумаге, выводы.

7. Контрольные вопросы

1. Получение коллоидных систем. Строение мицеллы.
2. Понятие агрегативной и седиментационной устойчивости. Роль стабилизатора.
3. Факторы устойчивости дисперсных систем.
4. Коагуляция коллоидных систем электролита.
5. Оптические свойства коллоидных растворов.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 5

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В КРИСТАЛЛОГИДРАТАХ

1. Цель и содержание работы

Определить при различных температурах константы равновесия гетерогенной реакции, тепловой эффект реакции, изменение энтропии и стандартную энергию Гиббса химической реакции.

2. Теоретические положения

Химическая реакция может протекать самопроизвольно как в прямом, так и в обратном направлении. После достижения химического равновесия концентрации исходных веществ и продуктов реакции не изменяются (при неизменных внешних условиях), а скорости прямой и обратной реакции становятся одинаковыми. Если с изменением внешних условий (температуры, давления и т.д.) состав системы изменяется, но при возвращении к первоначальным условиям становится равным исходному, то рассматриваемое состояние является равновесным.

Система, состояние которой характеризуется двумя этими признаками – неизменностью состава и подвижностью равновесия, называется *равновесной системой*, а состав ее – *равновесным составом*.

Если реакция является гомогенной (протекает в пределах одной фазы, например газовой), то константу равновесия можно

выразить через равновесные парциальные давления веществ p_i . Например, для гомогенной газовой реакции



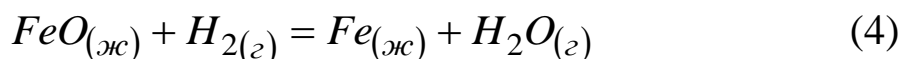
можно выразить уравнением:

$$K_p = \frac{p_3^{\nu_3} p_4^{\nu_4}}{p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2}} \quad (2)$$

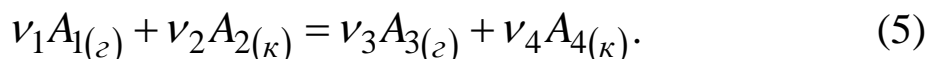
Константа равновесия также может быть выражена через концентрации, молярные доли, активности, числа молей реагирующих веществ. Выражение константы равновесия через молярные концентрации веществ имеет вид:

$$K_c = \frac{c_3^{\nu_3} c_4^{\nu_4}}{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2}} \quad (3)$$

Химическая реакция, протекающая на границе раздела фаз, называется гетерогенной химической реакцией, например:



Запишем уравнение гетерогенной реакции при постоянном давлении и температуре, обозначая индексом «к» конденсированную фазу (твердую или жидкую) в виде:



Предположим, что газовая смесь – реальный газ, а конденсированные фазы – реальные твердые или жидкие растворы, тогда константу равновесия следует выразить в виде:

$$K_{fa} = \frac{f_3^{\nu_3} a_4^{\nu_4}}{f_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2}} \quad (6)$$

При этом, активность a_i рассчитывается через коэффициент активности γ_i и концентрацию i -го компонента (x_i – молярная доля, m_i – моляльная концентрация, c_i – молярная концентрация): $a_{x_i} = \gamma_{x_i} x_i$; $a_{m_i} = \gamma_{m_i} m_i$; $a_{c_i} = \gamma_{c_i} c_i$. Фугитивность f_i рассчитывается через коэффициент фугитивности γ_i и парциальное давление p_i : $f_i = \gamma_i p_i$.

Если конденсированные фазы представляют собой практически чистые вещества, то их активности постоянны (при данной температуре). Для упрощения рассуждений можно условно принять их равными единице и, таким образом, они исключаются из выражения константы равновесия гетерогенной реакции (5).

Если газы подчиняются законам идеальных газов, то парциальные фугитивности могут быть заменены парциальными давлениями ($f_i \approx p_i$). Если конденсированные фазы – идеальные растворы (твердые или жидкие), то активности веществ можно заменить концентрациями (молярными долями). В этом случае константа равновесия примет вид:

$$K_{px} = \frac{p_3^{v_3} x_4^{v_4}}{p_1^{v_1} x_2^{v_2}}. \quad (7)$$

Если допустить, что в химической реакции (4) FeO плохо растворим в железе (поэтому активность железа равна единице), раствор оксида железа в жидком железе – реальный раствор, а газообразные вода и водород – смесь идеальных газов, то константа равновесия равна:

$$K_{pa} = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \frac{1}{\gamma_{FeO} x_{FeO}}, \quad (8)$$

где γ_{FeO} , x_{FeO} – коэффициент активности и молярная доля оксида железа в жидком железе.

На химическое равновесие, а значит, и на величину константы равновесия влияют давление и температура. *Влияние давления на химическое равновесие описывается уравнением Планка, а температуры – уравнением изохоры (при $V = const$) и изобары (при $P = const$) химической реакции.*

Уравнение изобары химической реакции (уравнение Вант-Гоффа) имеет вид:

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}, \quad (9)$$

где R – газовая постоянная; ΔH^0 – тепловой эффект химической реакции ($P = const$).

Если $\Delta H^0 > 0$, т. е. реакция протекает с поглощением тепла (эндотермическая реакция), то температурный коэффициент ре-

акции положителен, $\frac{d \ln K_P}{dT} > 0$. Поэтому константа равновесия с увеличением температуры будет возрастать, и равновесие химической реакции сдвигается вправо (в сторону продуктов реакции).

Если $\Delta H^0 < 0$, т. е. химическая реакция идет с выделением тепла (экзотермическая реакция), то знак производной будет отрицательный. Следовательно, константа равновесия с увеличением температуры уменьшается, и равновесие сдвигается влево (в сторону исходных веществ).

Если $\Delta H^0 = 0$, т. е. химическая реакция идет без теплового эффекта, то константа равновесия не зависит от температуры.

Приближенное решение уравнения изобары в интегральной форме получается, если принять тепловой эффект постоянным в некотором интервале температур. Тогда после интегрирования уравнения (9) в пределах от K_{P_1} до K_{P_2} и от T_1 до T_2 получим соотношение:

$$\ln K_{P_2} = \ln K_{P_1} + \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} . \quad (10)$$

Если взять неопределенный интеграл уравнения изобары, то получится выражение:

$$\ln K_P = B - \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T} , \quad (11)$$

где B – постоянная интегрирования.

Физический смысл константы B можно получить, если воспользоваться уравнением изотермы химической реакции (частный случай):

$$\Delta G^0 = -RT \ln K^0 = -RT \ln K_P \left(p_i^0 \right)^{-\Delta \nu} , \quad (12)$$

а также уравнением, связывающим изменение изобарно-изотермического потенциала (ΔG^0) с тепловым эффектом химической реакции (ΔH^0) и изменением энтропии (ΔS^0):

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 . \quad (13)$$

При $p_i^0 = 1$ атм. получаем выражение

$$-RT \ln K_p = \Delta H^0 - T \Delta S^0, \quad (14)$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}. \quad (15)$$

При сравнении уравнений (11) и (15) раскрывается физический смысл константы интегрирования B :

$$B = \frac{\Delta S^0}{R}, \quad (17)$$

где ΔS^0 – изменение энтропии при протекании химической реакции.

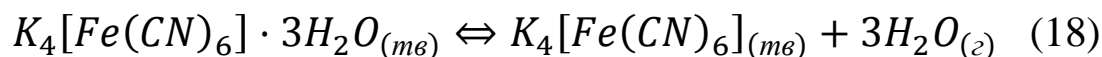
Согласно уравнению (11), зависимость константы равновесия от температуры на графике в координатах $\ln K_p - \frac{1}{T}$ изображается прямой. По тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс на этом графике можно вычислить тепловой эффект реакции ΔH^0 .

3. Описание оборудования

В работе используют водяную баню с термометром, в которую помещают реакционный сосуд с реагентом. Сосуд соединен резиновой трубкой с левым коленом манометра, правое колено манометра соединено с вакуум-насосом.

4. Порядок выполнения работ

В данной работе изучается зависимость константы равновесия гетерогенной химической реакции от температуры на примере реакции разложения кристаллогидрата ферроцианида калия (желтая кровяная соль), который при нагревании теряет свою кристаллизационную воду



Величина константы равновесия определяется только температурой опыта. Для этой реакции скорость установления равновесия достаточно велика, это позволяет определять давление

водяного пара при различных температурах, не выдерживая долго реакционную смесь при каждой температуре.

Реакционный сосуд с тонко измельченной гидратированной солью $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ поместить в водяную баню. Открыть кран, соединяющий манометр и буферную емкость. Буферная емкость должна быть подключена к вакуум-насосу. Плавным вращением маховика вакуум-насоса создать нужный вакуум в реакционной колбе, чтобы уровень жидкости в левом колене манометра был немного меньше, чем в правом. После установления требуемого вакуума кран перекрыть (эти операции выполняет инженер).

Работу проводить в температурном интервале 40–80°C, т. е. первая температура, при которой производятся измерения, должна быть 40°C. Включить нагревательный элемент на водяной бане. Повышение температуры вызывает диссоциацию желтой кровяной соли. Под давлением паров воды уровень жидкости в левом колене манометра понижается, а в правом колене – повышается (сообщающиеся сосуды).

Снимать показания значений уровней жидкости в обоих коленах манометра по мере достижения температур, указанных в таблице экспериментальных результатов:

l_1 – значение по шкале, отсчитанное от нуля вниз до уровня жидкости в левом колене манометра;

l_2 – значение по шкале, отсчитанное от нуля вверх до уровня жидкости в правом колене манометра.

Провести пять измерений при различных температурах и результаты записать в таблицу.

№ п/п	$t^\circ C$	T, K	$l_1,$ мм	$l_2,$ мм	$L=l_1+l_2$ мм	p_{H_2O} мм рт.ст	K_P	$\frac{1}{T}$	$\ln K_P$
1	40				$L_1 =$	—	—	—	—
2	50				$L_2 =$				
3	60				$L_3 =$				

4	70				$L_4 =$				
5	80				$L_5 =$				

5. Обработка результатов

Рассчитать общий перепад уровней жидкости в обоих коленнах манометра

$$L = l_1 + l_2 \quad (19)$$

при всех температурах.

Для нахождения давления паров воды p_{H_2O} при различных температурах нужно от значения общего перепада уровней L_i , полученного при каждом замере (от второго до пятого), отнимать общий перепад уровней, полученных при первом замере L_1

$$p_{H_2O(2)} = L_2 - L_1, \quad (20)$$

$$p_{H_2O(3)} = L_3 - L_1 \text{ и т. д.}$$

Рассчитать четыре значения константы равновесия гетерогенной реакции K_P при различных температурах по уравнению

$$K_P = p_{H_2O}^3 \quad (21)$$

Затем рассчитать значения $\frac{1}{T}$ и $\ln K_P$. Все данные занести в таблицу.

Следующий этап расчета – определение теплового эффекта реакции по зависимости константы равновесия от температуры. Рассчитать 2 значения теплового эффекта реакции, используя данные 2, 4 и 3, 5 опытов по уравнению, полученному из выражения (10):

$$\Delta H^0 = \frac{RT_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_{P_2}}{K_{P_1}} \quad (22)$$

Найти среднее значение теплового эффекта ΔH^0 .

Построить график зависимости константы равновесия от температуры в координатах $\ln K_P - \frac{1}{T}$ (рис.5.1). Согласно уравнению (11), эта зависимость на графике должна быть линейной.

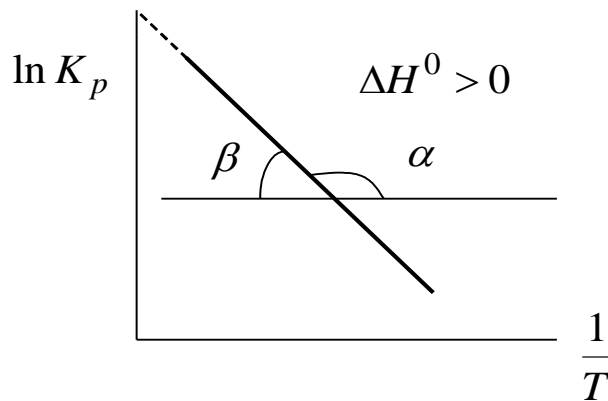


Рис.5.1 Зависимость логарифма константы равновесия от обратной величины температуры

Величины B и $-\frac{\Delta H^0}{R}$ являются постоянными в уравнении прямой (11). Величина $(-\frac{\Delta H^0}{R})$ является угловым коэффициентом прямой и находится как тангенс угла наклона прямой к положительному направлению оси абсцисс $\left(\operatorname{tg} \alpha = -\frac{\Delta H^0}{R} \right)$. Если угол α является тупым, то находится тангенс острого смежного угла $(\operatorname{tg} \beta)$. Тангенс угла в прямоугольном треугольнике находят как отношение противолежащего катета к прилежащему. При расчете величины катета, параллельного оси абсцисс нужно учитывать множитель у значений $\frac{1}{T}$. С учетом

$$\operatorname{tg} \alpha = -\operatorname{tg} \beta, \quad (23)$$

получаем:

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{\Delta H^0}{R}. \quad (24)$$

Тепловой эффект реакции рассчитать по уравнению

$$\Delta H^0 = R \operatorname{tg} \beta. \quad (25)$$

Сравнить значение теплового эффекта, полученное графически, со средней величиной теплового эффекта реакции, полученной аналитическим расчетом по уравнению (22).

По величинам ΔH^0 (среднее значение) и K_P при какой-либо одной температуре найти постоянную B в уравнении (11), затем определить изменение энтропии ΔS^0 химической реакции

$$\Delta S^0 = R \cdot B . \quad (26)$$

Рассчитать изменение энергии Гиббса (стандартную энергию Гиббса химической реакции) при выбранной температуре по уравнениям

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_P , \quad (27)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 , \quad (28)$$

используя среднее значение теплового эффекта реакции и сравнить полученные результаты. Сделать вывод о возможности протекания данной реакции, используя полученные значения константы равновесия K_P и стандартную энергию Гиббса химической реакции ΔG^0 .

6. Требования к отчёту

Отчет должен содержать цель работы, основные теоретические положения и формулы, экспериментальные данные, расчеты, графики, вывод.

7. Контрольные вопросы

1. Химическое равновесие и его признаки.
2. Влияние температуры на химическое равновесие.
3. Уравнение изобары, его анализ и интегрирование.
4. Графическое определение теплового эффекта реакции.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ И КОНСТАНТЫ ДИССОЦИИИ СЛАБОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

1. Цель и содержание работы

Расчет степени и константы диссоциации слабого электролита по результатам экспериментального измерения сопротивления растворов электролита с различной концентрацией.

2. Теоретические положения

Электролитами называются вещества, которые в растворе или расплаве самопроизвольно распадаются на ионы (катионы и анионы). Растворы электролитов способны проводить электрический ток. При наложении электрического поля возникают потоки миграции катионов и анионов, которые и составляют основу электрической проводимости. Электролиты обычно подразделяют на сильные и слабые электролиты. **Сильные электролиты** диссоциируют в растворе на ионы практически полностью. **Слабые электролиты** диссоциируют в растворе частично.

Степень диссоциации α – это отношение числа молекул, продиссоциированных на ионы, к общему числу молекул электролита. Степень диссоциации электролита зависит от его природы, концентрации, природы растворителя, температуры и других факторов.

Важной количественной характеристикой состояния электролита в растворе является константа диссоциации ($K_{\text{дисс}}$). Рассмотрим диссоциацию одноосновной органической кислоты



В соответствии с законом действия масс константа диссоциации этой реакции соответствует выражению:

$$K_{\text{дисс}} = \frac{C_{H^+} \cdot C_{RCOO^-}}{C_{RCOOH}}. \quad (1)$$

Предположим, что степень диссоциации равна α . Если концентрация кислоты в растворе равна C , то концентрации катиона и аниона равны αC , а концентрация недиссоциированных молекул соответственно $(1 - \alpha)C$. Тогда уравнение (1) принимает вид:

$$K_{\text{дисс}} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}. \quad (2)$$

Вычисленная через концентрации **практическая константа диссоциации** может зависеть от концентрации растворов электролитов. Независимой от концентрации является константа диссоциации, выраженная через активность ионов и молекул:

$$K_{a(\text{дисс})} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{RCOO^-}}{a_{RCOOH}}. \quad (3)$$

Электрическая проводимость (электропроводность) растворов электролитов – это их способность проводить электрический ток. Электрическая проводимость раствора W представляет собой величину, обратную его электрическому сопротивлению R

$$W = 1/R. \quad (4)$$

Измеряется электрическая проводимость в сименсах ($1 \text{ См} = 1 \text{ Ом}^{-1}$). Различают удельную и молярную электрическую проводимости.

Удельная электрическая проводимость раствора электролита κ – это электрическая проводимость объема раствора, заключенного между двумя параллельными электродами, имеющими площадь по одному квадратному метру и расположенными на расстоянии одного метра друг от друга.

Удельная электрическая проводимость является величиной, обратной удельному сопротивлению ρ

$$\kappa = 1/\rho. \quad (5)$$

Общее сопротивление проводника R определяется по уравнению

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (6)$$

где R – общее сопротивление проводника, Ом; l – длина проводника, м; S – площадь поперечного сечения проводника, м^2 .

Из уравнения (6) выразим удельное сопротивление:

$$\rho = \frac{RS}{l}. \quad (7)$$

Тогда, с учетом уравнения (5) удельная электропроводность соответствует выражению:

$$\kappa = \frac{l}{RS}. \quad (8)$$

По уравнению (8) получаем размерность удельной электрической проводимости $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} = \text{См} \cdot \text{м}^{-1}$.

При изучении электрической проводимости растворов также используют молярную электрическую проводимость λ .

Молярная электрическая проводимость равна электрической проводимости объема раствора электролита, содержащего 1 моль растворенного вещества (с учетом формульной единицы) и находящегося между двумя параллельными электродами, расположенными на расстоянии одного метра друг от друга.

Удельная и молярная электрические проводимости связаны между собой соотношением

$$\lambda = \kappa / C, \quad (9)$$

где C – концентрация электролита, выраженная в моль/м³.

При вычислении молярной электрической проводимости нужно указывать формульную единицу, для которой она вычислена. Так, например, в водном растворе при предельном разбавлении:

$$\begin{aligned} \lambda_{\infty} (\text{MgCl}_2) &= 258 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}, \\ \lambda_{\infty} (1/2 \text{ MgCl}_2) &= 129 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Молярная электрическая проводимость с уменьшением концентрации раствора увеличивается, при $C \rightarrow 0$ стремится к некоторому предельному максимальному значению λ_{∞} , которое называется **молярной электрической проводимостью при предельном (бесконечном) разбавлении**. Рассчитать эту величину можно по уравнению

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{+}^{\infty} + \lambda_{-}^{\infty}, \quad (10)$$

где λ_{+}^{∞} и λ_{-}^{∞} – электрические проводимости ионов при предельном разведении (подвижности ионов при предельном разведении).

Уравнение (10), справедливое как для сильных, так и для слабых электролитов, называется *законом Кольрауша*. Согласно этому закону *молярная электрическая проводимость при предельном разведении равна сумме подвижностей ионов при предельном разведении*.

Подвижность ионов при предельном бесконечном разбавлении равны соответственно

$$\lambda_+^{\infty} = F U_+^{\infty}; \quad \lambda_-^{\infty} = F U_-^{\infty}, \quad (11)$$

где F – постоянная Фарадея;

$U_+^{\infty}, U_-^{\infty}$ – абсолютные скорости движения ионов при предельном разведении.

Для разбавленных растворов слабых электролитов при расчете степени диссоциации используют уравнение:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}. \quad (12)$$

Рассчитав степень диссоциации, далее можно рассчитать по уравнению (2) константу диссоциации слабого электролита.

Экспериментально в лабораторной работе измеряют не электрическую проводимость раствора, а его сопротивление.

Удельная электрическая проводимость связана с сопротивлением раствора выражением

$$\kappa = \frac{k}{R}, \quad (13)$$

где k – константа ячейки (постоянная сосуда)

Методом подстановки из уравнений (13) и (8), получим выражение для константы ячейки:

$$k = \frac{l}{S}. \quad (14)$$

Чтобы найти константу ячейки измеряют сопротивление стандартного раствора электролита (чаще всего используют водный раствор КС1 0,02 моль-экв/дм³). Из справочника для этого раствора находят значение удельной электропроводности, а затем рассчитывают константу ячейки по уравнению:

$$k = \kappa R. \quad (15)$$

Затем измеряют сопротивление исследуемых растворов в этом же сосуде и рассчитывают удельную электрическую проводимость по уравнению (13).

2. Описание оборудования

В работе используют: измеритель универсальный Е7–11; бюретку на 25 см³, четыре мерных колбы на 100 см³; раствор уксусной кислоты 1М.

2.1. Принципиальное устройство прибора

Мост для измерения сопротивления имеет четыре плеча. Измеряемое сопротивление R_x образует одно из плеч моста. Сопротивление предела измерения $R_{пр}$ определяет диапазон измерения моста. Он разбит на 7 поддиапазонов с сопротивлением плеча 1, 10, 100 Ом; 1, 10, 100 кОм и 1 МОм. Смена поддиапазонов осуществляется переключателем предела.

Плечом сравнения служит резистор $R_{ср}$ сопротивлением 100 Ом. Плечо $R_{отсч}$ представляет декадный магазин сопротивлений из 10 резисторов по 100 Ом и одного переменного резистора сопротивлением 100 Ом. На панели прибора это обозначается "множитель".

Условие равновесия моста для измерения сопротивления:

$$R_x = \frac{R_{пр}}{R_{ср}} R_{отсч}$$

Состояние баланса моста фиксируется фазовым детектором, стрелочный прибор которого расположен на лицевой стороне панели в правом верхнем углу ("μА"). Состоянию баланса моста соответствует нулевое показание стрелочного прибора.

Отсчет результатов измерения сопротивлений производится по отсчетному устройству "множитель", имеющему две шкалы. Показания левой шкалы меняются ступенчато, правой – плавно.

2.2. Подготовка прибора к работе

Подготовку прибора к работе выполняет преподаватель или учебный мастер.

1. Корпус прибора должен быть заземлен, тумблер "сеть" в нижнем положении.

2. Присоединить к гнездам "L.C.R." прибора соединительный кабель.

3. Установить органы управления:

– ручку "чувствительность" в крайнее левое положение;
– ручку "Иген." на задней панели прибора в крайнее правое положение;

– тумблер "Измер. ·О·" в положение "измер";

– переключатель " $Q > 0,5$ $Q < 0,5$ $tg\delta$ " в положение " $tg\delta$ ";

– отсчетные шкалы " $tg\beta$ " и "множитель" в положение нулевого отсчета;

– переключатель "частота Hz" в положение 1000 Гц;

– переключатель "L.C.R.~, R - " в положение "R~" и

переключатель "пределы" в крайнее левое положение.

4. Включить прибор в сеть. Переключатель "сеть" поставить в верхнее положение, при этом должна загореться индикаторная лампочка в верхнем левом углу передней панели прибора. Прибор готов к измерению через 10-15 минут.

2.3. Порядок работы на приборе

1. Подсоединить ячейку с электродами и раствором к зажимам соединительного кабеля прибора.

2. Ручку "чувствительность" поставить в крайнее правое положение.

3. Выбор нужного предела измерения. Вращением ручки "пределы" поочередно менять пределы в сторону увеличения значений сопротивлений до тех пор, пока знак напряжения разбаланса не изменится на индикаторе разбаланса на противоположный (стрелочный прибор " μA " в правом верхнем углу передней панели). Вращением ручки "пределы" в сторону уменьшения значений сопротивлений вернуться на предыдущий предел измерения. Это будет верхний предел измерения сопротивления сосуда с раствором электролита.

4. Уравновесить мостовую схему вращением ручек устройства "множитель", имеющего две шкалы (показания одной шкалы меняются ступенчато, другой – плавно). При равновесии стрелка

на стрелочном приборе должна стоять на нуле. Чтобы показания значения сопротивления были более точными, нужно, чтобы значения на счетном устройстве "множитель" включали в себя показания левой шкалы (от 0,1 до 0,9). Для этого нужно вращением ручки "пределы" изменять пределы в сторону уменьшения до тех пор, пока для приведения моста в состояние баланса не потребуется значения "множителя" в пределах от 0,1 до 0,9 (значения левой шкалы).

Запись показаний производится последовательно в строчку с обеих шкал. Например, 0,1 на ступенчатой шкале и 32 на плавной соответствуют 0,132. Это значение умножается на соответствующий поддиапазон сопротивления, на который указывает ручка "пределы", например ручка «пределы» показывает 1 кОм, что соответствует значению сопротивления сосуда $R_x = 132 \text{ Ом}$.

5. После окончания измерений ручку "чувствительность" поставить в крайнее левое положение, переключатель "пределы" - в крайнее левое положение, тумблер "сеть" - в нижнее положение (индикаторная лампочка гаснет) и отключить прибор от сети.

3. Порядок работы

3.1. Определение константы сосуда

Ополоснуть ячейку и электроды дистиллированной водой и стандартным раствором 0,02 М КСl. Налить в ячейку такое количество раствора хлорида калия, чтобы уровень жидкости превышал на 1–2 см верхний край электродов. Далее присоединить электроды к зажимам соединительного кабеля прибора и, согласно пункту 2.3, измерить сопротивление стандартного раствора.

3.2. Определение сопротивления исследуемых растворов

Приготовить растворы уксусной кислоты различных концентраций ($C_1 = 0,05 \text{ М}$; $C_2 = 0,1 \text{ М}$; $C_3 = 0,15 \text{ М}$; $C_4 = 0,20 \text{ М}$)

Растворы уксусной кислоты готовят из 1 М раствора уксусной кислоты в 4 колбах по 100 см³. Объем раствора 1 М уксусной кислоты, необходимый для приготовления раствора определенной концентрации рассчитывают по уравнению

$$V_{исх} = \frac{C_{задан} \cdot 100}{C_{исх}},$$

где 100 – объем колбы, см³; $C_{задан}$ – концентрация приготавливаемого раствора уксусной кислоты; $C_{исх}$ – концентрация исходного раствора кислоты (1 М).

Рассчитанные объемы раствора 1 М уксусной кислоты отмерить из бюретки в мерные колбы емкостью 100 см³, разбавить до метки дистиллированной водой и перемешать.

Ячейку и электроды тщательно ополоснуть дистиллированной водой, а затем самым разбавленным раствором. Залить в ячейку этот раствор и определить сопротивление согласно пункту 2.3. Затем определить сопротивление остальных растворов, наливая их в порядке возрастания концентрации. Результаты измерений занести в таблицу.

C , моль/дм ³	C , моль/м ³	R , Ом	κ , См·м ⁻¹	λ , См·м ² ·моль ⁻¹	α	$K_{дисс}$
0,05						
0,1						
0,15						
0,20						

4. Обработка результатов

Рассчитать *константу сосуда* по уравнению

$$k = \kappa_{КСl} \cdot R_{КСl},$$

где $\kappa_{КСl}$ – удельная электрическая проводимость стандартного раствора хлористого калия, См·м⁻¹, эту величину найти в таблице [3, с.119];

$R_{КСl}$ – измеренное сопротивление стандартного раствора КСl 0,02 М.

Рассчитать *удельную электрическую проводимость* растворов слабого электролита по уравнению:

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

где k – константа сосуда, м^{-1} ; R – измеренное сопротивление раствора, Ом.

Молярную электропроводность растворов слабого электролита определить по уравнению:

$$\lambda = \kappa / C,$$

где C – концентрация раствора электролита, выраженная в моль/ м^3 .

Значение **молярной электрической проводимости при предельном разбавлении** рассчитать по уравнению:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{+}^{\infty} + \lambda_{-}^{\infty},$$

где λ_{+}^{∞} и λ_{-}^{∞} – электрические проводимости (подвижности) ионов при предельном разведении, найти в таблице [3, с.123].

Затем рассчитать **степень диссоциации** растворов разных концентраций слабого электролита по уравнению:

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

Значение **констант диссоциации** исследуемых растворов слабого электролита определить по уравнению:

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

где C – концентрация раствора электролита, выраженная в моль/ дм^3 .

Все рассчитанные величины занести в таблицу.

5. Требования к отчёту

Отчет должен содержать: цель работы, экспериментальные результаты, формулы и расчеты, выводы.

6. Контрольные вопросы

1. Электрическая проводимость.
2. Удельная электрическая проводимость.
3. Молярная электрическая проводимость.
4. Влияние различных факторов на величину удельной электрической проводимости, график зависимости от концентрации.

5. Влияние различных факторов на величину молярной электрической проводимости, график зависимости от концентрации.
6. Закон Кольрауша.
7. Степень диссоциации и константа диссоциации.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 7

ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

1. Цель работы

Экспериментальное и теоретическое определение электродвижущей силы электрохимических элементов. Использование величины электродвижущей силы для расчетов электродных потенциалов, термодинамических характеристик химических реакций, pH растворов. Сопоставление полученных результатов с теоретически рассчитанными величинами.

2. Теоретические положения

Электрохимия – раздел физической химии, в котором изучаются законы взаимного превращения химической и электрической энергий и системы, где эти превращения совершаются.

Электрохимические процессы имеют большое практическое значение. Электролиз используется в металлургии легких и цветных металлов, в химической промышленности, в технологии гальванотехники. Электрохимические элементы служат источниками электрического тока.

Электрохимические процессы лежат в основе многих современных методов научного исследования и анализа (потенциометрия, кулонометрия и т. д.). Новая отрасль техники – хемотроника – занимается созданием электрохимических преобразователей информации.

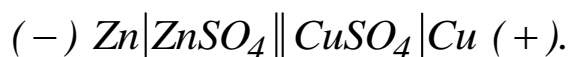
Взаимное превращение химической и электрической энергии происходит в электрохимических системах, состоящих из проводников второго рода (растворы и расплавы электролитов) и проводников первого рода (металлы, полупроводники).

По направлению процесса взаимного превращения электрической и химической форм энергии различают две группы электрохимических систем: *электролизеры и электрохимические элементы*. В электролизерах при электролизе происходит превращение электрической энергии в химическую энергию, за счет внешней электрической энергии в системе возникают химические превращения.

Превращение химической энергии в электрическую энергию происходит в электрохимических элементах или цепях (гальванических элементах), которые являются химическими источниками электрического тока.

Электрохимический элемент состоит из двух электродов, погруженных в растворы электролитов, между которыми устанавливают контакт с помощью пористой перегородки (мембраны) или электролитического мостика. В некоторых электрохимических элементах оба электрода погружаются в один раствор. При замыкании электродов внешним проводником на одном из них протекает реакция окисления, на другом – реакция восстановления. По металлическому проводнику поток электронов от первого электрода переходит на второй, давая электрический ток.

В качестве примера рассмотрим *элемент Даниэля–Якоби*. Схема электрической цепи этого элемента записывается следующим образом:

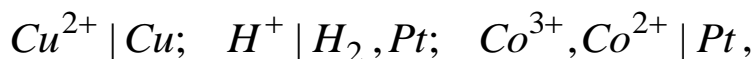


Сплошной вертикальной чертой обозначается граница между металлом и раствором, а *двумя вертикальными чертами* – граница между растворами электролитов, если они соединены электролитическими мостиками и на границе между растворами устранен диффузный потенциал. *Пунктирной вертикальной чертой*, если растворы электролитов контактируют друг с другом и диффузный потенциал не устранен.



При схематической записи электродов, написанных вне электрохимического элемента, выполняются следующие правила:

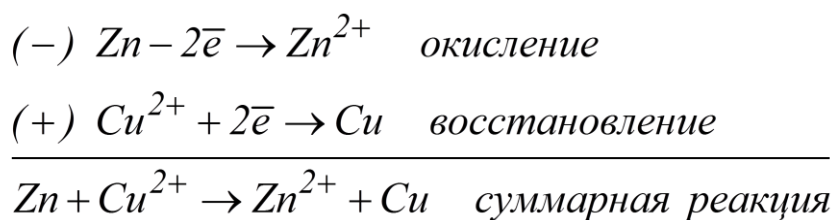
вещества, находящиеся в растворе, указываются слева от вертикальной черты, справа указываются вещества, образующие другую фазу, или электродный материал. Если одна фаза содержит несколько веществ, то их символы разделяются запятыми. Например:



вещества в растворе | вещества в твердой фазе.

Стандартная запись уравнения электродной реакции выполняется по правилу: слева располагаются вещества в окисленной форме и электроны, а справа – вещества в восстановленной форме.

Если электроды в элементе Даниэля-Якоби соединить металлическим проводником, то происходит растворение цинкового электрода (более активного). Катионы цинка переходят в раствор, при этом электрод заряжается отрицательно (отрицательный полюс элемента), а раствор положительно. Катионы меди разряжаются на медном электроде (менее активном) и он заряжается положительно (положительный полюс элемента), а раствор отрицательно. Поток электронов переходит от цинкового электрода по внешнему проводнику к медному электроду. В элементе возникает электродвижущая сила (ЭДС), обозначаемая буквой E . При этом в данном электрохимическом элементе протекает электрохимическая окислительно-восстановительная реакция



При переходе заряженных частиц через границу раздела фаз металл – раствор обе фазы приобретают электрические заряды противоположного знака, на границе раздела фаз возникает двойной электрический слой, которому соответствует скачок электрического потенциала.

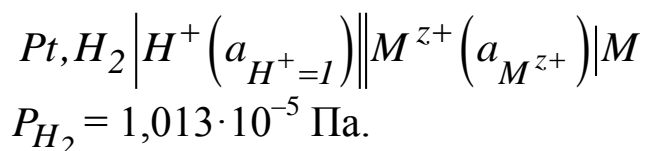
Электрический потенциал – это работа переноса единицы заряда из бесконечности в данную точку фазы, обозначается φ . Скачок электрического потенциала – это разность электрических

потенциалов между двумя точками, находящимися в двух разных фазах в глубине фаз. Скачок электрического потенциала называется **гальвани-потенциалом** и обозначается буквой ψ : $\psi = \varphi_1 - \varphi_2$.

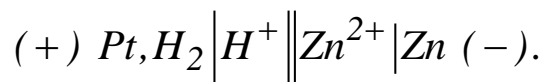
Гальвани-потенциал не может быть определен на опыте, так как в случае присоединения любых измерительных устройств в цепи возникает, по крайней мере, один контакт проводников и измеряемая величина будет представлять сумму нескольких потенциалов.

Так как экспериментально скачок электрического потенциала ψ измерить нельзя, ввели понятие **условного электродного потенциала**. В настоящее время для вычисления условных электродных потенциалов пользуются водородной шкалой, в которой при всех температурах за нуль принят потенциал стандартного водородного электрода с активностью водородных ионов в растворе, равной единице, и давлением газообразного водорода, равным $1,013 \cdot 10^5$ Па.

Условный электродный потенциал или электродный потенциал по водородной шкале E равен ЭДС элемента, составленного из данного электрода (справа) и стандартного водородного электрода (слева), т. е. электродный потенциал равен ЭДС элемента



Например, электродный потенциал цинкового электрода $E_{Zn^{2+}/Zn}$ равен ЭДС элемента



Для электродного процесса



где O – окисленная форма вещества; R – восстановленная форма, электродный потенциал E рассчитывают по уравнению Нернста

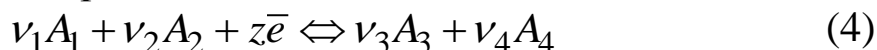
$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_O}{a_R}, \quad (2)$$

где a_O, a_R – активности окисленной и восстановленной форм вещества; E^0 – стандартный электродный потенциал. Стандартный электродный потенциал равен электродному потенциалу при всех активностях $a_i = 1$; F – число Фарадея ($F = 96500 \text{ К}$); z – количество электронов в электродной реакции.

Например, электродный потенциал цинкового электрода определяется уравнением

$$E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}}}. \quad (3)$$

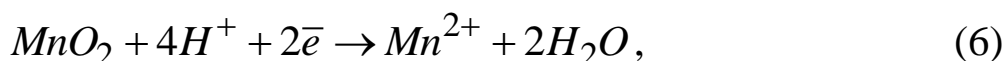
Для электродной реакции



зависимость электродного потенциала от активности компонентов выражается уравнением

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2}}{a_3^{\nu_3} a_4^{\nu_4}}. \quad (5)$$

Например:



$$E_{\text{MnO}_2, \text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_2, \text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{MnO}_2} \cdot a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{Mn}^{2+}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2}. \quad (7)$$

Условные значения для стандартных электродных потенциалов по водородной шкале можно расположить в ряд. Например:

Электрод	$\text{Li}^+ \text{Li}$	$\text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	$\text{H}^+ \text{H}$	$\text{Cu}^{2+} \text{Cu}$
$E^0, \text{В}$	–3,04	–0,763	0,00	0,337

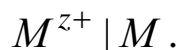
Электрод, расположенный правее в электрохимическом ряду, является химически менее активным по сравнению с электродом, который расположен левее. На электроде с более положительным значением потенциала будет протекать реакция восста-

новления, на электроде с более отрицательным значением потенциала – реакция окисления (электродная реакция из справочника записывается наоборот).

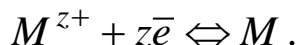
Различают обратимые и необратимые электроды. При перемене направления электрического тока на обратимых электродах возникают реакции, противоположные по направлению. При этом на необратимых электродах возникают реакции, не являющиеся обратными. Из обратимых электродов могут быть составлены обратимые электрохимические цепи (гальванические элементы).

В зависимости от природы электродной реакции и устройства электрода различают несколько типов электродов.

Электроды первого рода. Электродом первого рода называют металл или неметалл, погруженный в раствор, содержащий его ионы. Электрод первого рода (металлический) можно представить в виде схемы:



Уравнение электродной реакции на электродах, обратимых относительно катионов имеет вид:



Потенциал электрода первого рода согласно уравнению Нернста (2) имеет вид

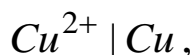
$$E_{M^{z+}|M} = E_{M^{z+}M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_M},$$

или

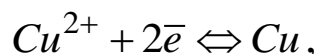
$$E_{M^{z+}|M} = E_{M^{z+}M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}, \quad (8)$$

где $a_{M^{z+}}$ - активность ионов металла в растворе; a_M – активность атомов в электроде из чистого металла, $a_M = 1$.

Примером электрода первого рода может служить медный электрод в растворе соли меди



электродная реакция



электродный потенциал

$$E_{Cu^{2+}|Cu} = E_{Cu^{2+}|Cu}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{2+}}. \quad (9)$$

Электроды второго рода. Электрод второго рода состоит из металла, покрытого слоем его малорастворимого соединения и погруженного в раствор растворимой соли, содержащей тот же анион, что и малорастворимое соединение.

Схематическая запись электрода второго рода:



В потенциалоопределяющей реакции на этом электроде принимают участие как катионы, так и анионы. Электрохимическому процессу



сопутствует химическая реакция, приводящая к осаждению или растворению MA :



Суммарное уравнение реакции



Этой реакции соответствует уравнение электродного потенциала

$$E_{A^{z-}|MA,M} = E_{A^{z-}|MA,M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{MA}}{a_M a_{A^{z-}}}, \quad (10)$$

где a_{MA} - активность малорастворимого соединения MA на поверхности электрода; a_M - активность атомов в металле; $a_{A^{z-}}$ - активность аниона A^{z-} в растворе. В чистых твердых фазах $a_{MA} = a_M = 1$. При этом вместо (10) получаем уравнение

$$E_{A^{z-}|MA,M} = E_{A^{z-}|MA,M}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{A^{z-}}. \quad (11)$$

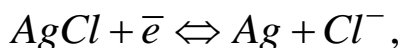
Электроды второго рода широко применяются в электрохимических измерениях в качестве электродов сравнения, так как потенциал их устойчив во времени и хорошо воспроизводится. Наиболее часто употребляются каломельный и хлорсеребряный электроды.

Хлорсеребряный электрод. Хлорсеребряный электрод представляет собой серебряную пластинку, покрытую слоем хлорида серебра и погруженную в раствор HCl .

Хлорсеребряный электрод можно представить схемой



уравнение электродной реакции



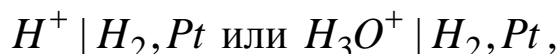
электродный потенциал

$$E_{Cl^-|AgCl,Ag} = 0,2224 - 0,0257 \ln a_{Cl^-} \quad \text{при } 298 \text{ К.} \quad (12)$$

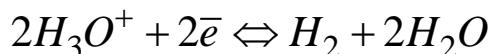
Газовые электроды. Газовый электрод состоит из инертного металла (обычно платины), контактирующей одновременно с газом и раствором, содержащим ионы этого газообразного вещества. Газовые электроды иногда относят к электродам первого рода.

Водородный электрод представляет собой платиновую пластинку, покрытую платиновой чернью, частично погруженную в раствор, содержащий вещества, участвующие в потенциалопределяющих процессах, через который пропускается водород.

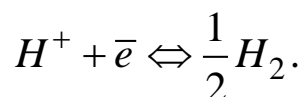
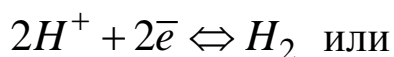
В кислой среде водородный электрод записывается в виде схемы



уравнение электродного процесса



может быть записано в упрощенном виде



При использовании уравнения Нернста для расчета потенциалов газовых электродов активность газов (при небольших давлениях) выражается их относительным парциальным давлением. Активность воды может быть принята равной единице. Потенциал водородного электрода описывается уравнением

$$E_{H^+|H_2} = E_{H^+|H_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{\tilde{p}_{H_2}^{1/2}}, \quad (13)$$

где \tilde{p}_{H_2} - относительное парциальное давление водорода, т. е. отношение парциального давления газа к нормальному атмо-

сферному давлению. Учитывая, что $E_{H^+|H_2}^0 = 0$ и $\ln a_{H^+} = 2,303 \lg a_{H^+} = -2,303 pH$, получаем

$$E_{H^+|H_2} = -0,0592 pH - 0,0129 \ln \tilde{p}_{H_2} \text{ при } 298 \text{ К.} \quad (14)$$

Если $\tilde{p}_{H_2} = 1$, то потенциал электрода определяется величиной pH раствора

Окислительно-восстановительные электроды. Окислительно-восстановительный электрод состоит из инертного металла, погруженного в раствор, содержащий окисленную и восстановленную форму вещества. В потенциалоопределяющих реакциях не участвуют простые вещества – газы, металлы. Инертный металл электрода не участвует в электродных реакциях, а лишь является передатчиком электронов. Схематическая запись электрода



Различают простые и сложные окислительно-восстановительные электроды.

Простой окислительно-восстановительный электрод. В простой окислительно-восстановительной системе электродная реакция состоит в изменении заряда ионов

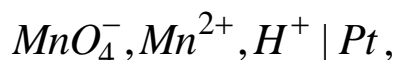


Электродный потенциал определяется уравнением

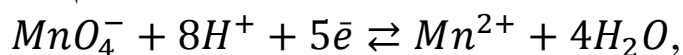
$$E_{O,R} = E_{O,R}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_O}{a_R}, \quad (19)$$

где a_O, a_R – активности окисленной и восстановленной формы вещества соответственно.

Сложный окислительно-восстановительный электрод. При протекании реакции в сложной окислительно-восстановительной системе происходит изменение состава системы, в электродной реакции участвуют ионы водорода и молекулы воды. Примером сложной окислительно-восстановительной системы может служить система из ионов MnO_4^- и Mn^{2+} . Схема этого электрода имеет вид



электродная реакция



уравнение для потенциала электрода

$$E_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}},$$

(активность воды равна единице).

Электродвижущая сила электрохимического элемента.

Электродвижущая сила электрохимического элемента (ЭДС), обозначается буквой E . ЭДС элемента складывается из нескольких скачков электрических потенциалов – гальвани – потенциалов ψ .

ЭДС электрохимического элемента, состоящего из двух металлов, погруженных в раствор электролита, равна сумме трех гальвани – потенциалов:

$$E = \psi_{M_1L} + \psi_{LM_2} + \psi_{M_2M_1}, \quad (20)$$

где ψ_{M_1L} – гальвани - потенциал на границе 1-й металл – раствор электролита; ψ_{LM_2} – гальвани - потенциал на границе раствор электролита – 2-й металл; $\psi_{M_2M_1}$ – гальвани – потенциал на границе 2-й металл – 1-й металл.

Если при работе электрохимического элемента металл M_1 переходит в раствор, а металл M_2 выделяется из раствора, то электрохимическая цепь записывается следующим образом:



и называется правильно разомкнутой, так как на концах цепи имеется один и тот же металл.

Можно доказать, что электродвижущая сила электрохимического элемента рассчитывается по уравнению

$$E = E_+ - E_-, \quad (21)$$

где E_+ , E_- – электродные потенциалы положительного и отрицательного полюсов электрохимического элемента.

Таким образом, ЭДС системы, являясь суммой трех гальвани – потенциалов, в то же время представляет разность двух условных электродных потенциалов.

Соответственно стандартная электродвижущая сила электрохимического элемента E^0 равна разности стандартных электродных потенциалов

$$E^0 = E_+^0 - E_-^0. \quad (22)$$

Термодинамика электрохимического элемента.

Для термодинамически обратимого электрохимического элемента, в котором протекает реакция (4), изменение энергии Гиббса ΔG равно максимальной полезной работе W'_{max} , которая равна электрической энергии, получаемой от элемента:

$$-\Delta G = W'_{max}; \quad W'_{max} = z F E; \quad -\Delta G = z F E, \quad (23)$$

где E – электродвижущая сила элемента; z – число электронов, участвующих в электродных реакциях (одинаковое для обоих электродов).

Использование уравнения изотермы химической реакции и уравнения (23) позволяет получить следующее выражение для ЭДС электрохимического элемента

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K_a - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\Pi a_{i\text{прод}}}{\Pi a_{i\text{исх}}}, \quad (24)$$

где $\Pi a_{i\text{прод}}$, $\Pi a_{i\text{исх}}$ – произведения активностей продуктов и исходных веществ реакции, протекающей в электрохимическом элементе; K_a – константа равновесия реакции, выраженная через активности компонентов реакции.

Если активности каждого компонента реакции равны 1, то ЭДС гальванического элемента называется стандартной (E^0)

$$E^0 = \frac{RT}{zF} \ln K_a. \quad (25)$$

С учетом уравнения (24) уравнение (25) принимает вид

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\Pi a_{i\text{прод}}}{\Pi a_{i\text{исх}}}. \quad (26)$$

Для написания ЭДС электрохимической цепи по уравнению (26) используют суммарную реакцию, протекающую в электрохимическом элементе. Сравнивают значения электродных потенциалов, но обычно с известным допущением используют значения стандартных потенциалов электродов. В справочнике [3] приводятся стандартные записи электродных реакций в виде реакций восстановления, где слева от знака равенства находится окисленная форма вещества, справа – восстановленная. Прямая реакция в справочнике соответствует реакции восстановления, обратная – реакции окисления.

На электроде с более отрицательным значением стандартного потенциала протекает реакция окисления, на электроде с более положительным значением стандартного потенциала – реакция восстановления. Затем эти две реакции нужно просуммировать с учетом того, что число электронов в обеих реакциях должно быть одинаковым.

Для ЭДС элемента Даниэля–Якоби получаем согласно уравнению (26) следующее выражение

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Zn}} a_{\text{Cu}^{2+}}} . \quad (27)$$

Если в уравнении реакции вещество находится в (чистом) твердом состоянии, то в выражение для ЭДС вместо активности этого вещества нужно подставить единицу. Если вещество является газом, то вместо активности этого вещества нужно подставить относительную парциальную фугитивность (летучесть) или, при не очень высоких давлениях, относительное парциальное давление. Аналогичные замены нужно делать и в уравнении Нернста (2) и (5).

Расчет активностей ионов проводят, используя термодинамическую теорию растворов сильных электролитов.

Так как активности отдельных ионов не определяются из опыта, то используют понятие средняя активность ионов электролита (средняя ионная активность электролита) как среднее геометрическое из активностей катиона и аниона

$$a_{\pm} = \left(a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} \right)^{\frac{1}{\nu}}, \quad (28)$$

где ν_+ , ν_- – число катионов и анионов, на которые диссоциирует электролит, ν – общее число ионов, получившееся при диссоциации электролита $\nu = \nu_+ + \nu_-$; a_+ , a_- – активности катиона и аниона. Например:

$$a_{\pm CuSO_4} = \left(a_{Cu^{2+}}^1 \cdot a_{SO_4^{2-}}^1 \right)^{1/2}, \quad (29)$$

допускаем, что $a_{Cu^{2+}} \approx a_{SO_4^{2-}}$, тогда средняя активность сульфата меди равна активности иона меди

$$a_{\pm CuSO_4} = a_{Cu^{+}}. \quad (30)$$

Таким образом, в уравнениях для расчета потенциалов и ЭДС вместо активности ионов можно подставлять средние активности электролитов.

Среднюю активность электролита рассчитывают по уравнению

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm}, \quad (31)$$

где γ_{\pm} – средний коэффициент активности; m_{\pm} – средняя моляльность.

Среднюю моляльность электролита определяют по уравнению

$$m_{\pm} = \nu_{\pm} m, \quad (32)$$

где m – моляльность электролита; ν_{\pm} – средний стехиометрический коэффициент.

Средний стехиометрический коэффициент рассчитывают по уравнению

$$\nu_{\pm} = \left(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-} \right)^{1/\nu}. \quad (33)$$

Для бинарных электролитов $\nu_{\pm} = 1$ и $m_{\pm} = m$.

Измерение ЭДС обратимых электрохимических цепей при различной температуре позволяет рассчитать температурный ко-

коэффициент электродвижущей силы $\frac{dE}{dT}$, а затем определить термодинамические характеристики реакций, протекающих в этих цепях.

Изменение энергии Гиббса рассчитывают по уравнению

$$\Delta G = -z F E, \quad (34)$$

изменение энтальпии

$$\Delta H = -z F \left(E - T \frac{dE}{dT} \right), \quad (35)$$

изменение энтропии

$$\Delta S = z F \frac{dE}{dT}, \quad (36)$$

константу равновесия химической реакции, протекающей в электрохимическом элементе:

$$\ln K_a = \frac{z F E^0}{RT}, \quad (37)$$

стандартное значение ЭДС

$$E^0 = E_+^0 - E_-^0.$$

Электрохимические цепи. Различают два вида электрохимических цепей – химические и концентрационные.

В **химических цепях** электроды отличаются друг от друга химическими свойствами, потенциалопределяющие реакции их различны. Например, элемент Даниэля-Якоби. Электрическая энергия возникает за счет энергии химической реакции, протекающей в цепи. Различают химические цепи с двумя (сложные) и одним (простые) электролитом. Электродвижущую силу химической цепи рассчитывают по уравнению (21) или (26).

Концентрационными цепями называются цепи, в которых оба электрода одинаковы по своей природе, но различаются активностью одного или нескольких участников электродной реакции. Источником электрической энергии является разность свободных энергий Гиббса, обусловленная различными активностями. Элемент работает как источник ЭДС до тех пор, пока активности в обоих электродах не выровняются, после чего электро-

движущая сила становится равной нулю. Концентрационные цепи могут быть без переноса и с переносом ионов. ЭДС концентрационного элемента определяют по уравнению

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1}, \quad (38)$$

где a_2, a_1 – активности растворов электролитов, $a_2 > a_1$. Или по уравнению

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\pm(2)}}{a_{\pm(1)}}. \quad (39)$$

Так как ЭДС больше нуля, то в числитель под логарифмом ставят большую активность, а в знаменатель – меньшую.

2. Описание оборудования

Электродвижущая сила электрохимического элемента измеряется с помощью вольтметров В7–28 и В7–27 А/1. Инструкции по эксплуатации вольтметров находятся на рабочем месте. Для работы необходимы стаканчики на 50 см³, медный, цинковый, платиновый и хлорсеребряный электроды, электролитические ключи и реактивы (указаны в каждой работе).

3. Определение электродвижущей силы гальванического элемента

В данной работе следует измерить ЭДС элемента Даниэля–Якоби на вольтметре В7–28, рассчитать теоретическое значение ЭДС и найти относительную ошибку определения.

3.1. Порядок работы

Для выполнения работы собирают элемент Даниэля–Якоби, который состоит из медной пластины, погруженной в раствор сульфата меди, и цинковой пластины, погруженной в раствор сульфата цинка. Соединение между отдельными электродами осуществляется посредством электролитических ключей (солевых мостиков), погруженных одними концами в растворы солей, а другими концами в раствор хлористого калия (рис. 7.1). Схема цепи:



Медную и цинковую пластинки очищают наждачной бумагой, промывают дистиллированной водой. В крайние стаканчики наливают растворы $ZnSO_4$, $CuSO_4$ с концентрацией $0,5 \text{ моль/дм}^3$ и в средний стаканчик – насыщенный раствор KCl . Опускают металлические пластинки в соответствующие растворы. Полуэлементы соединяют электролитическими ключами через насыщенный раствор хлорида калия. (Электролитический ключ представляет собой U-образную трубку, наполненную гелем агар-агара на насыщенном растворе хлористого калия.)

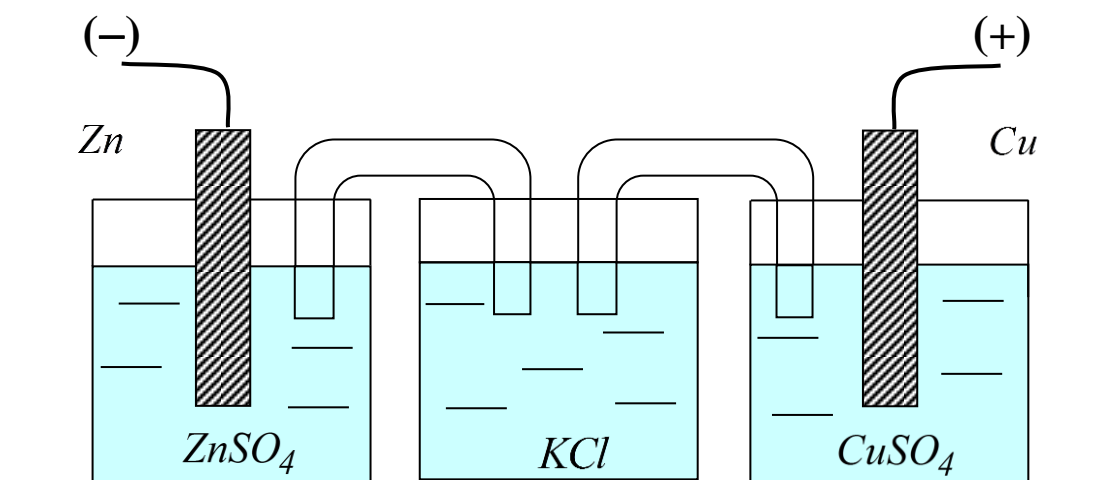


Рис. 7.1. Элемент Даниэля–Якоби

Присоединяют зажим Нх вольтметра к (+) полюсу электрохимического элемента, т. е. к медному электроду, а зажим Lху присоединяют к (-) полюсу элемента, т. е. к цинковому электроду. Ожидают, пока на индикаторном табло не установится постоянное значение ЭДС. Считывают значение ЭДС с индикаторного табло.

Затем растворы сульфата меди и сульфата цинка выливают, стаканчики ополаскивают дистиллированной водой и наливают растворы $ZnSO_4$, $CuSO_4$ с концентрацией $0,05 \text{ моль/дм}^3$, в среднем стаканчике – насыщенный раствор KCl . Ожидают, пока на индикаторном табло не установится постоянное значение ЭДС. Считывают значение ЭДС с индикаторного табло. Полученные значения ЭДС записывают в таблицу 1.

Таблица 1

Концентрации растворов c , моль/дм ³		Значения ЭДС		Относительная ошибка определения, %
$ZnSO_4$	$CuSO_4$	$E_{эксп}$, В	$E_{теор}$, В	
0,5	0,5			
0,05	0,05			

Последние растворы $ZnSO_4$ и $CuSO_4$ из стаканчиков не выливают, а используют для следующей работы.

3.2. Обработка результатов

Для теоретического расчета ЭДС элемента Даниэля-Якоби вначале рассчитывают активности ионов меди и цинка по формулам (30)–(33). Допускают, что моляльности m растворов примерно равны молярным концентрациям c , чтобы можно было использовать средние коэффициенты активностей из справочника физико-химических величин [3].

Концентрация реактивов на банках указана в размерности моль-экв/дм³, ее нужно перевести в молярную концентрацию в размерности моль/дм³.

Вначале по уравнению (33) рассчитывают средний стехиометрический коэффициент активности электролита. Затем по уравнению (32) определяют среднюю моляльность электролита.

В справочнике [3] на стр. 130 находят средние коэффициенты активностей растворов электролитов данной концентрации и по уравнению (31) рассчитывают среднюю активность ионов металла. Среднюю активность электролита a_{\pm} приравнивают активности ионов металла $a_{M^{z+}}$ (30).

Затем рассчитывают ЭДС элемента Даниэля-Якоби по уравнению (27) с учетом, что $a_{Cu} = 1$, $a_{Zn} = 1$.

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}.$$

Стандартную ЭДС рассчитывают по уравнению (22)

$$E^0 = E^0_{Cu^{2+}/Cu} - E^0_{Zn^{2+}/Zn}.$$

Рассчитывают относительную ошибку определения ЭДС. Результаты записывают в таблицу 1.

4. Определение электродных потенциалов

В данной работе следует измерить ЭДС указанных ниже электрохимических элементов на вольтметре В7–28. По значениям электродвижущей силы рассчитать экспериментальные значения электродных потенциалов $E_{эксп.}$. По уравнению Нернста (2) рассчитать теоретические значения электродных потенциалов $E_{теор.}$, найти относительную ошибку определения.

4.1. Порядок работы

Для определения электродных потенциалов медного и цинкового электродов собирают два электрохимических элемента (рис. 7.2). Первый элемент состоит из цинкового электрода и электрода сравнения (хлорсеребряного). Второй элемент состоит из медного электрода и электрода сравнения (хлорсеребряного).

Схемы электрохимических цепей:



Цинковую и медную пластинки зачищают наждачной бумагой, промывают дистиллированной водой. Цинковую пластину и хлорсеребряный электрод погружают в раствор соли цинка с концентрацией 0,05 моль/дм³.

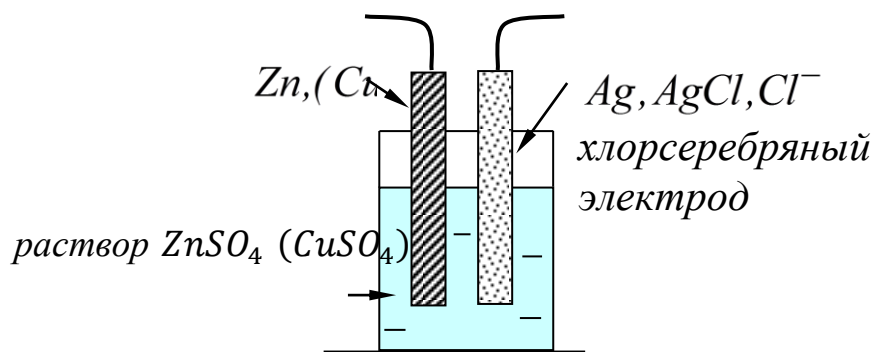


Рис. 7.2. Электрохимический элемент для определения электродного потенциала

Присоединяют зажим Нх вольтметра к (+) полюсу электрохимического элемента, т. е. к хлорсеребряному электроду, а зажим Лху присоединяют к (-) полюсу элемента, т. е. к цинковому электроду. Ожидают, пока на индикаторном табло не установится постоянное значение ЭДС. Считывают значение ЭДС с индикаторного табло.

Затем медную пластинку и хлорсеребряный электрод (предварительно ополоснув его дистиллированной водой) погружают в раствор соли меди с концентрацией $0,05 \text{ моль/дм}^3$. Присоединяют зажим Нх вольтметра к (+) полюсу электрохимического элемента, т. е. к медному электроду, а зажим Лху присоединяют к (-) полюсу элемента, т. е. к хлорсеребряному электроду. Ожидают, пока на индикаторном табло не установится постоянное значение ЭДС. Считывают значение ЭДС с индикаторного табло. Полученные результаты записывают в таблицу 2.

Таблица 2

Электрод	Измеренная ЭДС E, B	Электродные потен- циалы		Относительная ошибка опре- деления, %
		$E_{экс}, B$	$E_{теор}, B$	
Zn^{2+}/Zn				
Cu^{2+}/Cu				

4.2. Обработка результатов

Экспериментальные значения электродных потенциалов рассчитывают по уравнениям

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E_{Cl^{-}/AgCl,Ag}^0 - E;$$

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = E_{Cl^{-}/AgCl,Ag}^0 + E,$$

где $E_{Cl^{-}/AgCl,Ag}^0$ – стандартный потенциал хлорсеребряного электрода; E – измеренная электродвижущая сила, В.

Затем рассчитывают теоретические значения электродных потенциалов по уравнению Нернста (2), предварительно рассчитав активности ионов цинка и меди по уравнениям (30)–(33). Расчеты активности ионов проводятся так же как в п. 3., п.3.2.

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{2+}};$$

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{2+}}.$$

По полученным результатам рассчитывают относительную ошибку определения.

5. Требования к отчёту

Отчет должен содержать: цель работы, схемы элементов и расчетные формулы, экспериментальные результаты и расчеты, выводы.

6. Контрольные вопросы

1. Электрохимические элементы. Электродвижущая сила.
2. Термодинамика электрохимического элемента.
3. Электродные потенциалы. Уравнение Нернста.
4. Типы электродов.
5. Химические и концентрационные цепи.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 8

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.

ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ С ЭВТЕКТИКОЙ

1. Цель и содержание работы

Изучить термический метод анализа и построить диаграмму плавкости с эвтектикой. Для построения диаграммы плавкости

бинарной системы использовать кривые охлаждения нескольких смесей заданного состава.

2. Теоретические положения

2.1. Фазовое равновесие. Основные понятия и определения. Условия фазового равновесия.

Система, состоящая из нескольких фаз, называется *гетерогенной*. *Фазой* называется часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела и характеризующаяся одинаковыми химическими и физическими свойствами во всех своих точках. Жидкие и твердые фазы называются *конденсированными*. Равновесие в системе, состоящей из нескольких фаз, называется *гетерогенным*. Вещество, которое может быть выделено из системы и существовать вне ее самостоятельно, называется *компонентом*. Наименьшее число компонентов, которое необходимо для выражения состава любой фазы, называется *числом независимых компонентов* данной системы.

Любая термодинамическая система обладает определенными свойствами. Термодинамические свойства, наименьшее число которых необходимо для описания состояния данной системы, называются *параметрами состояния*. В качестве параметров состояния выбирают такие термодинамические свойства, которые могут быть легко измерены: температура, давление, концентрация. Концентрация обычно выражается в массовых или молярных процентах или долях.

Число термодинамических степеней свободы или *вариантность системы* показывает, сколько параметров состояния можно изменять произвольно в известных пределах, чтобы число и природа фаз оставались неизменными.

Основным законом фазового равновесия является *правило фаз Гиббса* (или *закон равновесия фаз*). Число степеней свободы (C) равновесной термодинамической системы, на которую влияют только температура и давление, равно числу независимых компонентов (K) минус число фаз (Φ) плюс два

$$C = K - \Phi + 2 . \quad (1)$$

В некоторых системах изменение давления или температуры не влияют на равновесие, например, небольшое изменение давления не влияет на равновесие в конденсированных системах. При этом число степеней свободы уменьшается на единицу и уравнение (1) приобретает вид

$$C = K - \Phi + 1. \quad (2)$$

Классификация систем с точки зрения правила фаз:

- по числу компонентов различают системы: однокомпонентные; двухкомпонентные; трехкомпонентные и т.д.
- по числу фаз различают системы: однофазные (гомогенные); двухфазные; трехфазные и т. д.
- по числу степеней свободы различают системы: безвариантные ($C = 0$) или инвариантные; одновариантные ($C = 1$) или моновариантные; двухвариантные ($C = 2$) или бивариантные и т. д.

2.2. Термический анализ.

Физико-химический анализ основан на изучении зависимости между физическими свойствами равновесной системы и факторами, определяющими ее равновесие.

Одним из наиболее распространенных видов физико-химического анализа является термический анализ, в котором экспериментально определяется температура, при которой в равновесной системе изменяется число фаз.

Диаграммы состояния двойных систем с твердыми фазами получают при постоянном (атмосферном) давлении методом термического анализа, их называют **диаграммами плавкости (диаграммами состояния)**. Диаграммы плавкости применяют для изучения равновесия кристаллы – жидкость. Эти диаграммы выражают зависимость температур плавления смесей от их состава.

Для построения диаграммы плавкости снимают кривые охлаждения, как для чистых веществ, так и для смесей различного состава. Расплавленную смесь охлаждают, измеряя через равные промежутки времени температуру. Далее в координатах вре-

мя – температура строят кривую охлаждения. Процессы, сопровождающиеся выделением теплоты (кристаллизация, химические реакции, полиморфные превращения и т. д.), отражаются на кривой охлаждения горизонтальными участками с постоянной температурой или участками с замедленной скоростью охлаждения. Некоторые типы кривых охлаждения приведены на рис. 8.1.

На кривой охлаждения чистого вещества *а* до точки первого перегиба протекает процесс охлаждения расплава чистого вещества. На этом отрезке $C = 1 - 1 + 1 = 1$, так как состав зафиксирован (чистое вещество) изменяется температура. После появления первых кристаллов чистого вещества $C = 1 - 2 + 1 = 0$, температура становится постоянной, так как при кристаллизации выделяется тепло. После окончания кристаллизации остается одна твердая фаза и $C = 1 - 1 + 1 = 1$, поэтому температура вновь начинает понижаться.

Кривая *б* характерна для смеси веществ, растворимых в жидком и нерастворимых в твердом состоянии. До точки первого перегиба протекает процесс охлаждения расплава и $C = 2 - 1 + 1 = 2$. В точке первого перегиба начинается кристаллизация того компонента, которого в смеси больше, чем в эвтектической смеси. При этом $C = 2 - 2 + 1 = 1$ и выделяющееся тепло уменьшает скорость охлаждения.

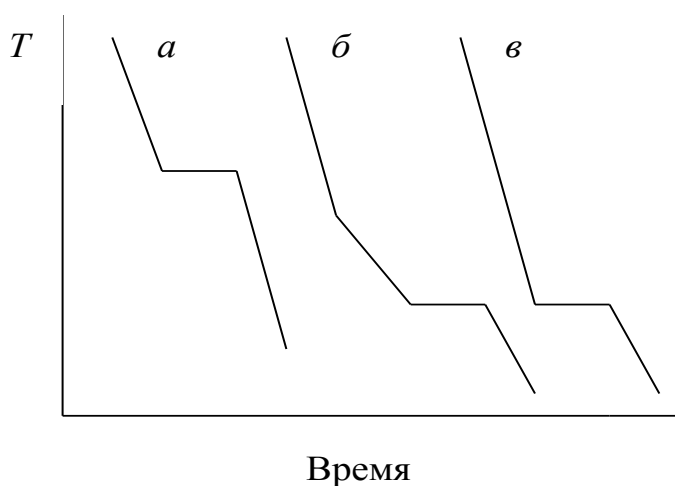


Рис.8.1. Типы кривых охлаждения:
а – чистое вещество; *б* – смесь двух
 неизоморфных веществ; *в* –
 эвтектическая смесь веществ

После достижения точки второго излома начинается одновременная кристаллизация обоих веществ из расплава. Так как вещества нерастворимы в твердом состоянии, то при кристаллизации они образуют две твердые фазы. В точке второго излома $C = 2 - 3 + 1 = 0$, то на кривой появляется горизонтальный участок. После окончания кристаллизации в системе остается две твердые фазы и $C = 2 - 2 + 1 = 1$, поэтому температура начинает снова понижаться.

Кривая *в* является типичной для охлаждения **эвтектической смеси** (эвтектическая смесь самая легкоплавкая). До точки первого излома происходит охлаждение расплава, затем начинается одновременная кристаллизация двух веществ, образующих две твердые фазы. Пока не исчезнет расплав температура смеси не понижается потому, что $C = 2 - 3 + 1 = 0$. После исчезновения расплава происходит охлаждение двух твердых фаз веществ.

Для построения диаграммы плавкости на координатную сетку температура – состав наносят все температурные остановки и точки излома на кривых охлаждения, а потом соединяют полученные точки.

2.3. Диаграмма плавкости с эвтектикой.

Если компоненты заметно отличаются структурой кристаллов, то они относятся к классу **неизоморфных веществ**, нерастворимых в твердом состоянии. При затвердевании расплава кристаллизуется один компонент, в то время как другой остается в расплаве. Поэтому неизоморфные смеси в твердом состоянии неоднородны и состоят их двух твердых фаз. Компоненты этой смеси не образуют между собой химическое соединение. Диаграмма состояния рассматривается для расплава, все сказанное о ней справедливо и для раствора.

Температуры плавления чистых компонентов *A* и *B* отмечены точками T_A и T_B (рис. 8.2).

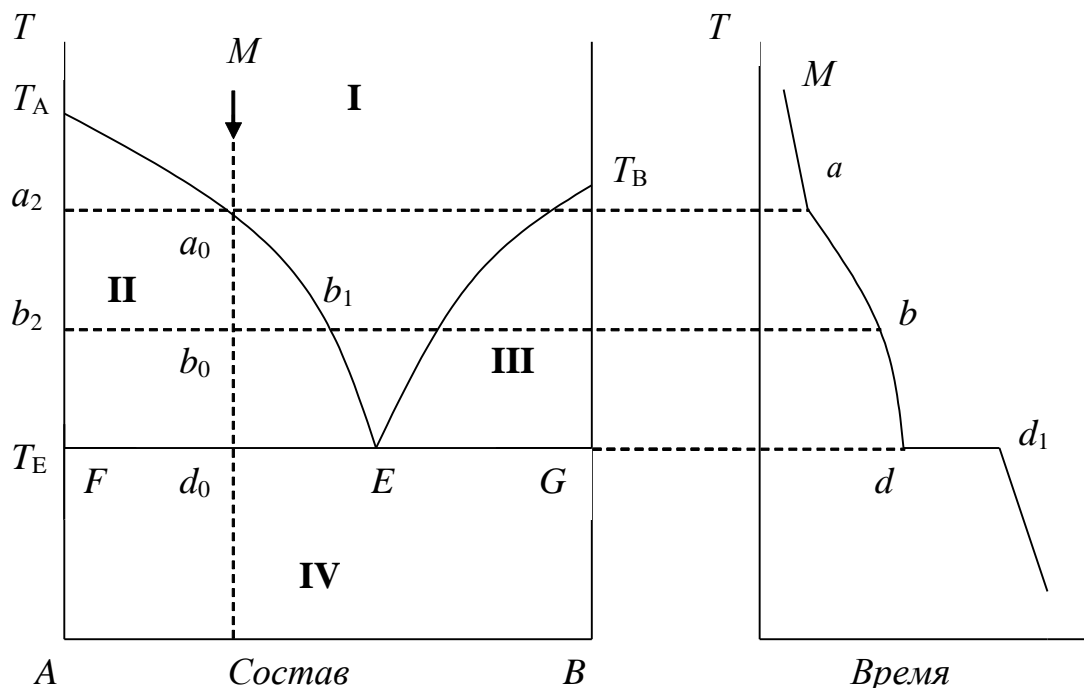


Рис. 8.2. Диаграмма плавкости системы с эвтектикой

Кривая $T_A E$ указывает состав расплава, который при соответствующей температуре находится в равновесии с кристаллами вещества A , каждая точка на этой кривой отражает растворимость вещества A в расплаве при данной температуре. Кривая $T_B E$ указывает состав расплава, который при соответствующей температуре находится в равновесии с кристаллами вещества B , каждая точка на данной кривой отражает растворимость вещества B в расплаве. Кривые $T_A E$ и $T_B E$ называются *линиями ликвидуса*.

Точка E пересечения линий ликвидуса показывает температуру и состав расплава, который одновременно находится в равновесии с кристаллами вещества A и вещества B . Точка E называется *эвтектической точкой*. Расплав, соответствующий точке E , называется *эвтектическим расплавом*, а температура называется *эвтектической температурой*. Смесь кристаллов веществ A и B , которая одновременно выпадает при эвтектической

температуре, называется **твердой эвтектикой**. Твердая эвтектика состоит из двух твердых фаз (кристаллов A и B).

Каждая точка на прямой FG показывает состав системы, состоящей из расплава (точка E), и двух твердых фаз: кристаллов A и B . Линия FG называется **эвтектической прямой** или **линией солидуса**. Ниже этой прямой жидкая фаза отсутствует.

Линиями ликвидуса и солидуса диаграмма делится на четыре участка. Площадь выше линии ликвидуса (I) – соответствует одной фазе (расплав). Площадь (II) – расплав + кристаллы A ; площадь (III) – расплав + кристаллы B ; площадь (IV) – смесь кристаллов A и B .

Рассмотрим процесс охлаждения расплава, заданного фигуративной точкой M на диаграмме. **Фигуративной точкой** называется любая точка на диаграмме, характеризующая температуру и состав системы в целом. В точке M имеем расплав с двумя степенями свободы. При понижении температуры до точки a_0 начинается выпадение первых кристаллов вещества A из расплава. Так как вариантность системы $C=1$, можем менять произвольно только температуру, а состав расплава при каждой температуре определяется кривой $T_A E$. На кривой охлаждения в точке a наблюдается излом.

При дальнейшем охлаждении системы продолжается выпадение кристаллов из расплава. Для определения состава расплава в точке b_0 проводим через эту точку горизонтальную линию, которая называется **коннодой (нодой)**. По точке b_2 определяем состав твердой фазы (кристаллы A), а по точке b_1 – состав расплава при данной температуре. Кривая охлаждения на участке ad более пологая, чем на участке Ma . Это объясняется выделением теплоты при кристаллизации вещества A . При дальнейшем охлаждении система достигает фигуративной точки d_0 . При этом состав расплава в точке E становится эвтектическим и начинается выпадение твердой эвтектики, т. е. смеси кристаллов A и B . В точке d_0 (после выпадения первых кристаллов B) находятся в равновесии три фазы: одна жидкая и две твердых. Поэтому число степеней свободы равно $C=0$, т.е. система безвариантная. На

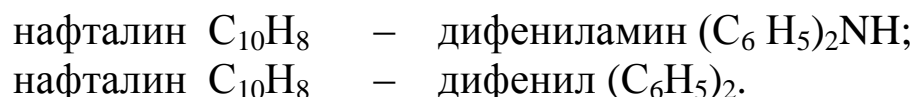
кривой охлаждения выпадение твердой эвтектики представлено прямой dd_1 . Твердая эвтектика имеет мелкокристаллическое строение. Ранее выпавшие кристаллы A были сравнительно крупных размеров. Процесс кристаллизации в фигуративной точке d_0 при температуре T_E заканчивается полным застыванием жидкого расплава, поэтому $C = 1$ и температура может меняться произвольно (состав системы постоянный). Ниже точки d_0 продолжается охлаждение двух твердых фаз.

Линия, показывающая изменение состава жидкой фазы от начала процесса охлаждения расплава до ее исчезновения, называется *путем кристаллизации*, она изображается кривой Ma_0b_1E .

3. Описание оборудования

Данная лабораторная работа выполняется с использованием 6 пронумерованных пробирок, в которые помещены вещества в различных соотношениях. Количества взятых веществ в граммах в каждой пробирке приведены в таблице на рабочем месте. Пробирки закрыты пробками, в которые вставлены термометры. Термометры погружены в твердую смесь. Для нагревания используется водяная баня.

В работе могут быть использованы системы из двух веществ:



4. Порядок работы

Нагреть водяную баню (стакан с водой на электрической плитке) и опустить туда пробирку со смесью, в которую вставлен термометр. Пробирка не должна касаться дна стакана и вода не должна попадать в пробирку. Когда содержимое пробирки полностью расплавится, ее перенести в стаканчик (воздушное охлаждение), и установить так, чтобы пробирка не касалась стенок стаканчика (наклонно). Включить секундомер и через каждые 30 секунд записывать показания термометра в таблицу 1.

Измерения прекратить, когда все содержимое пробирки закристаллизуется. Аналогичные операции проделать с остальными пятью пробирками.

Таблица 1

Время от начала опыта, мин.	Температура охлаждения 6 смесей, °С					
	1	2	3	4	5	6
0,5						
1,0						
1,5 и т.д.						

5. Обработка результатов

Определить состав каждой пробирки в массовых % по веществу B :

$$g_B(\%) = \frac{m_B}{m_A + m_B}, \quad (3)$$

где m_i – масса i -го компонента указана в таблице на рабочем месте.

омера пробирок	1	2	3	4	5	6
$g_B(\%)$						
Температура начала кристаллизации, °С						

Результаты занести в таблицу 2. Температуры плавления чистых веществ помещены в таблице на рабочем месте.

По результатам опыта (табл.1) построить 6 кривых охлаждения в координатах «температура – время». Время откладывать по оси абсцисс, а температуру по оси ординат. На каждой кривой охлаждения найти **точку перегиба** (температуру начала кристаллизации), занести в таблицу 2. По полученным данным (табл.2.) построить диаграмму плавкости с эвтектикой, как это

описано в п. 2.1. По оси абсцисс отложить состав системы в массовых процентах вещества B , а по оси ординат температуру. Нанести на диаграмму плавкости значения температуры начала кристаллизации, соответствующие определенным составам пробирок. Через полученные точки провести линии ликвидуса. Эвтектическая точка E получается за счет пересечения линий ликвидуса, она может совпасть с одной из экспериментальных точек. Описать полученную диаграмму.

6. Требования к отчету

Отчет должен содержать: цель работы, экспериментальные данные, кривые охлаждения, диаграмму плавкости.

7. Контрольные вопросы

1. Основные понятия и определения в фазовом равновесии.
2. Правило фаз Гиббса.
3. Кривые охлаждения
4. Диаграмма плавкости с эвтектикой.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основная литература

1. Васюкова, А. Н. Типовые расчеты по физической и коллоидной химии / А. Н. Васюкова, О. П. Задачаина, Н. В. Насонова. – Санкт-Петербург : Лань, 2021. – 144 с. – URL : <https://e.lanbook.com/book/168647> (дата обращения: 01.04.2022). – Текст : электронный.
2. Гельфман, М. И. Коллоидная химия : учебник для технологических вузов. – Санкт-Петербург : Лань, 2016. – 336 с. – Текст : непосредственный.
3. «Краткий справочник физико-химических величин» под редакцией К. П. Мищенко и А. А. Равделя, Л. : Химия, 1974 г. – 200 стр.
4. Поверхностные явления и свойства дисперсных систем. – Казань : Казанский научно-исследовательский технологический университет (КНИТУ), 2018. – 137 с. – URL : http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=561185 (дата обращения: 02.10.2022). – Текст : электронный.
5. Корьяков, О. П. Сборник задач и упражнений для самостоятельной работы по химии: раздел «Физическая и коллоидная химия» / О. П. Корьяков, А. В. Кандаурова, М. М. Клейнер. – Санкт-Петербург : Санкт-Петербургский государственный аграрный университет (СПбГАУ), 2020. – 50 с. – URL : http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=613539 (дата обращения: 02.10.2022). – Текст : электронный.
6. Бондарева, Л. П. Физическая и коллоидная химия / Л. П. Бондарева, Т. В. Мастюкова. – Воронеж : Воронежский государственный университет инженерных технологий, 2019. – 289 с. – URL: http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=601382 (дата обращения: 02.10.2022). – Текст : электронный.

Дополнительная литература

1. Основы термохимии. I закон термодинамики. – Казань : Казанский научно-исследовательский технологический университет (КНИТУ), 2014. – 42 с. – URL: http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=428774 (дата обращения: 02.10.2022). – Текст : электронный.

2. Кругляков, П. М. Физическая и коллоидная химия. Практикум / П. М. Кругляков, А. В. Нуштаева, Н. Г. Вилкова. – Санкт-Петербург : Лань, 2021. – 208 с. – URL : <https://e.lanbook.com/book/168496> (дата обращения: 01.04.2022). – Текст : электронный.
3. Краткий справочник физико-химических величин. / Под редакцией Равдель, А. А., Понаморёва, А. М. – Санкт-Петербург : «Иван Фёдоров», 2003. – 242 с.
4. Адсорбция ионогенных полимеров из растворов. – Казань : Казанский научно-исследовательский технологический университет (КНИТУ), 2014. – 252 с. – URL : http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=427722 (дата обращения: 02.10.2022). – Текст : электронный.
5. Концентрированные дисперсные системы. – Казань : Казанский научно-исследовательский технологический университет (КНИТУ), 2017. – 92 с. – URL : http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=560553 (дата обращения: 02.10.2022). – Текст : электронный.
6. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии: Поверхностные явления и дисперсные системы : учебник для вузов. – Москва : Альянс, 2004. – 464 с. – Текст : непосредственный.
7. Расчеты и задачи по коллоидной химии : учеб. пособие для химико-технологических специальностей вузов. – Москва : Высшая школа, 1989. – 287 с. – Текст : непосредственный.
8. Фазовые равновесия в многокомпонентных системах. – Казань : Казанский научно-исследовательский технологический университет (КНИТУ), 2014. – 168 с. – URL : http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=427846 (дата обращения: 02.10.2022). – Текст : электронный.

Составитель
Лариса Григорьевна Сивакова

ОСНОВЫ КОЛЛОИДНОЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Методические указания к лабораторным работам
для обучающихся направления подготовки
20.03.01 Техносферная безопасность
для всех форм обучения

Подписано в печать 03.04.2023. Формат 60×84/16.
Бумага офсетная. Отпечатано на ризографе. Уч.-изд. л. 4,9
Тираж 100 экз. Заказ...

Кузбасский государственный технический университет
имени Т. Ф. Горбачева. 650000, Кемерово, ул. Весенняя, 28.
Издательский центр Кузбасского государственного технического
университета имени Т. Ф. Горбачева. 650000, Кемерово, ул. Д. Бедного, 4А.