

Документ подписан простой электронной подписью

Информация о владельце:

ФИО: Романчук Иван Сергеевич

Должность: Ректор

Дата подписания: 29.04.2025 13:24:38

Уникальный программный ключ:

6319edc2b582ffdaa4417f91d5779768d8957ac3455cd074d81181530452479

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ

ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИНСТИТУТ ХИМИИ

КАФЕДРА НЕОРГАНИЧЕСКОЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В.И. БАКАНОВ, Н.В. НЕСТЕРОВА

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебно-методический комплекс.

Методические указания к лабораторному практикуму

«Электрохимия. Химическая кинетика»

для студентов 3 курса направления 04.03.01 «Химия»

Часть 2

Тюмень

Издательство

Тюменского государственного университета

2017

РАЗДЕЛ I

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

План коллоквиума

1. Равновесные свойства растворов электролитов. Сильные и слабые электролиты. Свойства растворов слабых электролитов.
2. Равновесия в растворах электролитов. Константа диссоциации. Закон разведения Оствальда.
3. Влияние температуры на константу диссоциации слабого электролита.
4. Термодинамические свойства растворов сильных электролитов. Общая и средняя активности электролита. Коэффициент активности. Ионная сила раствора.
5. Основные положения теории Дебая - Гюккеля. Приближения теории Дебая - Гюккеля.
6. Неравновесные свойства растворов электролитов. Удельная электропроводность раствора электролитов. Зависимость удельной электропроводности от концентрации.
7. Молярная (эквивалентная) электропроводность растворов электролитов. Зависимость λ от концентрации и температуры.
8. Абсолютная скорость движения ионов. Подвижность ионов. Закон Кольрауша.
9. Уравнение Онзагера.
10. Эффекты Вина и Дебая - Фалькенгагена.
11. Метод электропроводности.
12. Измерение электропроводности электролитов. Ячейки для измерения электропроводности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Дамаскин, О. А. Петрий Электрохимия. М.: Высшая школа, 1987. - гл. I, III, IV.
2. Физическая химия. Т. 2. Под ред. К.С. Краснова. М.: Высшая школа, 2001. - гл. 17 - 18.
3. А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко Физическая химия. М.: Высшая школа, 2001. - гл. VII.
4. Конспект лекций.

Работа №1

ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Измерение электропроводности растворов электролитов производят при помощи кондуктометра или моста Р 38, питаемого переменным током высокой частоты (2-3 кГц) от звукового генератора. Для измерения электропроводности растворов электролитов используют специальные сосуды (ячейки) с впаянными платиновыми электродами. Точность измерения электропроводности зависит от состояния поверхности электродов. Поверхность электродов платинируют, что значительно увеличивает их рабочую поверхность.

Если расстояние между электродами равно l , S - площадь их поверхности и f - фактор, зависящий от геометрических особенностей сосуда, то удельная электропроводность раствора может быть рассчитана по формуле

$$R = \frac{1}{\chi} f \frac{l}{S}, \quad (1.1)$$

где R - измеренная величина сопротивления раствора, Ом;

χ - удельная электропроводность $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$.

Из формулы (1.1) следует

$$\chi = \frac{K}{R}, \quad (1.2)$$

где $K = f \frac{l}{S}$ - коэффициент пропорциональности, называемый константой (постоянной) сосуда; $\frac{1}{R} = L$ - электропроводность раствора.

Видно, что величина χ может быть рассчитана в том случае, если известна постоянная сосуда K ; величина L измеряется с помощью кондуктометра. Для определения константы сосуда применяют 0,1 М; 0,02 М и 0,01 М растворы KCl. Согласно (1.2)

$$K = \chi_{KCl} R_{KCl}, \quad (1.3)$$

где R_{KCl} - сопротивление стандартных растворов KCl,

χ_{KCl} - удельная электропроводность растворов KCl при данной температуре. Значения χ_{KCl} известны (см. приложение табл. 2 в практикуме [1]).

При малых концентрациях электролитов необходимо учитывать электропроводность воды. Удельная электропроводность дистиллированной воды обычно равна $n \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Поэтому для точного определения необходимо ввести поправку на электропроводность воды:

$$\chi = \chi_{изм.} - \chi_{H_2O}, \quad (1.4)$$

где $\chi_{изм.}$ - измеренная электропроводность разбавленного раствора электролита.

Последовательность выполнения работы

Присоединить электроды ячейки к кондуктометру. Термостатированную ячейку перед измерениями залить

дистиллированной водой, используемой в работе, и выдержать в течение 10 - 15 мин при температуре опыта. Измерить сопротивление воды. Затем заполнить раствором KCl заданной концентрации и измерить его электропроводность. Рассчитать постоянную сосуда K по формуле (1.3). Провести измерения электропроводности растворов KCl различных концентраций. Рассчитать K_{cp} . Полученные экспериментальные данные записать в таблицу 1.1.

Таблица 1.1.

Результаты измерения χ_{KCl} и расчета $K = K_{cp} \cdot T = K$

Концентрация растворов KCl, М	$\chi_{изм.}, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$			$\chi_{KCl},$ $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$K_{изм.},$ см^{-1}
	χ_1	χ_2	χ_3		
0,01					
0,02					
0,10					

$K_{cp} =$

После этого тщательно промыть ячейку и электроды дистиллированной водой, повторно измерить электропроводность воды. Если величина χ_{H_2O} не отличается от первоначально измеренной, то можно проводить дальнейшие измерения.

Для измерений электропроводности растворов заданного электролита в термостатированную ячейку налить 100 см³ исследуемого раствора. Погрузить электроды и выдержать раствор при заданной температуре опыта в течение 10 – 15 минут. Каждое измерение электропроводности проводить трижды, среднее значение χ_{cp} принять равным χ . Провести измерения электропроводности 6 - 8 растворов различных концентраций. Последующие разбавления проводить пипеткой на 50 см³, отбирать 50 см³ раствора и добавлять 50 см³

дистиллированной воды. Дистиллированную воду добавлять другой пипеткой. Результаты измерений записать в таблицу 1.2.

Таблица 1.2.

Результаты измерений электропроводности растворов различных концентраций $T =$ К, $K =$ см⁻¹, $\lambda_{\infty} =$ Ом⁻¹·см²

№ п/п	С _{электролита} , М	$\chi_{изм.}$, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹			χ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	λ Ом ⁻¹ ·см ²
		χ_1	χ_2	χ_3		
1						
8						

Задания к лабораторной работе

1. Рассчитать удельную и эквивалентную электропроводность исследуемого электролита различных концентраций.
2. Построить графики зависимости удельной и эквивалентной электропроводности от концентрации. Для сильного электролита построить график зависимости λ от $\sqrt{C}$, определить λ_{∞} и сравнить ее с табличной величиной.
3. Графически определить для сильного электролита угловой коэффициент прямой для зависимости λ от $\sqrt{C}$ и сравнить ее с теоретически рассчитанным по уравнению Онзагера.
4. Рассчитать коэффициент электропроводности.
5. Оценить вклад релаксационного и электрофоретического эффектов в общий эффект торможения согласно уравнению Онзагера.
6. Рассчитать λ_{∞} для слабого электролита, воспользовавшись законом Кольрауша. Например, для уксусной кислоты

$$\lambda_{HAc}^{\infty} = \lambda_{H^+}^{\infty} + \lambda_{Ac^-}^{\infty} = \lambda_{HCl}^{\infty} + \lambda_{NaAc}^{\infty} - \lambda_{NaCl}^{\infty}. \quad (1.5)$$

Значения, λ_{HCl}^{∞} , λ_{NaAc}^{∞} и λ_{NaCl}^{∞} определяются методом экстраполяции по методике, изложенной в работе.

7. Оценить погрешности измерений и точность полученных расчетных данных.
8. Изучить влияние температуры на электропроводность растворов сильных электролитов. Построить графики зависимости $\ln \lambda$ от $1/T$, рассчитать энергию активации электропроводности E_{λ}^* .

Работа № 2

ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРА СЛАБОГО ЭЛЕКТРОЛИТА И РАСЧЕТ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ

Измерение электропроводности растворов слабых электролитов дает возможность определить константу диссоциации, связанную со степенью диссоциации уравнением

$$K_D = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}, \quad (1.6)$$

где α – степень диссоциации. Уравнение (1.6) справедливо для бинарных электролитов и выражает закон разведения Оствальда, проверка которого может быть выполнена для уксусной, бензойной, муравьиной, хлоруксусной кислот и других слабых электролитов. Если принять, что в изучаемом интервале концентраций, константа диссоциации постоянна, то справедливость уравнения (1.6) можно проверить графически. Подстановка $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$ в уравнение (1.6) дает

$$K_D = \frac{\lambda^2 C}{\lambda_{\infty}(\lambda_{\infty} - \lambda)}. \quad (1.7)$$

После некоторых преобразований получим

$$K_D \lambda_\infty^2 \frac{1}{\lambda} = K_D \lambda_\infty + \lambda C, \quad (1.8)$$

т.е. между $1/\lambda$ и λC существует прямолинейная зависимость, если K_D не зависит от разбавления раствора. Из графика зависимости $1/\lambda$ и λC нетрудно рассчитать K_D и λ_∞ .

Зависимость константы диссоциации от температуры описывается уравнением изобары Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_D}{dT} = \frac{\Delta H_D}{RT^2}. \quad (1.9)$$

Интегральная форма уравнения (1.9) имеет вид

$$\ln K_D = \text{const} - \frac{\Delta H_D}{R} \frac{1}{T}, \quad (1.10)$$

где ΔH_D - теплота диссоциации.

Видно, что зависимость выражается прямой с тангенсом угла наклона, равным $\frac{\Delta H_D}{R}$.

Для слабых электролитов, степень диссоциации которых незначительна ($\alpha \ll 1$), уравнение (1.7) может быть преобразовано:

$$K_D = \frac{\lambda^2}{\lambda_\infty^2} C. \quad (1.11)$$

После логарифмирования (1.11) получим:

$$\ln \lambda = \ln \lambda_\infty \sqrt{K_D} - \frac{1}{2} \ln C. \quad (1.12)$$

Согласно уравнению (1.12) для слабых электролитов между $\ln \lambda$ и $\ln C$ существует линейная зависимость, при этом угловой коэффициент прямой должен быть равен 1/2.

Последовательность выполнения работы

В сосуд для измерения электропроводности наливают 100 см³ 0,1 М раствора слабой кислоты (по заданию преподавателя). Проводят

измерение электропроводности 6 - 8 растворов различной концентрации, как это было описано в работе 1. Каждый раз раствор кислоты последовательно разбавляют в 2 раза. Результаты измерений и расчетов приводятся в таблице 1.3.

Таблица 1.3.

Результаты измерений электропроводности растворов слабой кислоты и расчета константы диссоциации

$$K = \text{см}^{-1}, T = \text{К}, \lambda_{\infty} = \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$$

№ п/п	С _{кислоты} , М	$\chi_{изм.}, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$			$\chi,$ $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	λ $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$	α	K_D
		χ_1	χ_2	χ_3				
1								
8								

Измерения электропроводности растворов слабых кислот обычно проводят при различных температурах в термостатированной ячейке.

Задания к лабораторной работе

1. Построить график зависимости $1/\lambda$ от λC и $\ln \lambda$ от $\ln C$. Выделить прямолинейные участки.
2. Воспользовавшись методом наименьших квадратов, обработать экспериментальные данные на ПК. Из коэффициента наклона прямой $1/\lambda$ от λC , рассчитать K_D и сравнить с K_D , рассчитанной аналитически по уравнению (1.7).
3. Построить график зависимости степени диссоциации от концентрации или разведения.
4. Изучить зависимости константы диссоциации слабого электролита от температуры. Построить график зависимости $\ln K_D$ от $1/T$.
5. Методом наименьших квадратов обработать зависимость $\ln K_D$ от

$1/T$ на ПК. Из угла наклона прямой рассчитать ΔH_D .

6. Проверить закон разведения Оствальда для слабых электролитов, для чего построить график зависимости $\ln \lambda$ от $\ln C$.
7. Оценить погрешность измерения и точность полученных расчетных данных.

Работа № 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ И ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ТРУДНОРАСТВОРИМОЙ СОЛИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

По величине удельной электропроводности насыщенного раствора труднорастворимой соли можно найти ее концентрацию, а, следовательно, вычислить растворимость и произведение растворимости. Поскольку в насыщенном растворе труднорастворимой соли концентрация очень мала, его эквивалентная электропроводность практически совпадает с эквивалентной электропроводностью при бесконечном разведении λ_∞ . Из выражения для эквивалентной электропроводности имеем

$$C_H = \frac{1000\chi}{\lambda_\infty}, \quad (1.13)$$

где C_H - растворимость соли; $\lambda_\infty = \lambda_\infty^+ + \lambda_\infty^-$ в случае бинарного электролита (значения λ_∞^+ и λ_∞^- взять из справочника).

Ввиду малой удельной электропроводности раствора необходимо учитывать электропроводность воды по формуле (1.4). Окончательно имеем:

$$C_n = \frac{1000(\chi_{изм.} - \chi_{H_2O})}{\lambda_{\infty}^+ + \lambda_{\infty}^-}. \quad (1.14)$$

Если концентрация насыщенного раствора бинарного электролита - C_n , то его произведение растворимости

$$Pr = C_n^2. \quad (1.15)$$

Зависимость произведения растворимости от температуры выражается уравнением

$$\frac{d \ln Pr}{dT} = \frac{\Delta H_p^0}{RT^2}, \quad (1.16)$$

где ΔH_p^0 - дифференциальная теплота растворения труднорастворимой соли. Определив растворимость при двух температурах можно рассчитать ΔH_p^0 по формуле

$$\ln \frac{Pr_{T_2}}{Pr_{T_1}} = \frac{\Delta H_p^0}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (1.17)$$

Если определение растворимости труднорастворимой соли проводилось при 4 - 6 различных температурах, то расчет ΔH_p^0 проводится графически. Для этого необходимо построить график зависимости $\ln Pr$ от $1/T$ и по тангенсу угла наклона прямой рассчитать в соответствии с уравнением

$$\ln Pr = const - \frac{\Delta H_p^0}{R} \frac{1}{T}. \quad (1.18)$$

Необходимо учитывать зависимость λ_{∞} от температуры:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^+ [1 + \alpha_+ (t - 25)] + \lambda_{\infty}^- [1 + \alpha_- (t - 25)], \quad (1.19)$$

где α_+ и α_- - температурные коэффициенты подвижностей катионов и

анионов, соответственно. Значения α_+ и α_- - взять из справочника физико-химических величин.

Исходя из полученного значения Πp , рассчитывают изменение энергии Гиббса растворения соли

$$\Delta G_p^0 = RT \ln \Pi p \quad (1.20)$$

и изменение энтропии растворения согласно формуле

$$\Delta S_p^0 = \frac{\Delta H_p^0 - \Delta G_p^0}{T}. \quad (1.21)$$

Последовательность выполнения работы

Небольшое количество труднорастворимой соли (~ 1 г) растереть в ступке. Тонкоизмельченную соль поместить в коническую колбу с дистиллированной водой и прокипятить в течение 15 - 20 минут для удаления легкорастворимых примесей. Затем раствор охладить, слить воду, соль промыть дистиллированной водой. Отмытую соль залить 100 см³ дистиллированной воды и, плотно закрыв колбу пробкой, непрерывно взбалтывать ее в течение 20 минут. Полученную суспензию отфильтровать через стеклянный фильтр, а осадок употребить для приготовления насыщенного раствора. Затем фильтрат еще раз пропустить через осадок, нанесенный на фильтр. Такое фильтрование предупреждает образование пересыщенного раствора труднорастворимой соли. Полученный раствор слить в сосуд для измерения электропроводности и измерить электропроводность раствора.

Примечание. Для уменьшения ошибки в измерении электропроводности раствора малорастворимой соли вследствие поглощения CO₂ из воздуха через раствор пропускают инертный газ (аргон).

Осадок в колбе вновь залить дистиллированной водой и при непрерывном помешивании колбу погрузить в термостат, но при более высокой температуре. Раствор с осадком выдержать в термостате в

течение 20 минут, дать осадку отстояться, измерить электропроводность раствора. Для уменьшения ошибки измерения ячейка должна находиться в термостате. Результаты измерений записать в таблицу 1.4. Затем измерить постоянную сосуда и электропроводность воды, применяемой для приготовления насыщенных растворов. Электропроводность воды измерить при температурах проведения опыта; значение температуры учитывать при определении электропроводности раствора соли $\chi = \chi_{изм.} - \chi_{H_2O}$. Зависимость λ_{∞} от температуры учесть по формуле (1.19).

Растворимость соли при данной температуре рассчитать по формуле (1.14). Все результаты расчетов записать в таблицу 1.4.

Таблица 1.4

Результаты определения растворимости и произведения
растворимости труднорастворимой соли при различных
температурах

$$K = \text{см}^{-1}, \alpha_+ = \quad, \alpha_- = \quad.$$

$T,$ К	$\chi,$ $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	λ_{∞} $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$	$\chi_{H_2O},$ $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$C_n,$ М	Пр
295					
305					
315					
325					
335					
345					

Задания к лабораторной работе

1. Измерить сопротивление насыщенного раствора труднорастворимой соли при различных температурах. При этих же температурах измерить электропроводность дистиллированной воды, применяемой

для приготовления растворов. Рассчитать произведение растворимости при различных температурах.

2. Построить график зависимости $\ln P_p$ от $1/T$. Воспользовавшись методом наименьших квадратов, обработать экспериментальные данные на ПК. Из коэффициента наклона прямой $\ln P_p$ от $1/T$ рассчитать ΔH_p^0 .
3. Рассчитать ΔG_p^0 и ΔS_p^0 растворения соли.

ЛИТЕРАТУРА

1. Практические работы по физической химии. Под ред. К.П. Мищенко, А.А.Равделя, А.М.Пономаревой. Санкт – Петербург. – 2002. – гл. 13.
2. Шаталов А.Я., Маршаков И.К. Практикум до физической химии. М.: ВШ, 1975.-гл.1, С.4 - 21.
3. Практикум по физической химии. Под ред. С.В Горбачева. М.: ВШ, 1974.-гл. XII, С.268 - 287.
4. Практикум по электрохимии. Под ред. Б.Б. Дамаскина М.: ВШ., 1991. - С. 91 - 100.

Работа № 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ СЛАБОЙ КИСЛОТЫ

Для точных расчетов ионных равновесий необходимо пользоваться термодинамической константой диссоциации. В простейшем случае, когда молекула карбоновой кислоты диссоциирует на два иона

$$K_D = K_C \gamma_{\pm}^2, \quad (1.22)$$

где K_D - термодинамическая константа диссоциации, $\gamma_{\pm}$ - средний ионный коэффициент активности, отнесенный к объемной концентрации C , моль/дм³.

Для вычисления $\gamma_{\pm}$ в умеренно разбавленных растворах используют уравнение Дебая-Гюккеля:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A\sqrt{\alpha C}}{1 + \sqrt{\alpha C}}, \quad (1.23)$$

где $\alpha C = I$ - ионная сила, $A = 0,512$ (25°C).

Поскольку термодинамическая константа определяется путем экстраполяции экспериментальных данных на $I = 0$, то для вычисления $\gamma_{\pm}$ можно использовать предельный закон Дебая-Гюккеля:

$$\lg \gamma_{\pm} = -Az_1z_2\sqrt{I}. \quad (1.24)$$

После подстановки в (1.22) и простейших преобразований получим

$$\lg K_D = \lg K_C - 2Az_1z_2\sqrt{\frac{1}{2}(\alpha C_1z_1^2 + \alpha C_2z_2^2)}. \quad (1.25)$$

В случае $z_1 = z_2 = 1$

$$\lg K_D = \lg K_C - 1,024\sqrt{\alpha C}. \quad (1.26)$$

Экспериментальные данные представляют в координатах $\lg K_C - \sqrt{\alpha C}$:

$$\lg K_C = \lg K_D + 1,024\sqrt{\alpha C}. \quad (1.27)$$

Согласно (1.27), между $\lg K_C$ и небольшими значениями $\sqrt{\alpha C}$ должна существовать прямолинейная зависимость. Экстраполируя прямую на $I = 0$, находим термодинамическую константу K_D .

Последовательность выполнения работы

В сосуд для измерения электропроводности налить 100 см³ 0,1 М раствора карбоновой кислоты (по заданию преподавателя). Провести измерение электропроводности 8-10 растворов различной концентрации, как это было описано в работе 2. Каждый раз раствор кислоты разбавлять в 2 раза. Результаты измерений и расчетов привести в таблице 1.5.

Таблица 1.5

Основные параметры процесса диссоциации слабой кислоты
в водном растворе, T= °C

C, М	χ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	λ Ом ⁻¹ ·см ²	α	$K_C \cdot 10^5$	$K_D \cdot 10^5$
0,1					
0,05					
0,025					
...					
...					
0,0001952					

По мере возрастания концентрации слабой кислоты константа диссоциации K_C постепенно возрастает и затем проходит через максимум. Термодинамическая константа диссоциации K_D находится путем экстраполяции прямолинейного участка кривой на $I=0$. Константа K_D остается практически постоянной до концентрации 0,01 моль/дм³. Затем она начинает несколько уменьшаться.

Задания к лабораторной работе

1. Построить график зависимости $\lg K_C$ от $\sqrt{\alpha C}$. Выделить прямолинейный участок. Определить термодинамическую константу

диссоциации.

2. По формуле (1.27) рассчитать K_D при указанных концентрациях слабой кислоту.
3. Объяснить полученные результаты.
4. Сравнить экспериментально найденную константу K_D с рассчитанной из термодинамических данных.
5. Рассчитайте K_D для умеренно разбавленных растворов слабой кислоты, используя уравнение (1.23).
6. Исходя из найденного значения K_D рассчитайте истинную степень диссоциации, используя уравнение (1.22).

РАЗДЕЛ II

ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЦЕПЕЙ

План коллоквиума

1. Межфазная разность потенциалов. Возникновение скачка потенциала на границе электрод-раствор.
2. Образование двойного электрического слоя на границе электрод - раствор. Строение двойного электрического слоя.
3. Гальванические элементы. ЭДС гальванического элемента,
4. Электродные потенциалы и ЭДС гальванических цепей. Выражение для ЭДС.
5. Типы электродов.
6. Концентрационные цепи. Диффузионный потенциал.
7. Термодинамика обратимых электрохимических систем.
8. Измерение ЭДС гальванических цепей. Методы измерения ЭДС.
9. Потенциометрия. Потенциометрическое определение pH растворов. Стеклоэлектрод. Электроды сравнения. Буферные растворы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Физическая химия. Т.2. Под ред. КС. Краснова. М.: Высшая школа, 2001. -гл. 19.
2. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 2001.-гл. VII.
3. Конспект лекций.

Работа № 5

ИЗМЕРЕНИЕ ЭДС ЭЛЕМЕНТА ЯКОБИ - ДАНИЭЛЯ И РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН РЕАКЦИИ

При работе гальванического элемента его разность потенциалов не сохраняет строго определенного значения вследствие изменений, происходящих на электродах. Поэтому для измерения ЭДС применяется метод компенсации, который основан на измерении ЭДС элемента по разности потенциалов в условиях обратимости либо прямой метод измерения ЭДС с помощью вольтметра. Для измерения ЭДС в данной работе используется высокоомный вольтметр постоянного тока. Необходимо, прежде всего, изучить схему измерительной установки и последовательность проводимых измерений.

Величина ЭДС связана с изменением свободной энергии Гиббса реакции, протекающей при работе гальванического элемента:

$$A_{\max} = zFE = -\Delta G, \quad (2.1)$$

где F - число Фарадея, $F = 96485$ Кул.

Соотношение (2.1) используется для расчета ΔG . Из уравнения Гиббса-Гельмгольца

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad (2.2)$$

с учетом (2.1) получим

$$E = -\frac{\Delta H}{zF} + T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p, \quad (2.3)$$

где $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$ температурный коэффициент ЭДС гальванического элемента. Температурный коэффициент рассчитывается графически на основании экспериментальных данных. Зная величины E и $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$ из уравнения (2.3) можно рассчитать ΔH . Изменение энтропии равно

$$\Delta S = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p. \quad (2.4)$$

Последовательность выполнения работы

Медную и цинковую пластинки перед погружением в раствор зачистить тонкой наждачной бумагой, промыть дистиллированной водой, обезжирить с помощью ацетона или спирта и вновь тщательно промыть.

В разные сосуды наливают растворы CuSO_4 и ZnSO_4 заданной концентрации с таким расчетом, чтобы $3/4$ поверхности электродов были покрыты раствором. Погружают в растворы электроды и вставляют электролитический ключ, предварительно заполненный насыщенным раствором хлорида калия.

Собирают измерительную схему, включают в нее полученный гальванический элемент. Проверить плотность зажима контактов.

ЭДС гальванического элемента измеряют при различных концентрациях растворов. Перед каждым измерением необходимо выдерживать электроды в растворах 10 - 15 минут. Полученные данные заносят в таблицу 2.1.

Таблица 2.1.

Результаты измерения ЭДС элемента Якоби - Даниэля при $T = 295 \text{ K}$.

Концентрация растворов, М				$E_{\text{изм.}}$ В	$E_{\text{расчит.}}$ В	Ошибка измерения
CuSO_4	$\gamma_{\pm}$	ZnSO_4	$\gamma_{\pm}$			
1	0,042	1	0,044			
1	0,042	0,1	0,150			
0,1	0,160	1	0,044			
1	0,042	0,01	0,387			
0,01	0,410	1	0,044			

Данные, необходимые для теоретического расчета ЭДС взять из справочника (стандартные электродные потенциалы металлов).

При изучении зависимости ЭДС от температуры гальванический элемент помещают в термостат и выдерживают его при заданной температуре 15 - 20 минут. Затем измерение через 10 мин повторяется. Разница между параллельными измерениями не должна превышать 0,0005 В. Провести аналогично измерения ЭДС при 4 - 6 различных температурах 20 - 45°C, каждый раз повышая температуру на 5°C. По полученным данным строится график зависимости ЭДС от температуры, выделяется прямолинейный участок зависимости и по нему определяется температурный коэффициент $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$. Далее

производится расчет термодинамические величин окислительно - восстановительной реакции, протекающей в элементе, в соответствии с формулами (2.1) - (2.4). Результаты расчета записать в таблицу 2.2.

Таблица 2.2.

Термодинамические характеристики реакции, протекающей
в элементе Якоби-Даниэля. $C(\text{ZnSO}_4) = C(\text{CuSO}_4) = 0,1 \text{ М}$.

$T, ^\circ\text{C}$	$T, \text{К}$	$E, \text{В}$	$\Delta G, \text{Дж}$	$\frac{\partial E}{\partial T}, \text{В/град}$	$\Delta H, \text{Дж}$	$\Delta S, \text{Дж/град}$
22	295					
27	300					
32	305					
37	310					
42	315					
47	320					

Задания к лабораторной работе

1. Измерить ЭДС элемента Якоби-Даниэля при различных концентрациях (активностях) исходных солей.
2. Сопоставить полученные данные с теоретически рассчитанными значениями ЭДС при данной температуре.
3. Изучить зависимость ЭДС от температуры, найти температурный коэффициент элемента.
4. Рассчитать термодинамические величины реакции, протекающей в элементе.
5. Оценить погрешность измерений.

Работа № 6.1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

Для определения произведения растворимости какого-либо галогенида серебра необходимо составить гальванический элемент, в

котором в качестве одного электрода используется электрод 1-го рода, другим электродом служит электрод II-го рода с осадком исследуемого соединения на электроде



где X — соответствующий галоген (Cl, Br или J).

На электродах будут протекать следующие реакции:



Суммарная реакция, протекающая в электрохимическом элементе, соответствует реакции образования исследуемого малорастворимого соединения из ионов:



Запишем уравнения Нернста для этих электродов.

$$E_1 = E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln a'_{\text{Ag}^+}, \quad (2.5)$$

$$E_2 = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln a''_{\text{X}^-} = E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\text{Pr}_{\text{AgX}}}{a''_{\text{X}^-}}, \quad (2.6)$$

где a'_{Ag^+} и a''_{X^-} - активности ионов серебра и галогенид - иона в растворах первого и второго электродов, соответственно.

Выражение для ЭДС этого элемента будет

$$E = E_1 - E_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_{\text{Ag}^+} a''_{\text{X}^-}}{\text{Pr}_{\text{AgX}}}. \quad (2.7)$$

Таким образом, произведение растворимости малорастворимого соединения связано с ЭДС рассмотренного элемента, и для его определения необходимо измерить ЭДС элемента при известных

активностях иона серебра (Ag^+) в растворе первого электрода и аниона X^- в растворе второго.

Рассмотренный гальванический элемент составляют из двух частей, каждая из которых представляет собой соответствующий электрод. Электроды соединяют электролитическим мостиком, заполненным раствором KNO_3 с агар-агаром. В связи с тем, что подвижности ионов калия и нитрат - ионов близки, величина диффузионного потенциала не будет существенно влиять на результаты измерений. Первоначально обе части элемента заполняют раствором AgNO_3 для того, чтобы проверить правильности приготовления электродов. Затем, раствор из одной части заменяют раствором галогенида калия (не промывая при этом стаканчик) и он приобретает свойства электрода второго рода.

Для небольших концентраций ионов в растворе (менее 0,01 М) и отсутствии посторонних ионов можно принять активности ионов равными их концентрациям и проводить расчеты без учета коэффициентов активности.

Для проведения работы предварительно готовят растворы галогенидов (KCl , KBr или KI — в зависимости от того произведение какого галогенида серебра необходимо определить) концентрации 0,01 М и раствор AgNO_3 той же концентрации (слегка подкисленный азотной кислотой для предотвращения гидролиза). Следует помнить, что раствор нитрата серебра плохо хранится и для проведения работы необходимо использовать его свежеприготовленным.

Последовательность выполнения работы

Работу выполняют на УЛК «Химия» в комплектации: центральный контроллер, модуль «Электрохимия» с двумя серебряными электродами.

Перед проведением первого опыта поверхность серебряных электродов осторожно, но тщательно очистить лезвием от оксидов или

сульфидов серебра, которые могли образоваться при хранении электродов. Тщательно вымытые стаканчики на 50 см³ установить в штатив модуля и налить в каждый стаканчик примерно 20 см³ заранее приготовленного раствора нитрата серебра. Стаканчики закрыть крышкой и установить: электролитический мостик, серебряные электроды и термодатчик. Произвести измерение ЭДС составленного гальванического элемента. Если значение ЭДС превышает по абсолютному значению 2 мВ, подготовку электродов повторить. Если не превышает, то продолжить выполнение работы.

Из одного из стаканчиков вылить раствор нитрата серебра и не промывая налить в него 20 см³ подготовленного раствора галогенида калия. Произвести измерение ЭДС гальванического элемента. Раствор галогенида разбавить в два раза. Для этого, отобрать пипеткой 10 см³ раствора и поместить вместо него 10 см³ дистиллированной воды. Повторить разбавление с последующим измерением ЭДС 2 - 3 раза. Результаты записать в таблицу 2.3.

Таблица 2.3

Результаты измерений ЭДС и расчета произведения растворимости

№ п/п	C_{KX} , М	E , В	Pr_{AgX}

Задания к лабораторной работе

1. Измерить ЭДС гальванического элемента при различных концентрациях галогенид-иона.
2. Рассчитать произведения растворимости для разных концентраций галогенид - иона, усреднить полученные значения и сравнить с Pr ,

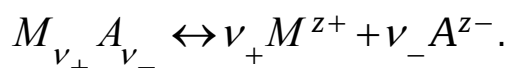
приведенным в справочной литературе.

3. Оценить погрешность измерений.

Работа № 6.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИИ (С УЧЕТОМ АКТИВНОСТИ ИОНОВ В РАСТВОРЕ)

Для растворов электролитов, обладающих значительной ионной силой, необходимо при вычислении активности ионов учитывать их коэффициенты активности. Так как в настоящее время мы не располагаем способом определения коэффициентов активности отдельных ионов, приходится пользоваться средним коэффициентом активности электролита в данном растворе $\gamma_{\pm}$. Рассмотрим сильный электролит $M_{\nu_+} A_{\nu_-}$, который полностью диссоциирует на ионы



$$\nu = \nu_+ + \nu_-, \quad (2.8)$$

$$\nu_{\pm} = \left(\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-} \right)^{1/\nu}, \quad (2.9)$$

$$a_{\pm} = \left(a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-} \right)^{1/\nu}, \quad (2.10)$$

$$\gamma_{\pm} = \left(\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-} \right)^{1/\nu}, \quad (2.11)$$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \nu_{\pm} C, \quad (2.12)$$

где C - молярная концентрация электролита, γ_+ и γ_- - коэффициенты

активностей катиона и аниона соответственно, a_+ и a_- - активности катиона и аниона соответственно.

Согласно правилу ионной силы коэффициенты активности не зависят от природы электролита, а зависят лишь от ионной силы раствора - J , которая рассчитывается по выражению:

$$J = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2. \quad (2.13)$$

Значения коэффициентов активности для некоторых электролитов приводятся в справочниках. В тех случаях, когда значение коэффициента активности электролита неизвестно, можно с некоторым приближением вычислить его из уравнения Дэвис, которое пригодно для растворов с ионной силой не более 0,2 - 0,3. Для водных растворов электролитов с температурой 298 К оно выглядит следующим образом

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,5107 \left| z_+ z_- \right| \left(\frac{\sqrt{J}}{1 + \sqrt{J}} - 0,2J \right) \quad (2.14)$$

Практически эта работа выполняется также как предыдущая (см. работу 5.1) с той разницей, что вместо разбавленных растворов (0,01 М) берутся растворы большей концентрации (0,1 М) и разбавление проводят раствором, обладающим той же ионной силой, что и разбавляемый раствор галогенида, но не имеющего ионов, прямо влияющих на потенциал электрода (например, это могут быть растворы нитрата калия или натрия концентрации 0,1 М). При таком разбавлении ионная сила раствора будет оставаться постоянной и, следовательно, коэффициенты активности тоже. Коэффициенты активности ионов серебра в растворе первого электрода и галогенид - иона в растворе второго рассчитываются согласно выражениям (2.13) - (2.14). Электролитический мостик следует заполнять раствором KNO_3 (0,1 М) с агар-агаром.

Последовательность выполнения работы

См. последовательность выполнения работы 5.1.

Задания к лабораторной работе

1. Измерить ЭДС гальванических элементов с различной концентрацией солей.
2. Рассчитать коэффициенты активности ионов в растворах.
4. Рассчитать значение произведения растворимости исследуемой соли, полученной при различных измерениях, усреднить полученные значения и сравнить с P_r , приведенным в справочной литературе.

Работа № 7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ СЛАБОЙ КИСЛОТЫ И КОНСТАНТЫ ГИДРОЛИЗА СОЛИ

Электрометрический метод измерения pH раствора слабой кислоты дает возможность рассчитать константу ее диссоциации. Если степень диссоциации слабой кислоты очень мала, то из формулы (1.6) имеем

$$K_D = \alpha^2 C, \quad (2.15)$$

откуда следует соотношение

$$C_{H^+} = \alpha C = \sqrt{K_D C}, \quad (2.16)$$

где C_{H^+} - концентрация ионов водорода,

C - концентрация раствора кислоты.

Логарифмируя последнее равенство и изменив знак на обратный, будем иметь для pH раствора

$$pH = -\frac{1}{2} \lg K_D - \frac{1}{2} \lg C. \quad (2.17)$$

Согласно уравнению (2.17) экспериментальные точки должны ложиться на прямую в координатах pH – lgC. Наклон прямой должен быть равен $\frac{1}{2}$. Из отрезка, отсекаемого этой прямой на оси ординат, при $\lg C = 0$

рассчитываем K_D .

Измерение pH растворов солей слабых кислот или слабых оснований используется для определения констант гидролиза. Рассмотрим некоторые случаи.

Случай 1. Гидролиз соли сильной кислоты и слабого основания (например, NH_4Cl) по аналогии с (2.15) запишем

$$K_z = \beta^2 C, \quad (2.18)$$

где β - степень гидролиза, C - концентрация соли.

Аналогично получаем уравнение

$$pH = -\frac{1}{2} \lg K_z - \frac{1}{2} \lg C \quad (2.19)$$

Константу гидролиза K_z определяем графически, для чего экспериментальные данные представляем в виде графика $pH - \lg C$.

Случай 2. Гидролиз соли слабой кислоты и сильного основания (например, CH_3COONa). В этом случае концентрация ионов OH^- связана со степенью гидролиза β соотношением

$$C_{\text{OH}^-} = \beta C = \sqrt{K_z C}, \quad (2.20)$$

где C - концентрация раствора соли.

Рассуждая аналогично, получим расчетное уравнение

$$pOH = -\frac{1}{2} \lg K_z - \frac{1}{2} \lg C. \quad (2.21)$$

Константа гидролиза такой соли рассчитывается из графика зависимости pOH от $\lg C$. Следует принять во внимание, что

$$pH = pK_w - pOH, \quad (2.22)$$

где K_w - для данной температуры находят из справочных таблиц.

Случай 3. Соль слабой кислоты и слабого основания (например,

CH₃COONH₄). Концентрация H⁺ - ионов такого раствора независимо от его концентрации равна

$$C_{H^+} \cong \sqrt{K_z}. \quad (2.23)$$

Следовательно, величина pH постоянна (предполагается, что константы диссоциации слабой кислоты и слабого основания не зависят от концентрации).

Последовательность выполнения работы.

Определение константы диссоциации слабой кислоты и константы гидролиза соли выполняется одинаково. Приготовить методом последовательного разбавления 6 - 8 растворов из исходного 0,1 М раствора кислоты или соли. Затем с помощью pH - метра измерить pH этих растворов. Каждый результат измерения данного значения pH должен быть средним из 3-х измерений. Данные занести в таблицу.

Задания к лабораторной работе

1. Построить график зависимости pH растворов слабой кислоты от $\lg C$. Найти тангенс угла прямой и сравнить с теоретическим значением. Рассчитать константу диссоциации.
2. Построить графики зависимости pH растворов двух разных солей в процессе их гидролиза от $\lg C$. Найти коэффициенты наклона прямых. Рассчитать константы гидролиза.
3. Рассчитать степень диссоциации слабой кислоты и построить график зависимости α от C .
4. Рассчитать степени гидролиза солей и построить график зависимости β от C .

Работа № 8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Образование гидроксида металла, выпадающей в виде твердой фазы из раствора нейтральной соли этого металла, происходит после того, как pH раствора достигнет определенного значения - pH гидратообразования. Для экспериментального определения pH гидратообразования применяется метод потенциометрического титрования раствора соли щелочью (см. практикум [2] с. 139). Значение pH гидратообразования находится в прямой зависимости от исходной концентрации раствора соли: чем эта концентрация выше, тем при более низком значении pH начинается выпадение в осадок гидроксида металла. Количественно эта зависимость выражается уравнением

$$pH = \frac{1}{2} \lg \Pi p_{M(OH)_2} - \lg K_w - \lg a_{M^{z+}},$$

(2.24)

где $\lg a_{M^{z+}}$ - активность ионов металла в растворе соли этого металла.

По уравнению (2.24) можно рассчитать произведение растворимости гидроксида металла. Активность ионов металла можно принять равной средней активности раствора соли.

Последовательность выполнения работы

Собрать измерительную установку, схема которой приведена в практикуме [2] на с. 140. В стакан емкостью 200 см³ наливают 0,01 М раствора какой-либо соли (CuSO₄, ZnSO₄, FeSO₄, CdSO₄ и др.) и титруют 0,1 М раствором щелочи (NaOH или KOH) из бюретки, измеряя pH после каждого добавления титрующего раствора pH-метром. Значение pH в точке излома на кривой pH - V_{NaOH} соответствует pH образованию гидроксида данного металла.

Задания к лабораторной работе

1. Представить на графике кривые титрования растворов солей от объема щелочи. Найти рН гидратообразования.
2. Изучить влияние концентрации раствора соли на величину рН гидратообразования, для чего приготовить растворы 0,001; 0,002; 0,005; 0,01 и 0,02 М.
3. Изучить влияние природы металла на величину рН гидратообразования.
4. На основании экспериментальных данных рассчитать произведение растворимости гидроксида металла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Практические работы по физической химии. Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. Санкт – Петербург. – 2002. – гл. 11, 12.
2. А.Я. Шаталов, И. К. Маршаков. Практикум по физической химии. М.: ВШ. - 1975. - гл. III, IV, V, VI.
3. Практикум по физической химии. Под ред. проф. И.В. Кудрявцева. М.:ВШ. - 1986. - гл. XIV. – С. 286-317.
4. Практикум по физической химии. Под ред. С.В. Горбачева. М.: ВШ. - 1974. - гл. XIII. - С. 288-312.

РАЗДЕЛ III

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В РАСТВОРАХ

План коллоквиума

1. Основные понятия химической кинетики. Скорость химической реакции. Константа скорости.
2. Кинетика односторонних реакций I и II порядка. Выражение для константы скорости.
3. Молекулярность и порядок реакции. Способы определения порядка реакций.
4. Кинетика двусторонних реакций I порядка. Выражение для константы скорости.
5. Сложные химические реакции. Механизм реакции. Лимитирующая стадия.
6. Зависимость константы скорости от температуры. Энергия активации. Энергетическая диаграмма.
7. Особенности кинетики реакций в растворах.
8. Гомогенный катализ. Механизм гомогенных каталитических реакций. Кислотно-основной катализ.

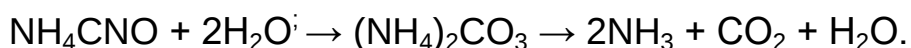
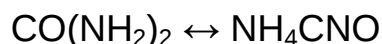
ЛИТЕРАТУРА

1. Физическая химия. - Т.2. Под ред. К.С. Краснова. М.: Высшая школа. - 2001. - гл. 20, 21, 24.
2. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия, М.: Высшая школа. - 2001. - гл. VIII, IX, X, XV.
3. Конспект лекций.

Работа № 9

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ КАРБАМИДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

Карбамид в водных растворах при 50°C и выше изомеризуется, т.е. превращается в цианат аммония с последующим переходом в карбонат:



Реакция превращения цианата в карбонат протекает практически необратимо и лимитирует процесс. Стадия образования карбоната аммония относится к реакциям I порядка:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{\kappa}^0}{C_{\kappa}^0 - C_x}, \quad (3.1)$$

где C_{κ}^0 - начальная концентрация карбамида, C_x - концентрация карбамида, прореагировавшего за время t .

В результате образования карбоната электропроводность раствора со временем растет (сопротивление уменьшается). Это позволяет измерить скорость реакции, поскольку увеличение электропроводности можно считать пропорциональным концентрации продуктов реакции.

Если L_0 - электропроводность раствора в начальный момент времени, L_t - электропроводность в данный момент времени и L_{∞} - электропроводность раствора, соответствующая последнему измерению (после превращения карбамида в карбонат аммония), тогда

$$C_{\kappa}^0 = \text{const}(L_{\infty} - L_0), \quad C_{\kappa} = \text{const}(L_t - L_0) \quad (3.2)$$

Подставляя (3.2) в (3.1) получим расчетную формулу для константы скорости:

$$k = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{L_{\infty} - L_0}{L_{\infty} - L_t} \right). \quad (3.3)$$

Величину L_0 непосредственно экспериментально не определить, так как от начала реакции до первого измерения проходит некоторое время. Поэтому для обработки экспериментальных данных строят график зависимости $\ln(L_{\infty} - L_t)$ от t и, экстраполируя прямую на $t = 0$, находят $\ln(L_{\infty} - L_0)$, затем вычисляют константу скорости.

Последовательность выполнения работы

Работу выполняют на УЛК «Химия» в комплектации: центральный контроллер, модуль «Электрохимия» с электродом для измерения электропроводности, модуль «Термостат».

Термостат наполнить дистиллированной водой (примерно 130 см³) и установить в него стаканчик со 100 см³ дистиллированной воды (уровень воды в термостате должен быть выше уровня раствора в стаканчике).

Установить термостат на поддержание требуемой температуры (50, 60 или 70 °С). Обеспечить перемешивание воды в стаканчике и, когда температура в нем установится на требуемом уровне, растворить навеску (1 г) мочевины. Через 1 минуту после начала растворения мочевины начать измерения электропроводности (этот момент берется за момент начала реакции). Провести измерение электропроводности раствора (L) в течение 30 мин с интервалом в три минуты.

Чтобы довести реакцию практически до конца и определить значение L_{∞} , температуру в термостате необходимо поднять до 95°С и выдержать раствор в течение 1-го часа. Затем охладить раствор до первоначальной температуры и определить его электропроводность.

Результаты измерения представить в таблице 3.1.

Таблица 3.1.

Результаты изучения скорости реакции разложения карбамида

$$T = \text{ } ^\circ\text{C}, C_k^0 = \text{ } \text{M}, L_\infty = \text{Cм.}$$

№ п/п	Δt , мин	t , мин	L_t , См	$\ln(L_\infty - L_t)$	k , мин ⁻¹

$$k_{cp.} =$$

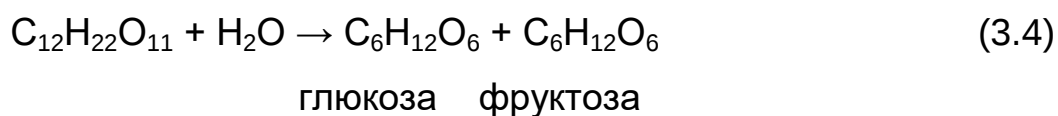
Задания к лабораторной работе

1. Построить график зависимости $\ln(L_\infty - L_t)$ от t .
2. Обработать экспериментальные данные по методу наименьших квадратов.
3. Рассчитать $k_{cp.}$ аналитическим и графическим путем, сравнить эти значения.
4. Изучить кинетику разложения карбамида при различных температурах (например, при 50°C и 60°C). Рассчитать теплоту и энергию активации, воспользовавшись уравнением Аррениуса.

Работа № 10

ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТИ ИНВЕРСИИ ТРОСТНИКОВОГО САХАРА

Процесс инверсии сахара является гидролитическим расщеплением сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ на глюкозу и фруктозу по уравнению



Эта реакция необратима и бимолекулярна, однако в большом избытке воды она протекает по первому порядку и константа скорости ее может

быть рассчитана по уравнению

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{сах.}^0}{C_{сах.}^0 - C_x}, \quad (3.5)$$

где $C_{сах.}^0$ - концентрация сахара в исходном растворе,

C_x - концентрация сахара, прореагировавшего за время t .

Скорость инверсии сахара в нейтральной среде очень мала. Присутствие ионов водорода как катализатора ускоряет реакцию. Скорость инверсии пропорциональна концентрации ионов водорода в растворе.

Тростниковый сахар и продукты его разложения принадлежат к числу оптически активных веществ, поэтому скорость инверсии сахара удобно изучать по измерению меняющегося со временем угла вращений плоскости поляризации α_n исследуемого раствора. Величина α_n прямо пропорциональна концентрации активного вещества $C_{сах.}^0 - C_x$ и толщине слоя l :

$$\alpha_n = al(C_{сах.}^0 - C_x), \quad (3.6)$$

где a - коэффициент пропорциональности (постоянная поляризации). Тростниковый сахар вращает плоскость поляризации вправо ($a = 66,55^\circ$), а смесь продуктов инверсии влево, так как глюкоза вращает вправо ($a_r = 52,5^\circ$), а фруктоза - влево ($a_{\phi} = -91,9^\circ$). Поэтому по мере протекания реакции угол вращения плоскости поляризации уменьшается, падает до нуля и затем становится отрицательным (инверсия вращения). Окончанию реакции соответствует предельное, не изменяющееся отрицательное значение угла вращения α_∞ .

Для изучения угла вращения плоскости поляризации используются специальные оптические приборы - поляриметры.

Константа скорости рассчитывается по уравнению (3.5), в котором концентрации следует выразить через пропорциональные им разности соответствующих углов вращения. Если принять $C_{сах.}^0 = const(\alpha_0 - \alpha_\infty)$,

$C_x = const(\alpha_0 - \alpha_t)$, тогда

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{(\alpha_0 - \alpha_\infty)}{(\alpha_t - \alpha_\infty)}, \quad (3.7)$$

где α_0 - угол вращения в момент начала реакции,

α_t - угол вращения в данный момент времени,

α_∞ - угол вращения, соответствующий концу реакции.

Значение α_0 можно определить экстраполяцией. Константа скорости рассчитывается аналитически и графически, для этого экспериментальные данные необходимо представить в координатах $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) - t$ и экстраполяцией полученной прямой на $t = 0$ определить $\ln(\alpha_0 - \alpha_\infty)$; тангенс угла наклона прямой равен k .

Последовательность выполнения работы

Перед выполнением работы обязательно ознакомиться с устройством поляриметра. Приготовить примерно 20 % раствор тростникового сахара, для этого отвесить на технических весах 10 г сахара и, поместив его в мерную колбу объемом 50 см³, довести ее дистиллированной водой до метки. Затем пипеткой или мерным цилиндром отобрать в колбу 25 см³ этого раствора и туда же влить 25 см³ 6 М HCl. Смесь перемешать и поместить в термостат при 40°C на 3 - 4 часа. В оставшиеся 25 см³ раствора сахара влить 25 см³ раствора HCl заданной концентрации (по указанию преподавателя). Момент сливания кислоты с раствором сахара отметить по часам как момент начала реакции. Смесь тщательно перемешать и быстро влить в

поляризметрическую трубку, предварительно ополоснув ее дистиллированной водой и небольшим количеством исследуемого раствора. При наполнении трубки нужно следить за тем, чтобы в нее не попал воздух. Наполненную трубку обтереть снаружи фильтровальной бумагой и поместить в поляриметр в крайнее положение, ближайшее к окуляру. Через определенные промежутки времени производить отсчеты углов вращения, постепенно увеличивая время между измерениями. Например, с катализатором 4 М НСl произвести два измерения через 3 мин, два измерения через 5 мин, 4 измерения через 10 мин, 2 - 3 измерения через 20 мин, 2 измерения через 30 мин и 1 измерение через 1 час - всего 12 - 14 измерений. Все измерения следует проводить по возможности быстро, для этого необходимо предварительно научиться отсчитывать по лимбу значения углов вращения. Результаты измерения записать в таблицу 3.2. По окончании всех измерений следует определить угол вращения, соответствующий концу реакции.

Таблица 3.2

Результаты измерений скорости инверсии тростникового сахара

$$T = \text{ } ^\circ\text{C}, C_{\text{HCl}} = \text{ } \text{M}, \alpha_{\infty} = \text{ } .$$

№ п/п	Δt , мин	t , мин	α_t	$(\alpha_t - \alpha_{\infty})$	$\ln(\alpha_t - \alpha_{\infty})$	k , мин ⁻¹

$$k_{\text{ср.}} =$$

Задания к лабораторной работе

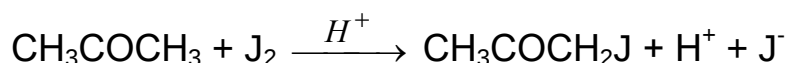
1. Построить график зависимости $\ln(\alpha_t - \alpha_{\infty})$ от t .
2. Обработать экспериментальные данные по методу наименьших квадратов. Найти параметры линейной регрессии.

3. Рассчитать $k_{cp.}$ аналитическим и графическим путем, сравнить эти значения.
4. Изучить кинетику инверсии сахара при двух различных температурах (например, 25° и 35°C). Рассчитать теплоту и энергию активации с помощью уравнения Аррениуса.

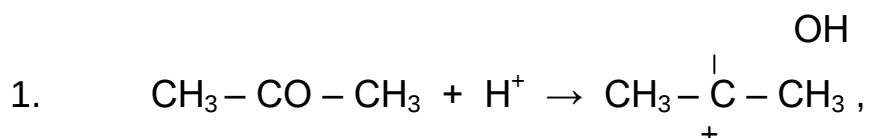
Работа № 11

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ИОДИРОВАНИЯ АЦЕТОНА В КИСЛОЙ СРЕДЕ

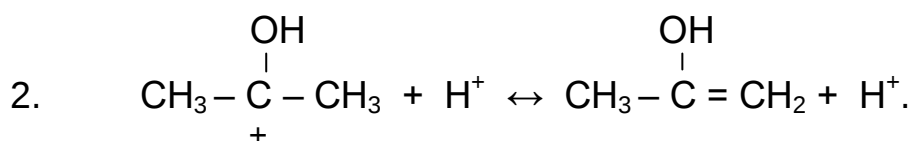
Реакция иодирования ацетона



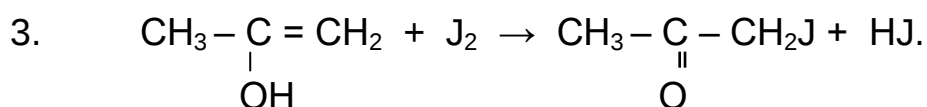
является автокаталитической. Она катализируется в водных растворах протонами и протекает в 3 стадии. В первой стадии образуется промежуточное соединение



которое после отщепления протона образует енольную форму:



Взаимодействие енольной формы с иодом происходит практически мгновенно и необратимо:



Стадия 1 протекает медленно, и она определяет скорость превращения в целом. Скорость реакции пропорциональна концентрации ацетона и ионов водорода, она не зависит от концентрации иода. В результате

реакция протекает по второму порядку. Выражение для константы скорости имеет вид:

$$k = \frac{1}{t(C_{ac}^0 + C_{H^+}^0)} \ln \frac{C_{ac}^0 (C_{H^+}^0 + C_x)}{C_{H^+}^0 (C_{ac}^0 - C_x)}, \quad (3.8)$$

где C_{ac}^0 и $C_{H^+}^0$ - начальные концентрации ацетона и ионов водорода, соответственно; C_x - концентрация ацетона, прореагировавшего за время t . Ход реакции контролируется по анализу проб, периодически отбираемых из реакционной смеси.

Последовательность выполнения работы

Установить термостат на заданную температуру. В мерную колбу на 250 см³ поместить 25 см³ 0,1 н раствора J₂ в 4% растворе KJ, добавить 25 см³ соляной кислоты концентрации 0,5 - 1 М (по заданию преподавателя) и долить водой до объема ~ 220 см³. Эту колбу, а также другую колбу с дистиллированной водой, поместить в термостат. Следует иметь в виду, что ниже 25°C иодирование проводить нецелесообразно (из-за малой скорости реакции). Спустя 15 - 20 мин в колбу с реакционной смесью добавить 1,5 г ацетона, предварительно отвесив навеску ацетона на аналитических весах (рекомендуется ацетон отвешивать в закрытом сосуде с 10 см³ воды). Сосуд с ацетоном выдержать в термостате 10 мин. Момент вливания ацетона в рабочий раствор отметить по часам. После вливания ацетона объем раствора в колбе быстро довести до метки дистиллированной водой, выдержанной в термостате, тщательно взболтать и тотчас отобрать пипеткой 25 см³ пробы, отмечая этот момент по часам. Отобранную пробу влить в колбу для титрования, содержащую 25 см³ 0,1 М NaHCO₃. Содержание иода определять титрованием 0,1 н Na₂S₂O₃ в присутствии крахмала. В течение опыта рекомендуется взять не менее семи - восьми проб. Вторую и третью пробы отобрать через 10 мин, четвертую и пятую

пробы - через 15 мин и т.д., увеличивая время между 2 пробами на 5 мин. Чем выше температура исследований и чем больше концентрация кислоты в реакционной смеси, тем чаще следует отбирать пробы. Концентрацию ацетона C_x определить по уравнению

$$C_x = \frac{(n_0 - n_t) N_{Na_2S_2O_3}}{25 \cdot 2}, \quad (3.9)$$

где n_t - количество $Na_2S_2O_3$, израсходованное на титрование данной пробы, $см^3$; n_0 - количество $Na_2S_2O_3$, которое должно было быть израсходовано на титрование в момент начала реакции, $см^3$.

Значение n_0 необходимо определить по графику зависимости n_t от t экстраполяцией полученной прямой на $t = 0$. Используя уравнение (3.8), рассчитать константу скорости k . Константу скорости удобно

рассчитывать по графику зависимости $\ln \frac{C_{H^+}^0 + C_x}{C_{aц}^0 - C_x}$ от t из тангенса угла

наклона прямой, равного $k \left(C_{aц}^0 + C_{H^+}^0 \right)$. Результаты измерений

записать в таблицу 3.3.

Таблица 3.3.

Результаты изучения кинетики реакции иодирования ацетона

$$T = \text{ } ^\circ\text{C}, C_{HCl}^0 = \text{ }, C_{aц}^0 = \text{ }.$$

№ п/п	Δt , мин	t , мин	n_t , $см^3$	C_x , М	$\frac{C_{H^+}^0 + C_x}{C_{aц}^0 - C_x}$	$\ln \frac{C_{H^+}^0 + C_x}{C_{aц}^0 - C_x}$	k , $мин^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$

$$k_{cp.} =$$

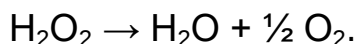
Задания к лабораторной работе

1. Построить график зависимости $\ln \frac{C_{H^+}^0 + C_x}{C_{ac}^0 - C_x}$ от t .
2. Обработать экспериментальные данные методом наименьших квадратов. Найти параметры линейной регрессии.
3. Рассчитать $k_{cp.}$ аналитическим и графическим путем, сравнить эти значения.
4. Изучить кинетику иодирования ацетона при различных температурах (в интервале температур $25 \div 40^\circ\text{C}$). Рассчитать энергию активации с помощью уравнения Аррениуса.
5. Изучить зависимость скорости реакции от концентрации катализатора (в интервале $0,5 \div 2 \text{ M}$). Результаты представить в виде графиков зависимости скорости реакции от концентрации $C_{H^+}^0$.

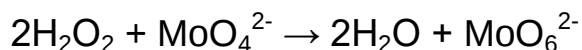
Работа № 12

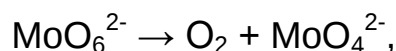
ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА ГАЗОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Пероксид водорода в водных растворах разлагается в соответствии с суммарным уравнением



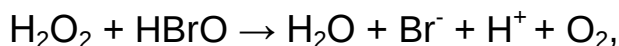
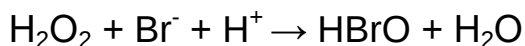
Катализаторами могут быть ионы MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Fe^{3+} , MnO_4^- , J^- , а также смешанные катализаторы $\text{CuSO}_4 + \text{MoO}_4^{2-}$, $\text{CuSO}_4 + \text{NiSO}_4$ другие. Каталитическое разложение H_2O_2 часто протекает через образование промежуточных соединений. Например, в присутствии молибдат - ионов реакция протекает по схеме:





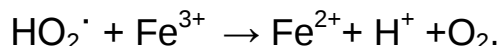
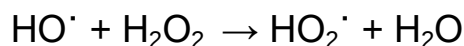
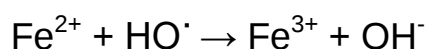
MoO_4^{2-} - промежуточное соединение перекисного характера.

Реакция разложения H_2O_2 в кислой среде и в присутствии ионов Br^- или J^- как катализаторов протекает по следующему механизму:



где HBrO – промежуточное соединение.

Разложение H_2O_2 ионами Fe^{2+} описывается схемой:



Применяя к промежуточным соединениям $\text{HO}^\cdot$ и $\text{HO}_2^\cdot$ метод стационарных концентраций можно получить следующее выражение для скорости разложения H_2O_2 :

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = w = 2k_1[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2]$$

либо

$$w = k[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2].$$

Общий порядок реакции равен 2.

За ходом реакции наблюдают по измерениям объема выделившегося кислорода через различные промежутки времени от начала реакции.

Последовательность выполнения работы

Схема установки для изучения скорости разложения H_2O_2 газометрическим методом имеется в практикуме [1]. Поместить в термостат реакционный сосуд с 20 см³ раствора катализатора. После 20 мин термостатирования в реакционный сосуд влить определенное количество перекиси водорода, раствор перемешать. Через

определенные промежутки времени (2 - 5 мин) записывать уровни жидкости в бюретке, первые 4 измерения провести через 1 мин. Чем выше температура и концентрация катализатора, тем меньше время между измерениями. После того как реакция практически прекратится, реакционный сосуд нагреть на водяной бане и выдержать до полного разложения H_2O_2 (около 30 мин). Реакция считается законченной, если уровень воды в бюретке не изменяется. При обработке экспериментальных данных за начало реакции следует принимать третье или четвертое измерение (в условиях установившегося режима).

Если реакция протекает как реакция I порядка, то константа скорости может быть рассчитана по уравнению

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_t}, \quad (3.10)$$

где V_t - объем выделившегося кислорода в момент времени t ;

V_{∞} - объем кислорода, выделившегося после разложения всей перекиси водорода. Результаты измерений записать в таблицу 3.4.

Таблица 3.4.

Результаты измерения скорости разложения пероксида водорода

$T =$ °C, катализатор, $V_{\infty} =$.

№ п/п	Δt , мин	t , мин	V_t , см ³	$V_{\infty} - V_t$, см ³	w_t	$\ln \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_t}$	k , мин ⁻¹

$k_{cp.} =$

Задания к лабораторной работе

1. Построить график зависимости $(V_{\infty} - V_t)$ от времени. Рассчитать

скорость реакции w_t в момент времени t .

2. Построить график зависимости $\ln w_t$ от $\ln(V_\infty - V_t)$. Найти порядок реакции.
3. Построить график зависимости $\ln(V_\infty - V_t)$ от t . Сделать вывод о порядке реакции.
4. Обработать экспериментальные данные по МНК.
5. Рассчитать k_{cp} аналитическим и графическим путем, сравнить эти значения.
6. Изучить скорость разложения H_2O_2 ионами Br^- или J^- при различных pH.
7. Подтвердить или опровергнуть механизм разложения H_2O_2 ионами Fe^{2+} . Установить порядок реакции.

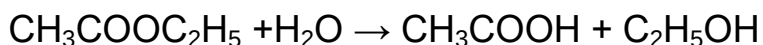
Работа № 13

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ОМЫЛЕНИЯ СЛОЖНОГО ЭФИРА

Работа № 13.1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОМЫЛЕНИЯ СЛОЖНОГО ЭФИРА В КИСЛОЙ СРЕДЕ

В качестве примера реакции омыления сложного эфира рассмотрим реакцию:



В разбавленных растворах эфира вследствие большого избытка воды, омыление протекает практически полностью, но крайне медленно. Поскольку ионы H_3O^+ катализируют процесс, то реакцию проводят в кислой среде. Так как в результате самой реакции образуется кислота,

то увеличение ее в ходе реакции будет относительно небольшое. Поэтому реакцию проводят в присутствии значительного количества сильной кислоты (например, HCl).

При большом избытке воды скорость омыления зависит только от концентрации эфира, т.е. реакция протекает как реакция I порядка. Поэтому ее скорость можно выразить уравнением

$$-\frac{dC_{\text{эф}}}{dt} = k(C_{\text{эф}}^0 - C_x), \quad (3.11)$$

где $C_{\text{эф}}^0$ - начальная концентрация эфира, $C_{\text{эф}}$ - концентрация эфира в данный момент времени, C_x - концентрация прореагировавшего эфира (равна концентрации образовавшейся кислоты). Интегрируя уравнение (1), получим выражение для константы скорости:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{\text{эф}}^0}{C_{\text{эф}}^0 - C_x}. \quad (3.12)$$

Для вычисления константы скорости по формуле (3.12) концентрацию реагентов определяют титрованием одинаковых проб раствором щелочи. В ходе реакции количество щелочи, идущей на титрование, будет увеличиваться, что связано с увеличением количества кислоты по мере протекания реакции. Обозначим через V_0 , V_t , V_∞ объемы щелочи (см³), идущей на титрование 5 см³ смеси в начале реакции, в момент времени t и после окончания реакции, соответственно. Так как начальная концентрация эфира $C_{\text{эф}}^0$ пропорциональна разности $V_\infty - V_0$, а концентрация эфира в данный момент времени $C_{\text{эф}}^0 - C_x = C_{\text{эф}}$ пропорциональна $V_\infty - V_t$, то в соответствии с уравнением (3.12) имеем следующее выражение:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{V_{\infty} - V_0}{V_{\infty} - V_t}. \quad (3.13)$$

Подставив в (3.13) величины V_0 , V_t , V_{∞} найдем константу скорости.

Последовательность выполнения работы

В тщательно вымытую колбу с притертой пробкой емкостью 250 см³ налить 100 см³ 0,5 М раствора HCl и поместить в термостат при температуре опыта на 15-20 мин. После этого в колбу с кислотой вводят 5 см³ эфира, смесь перемешивают и тотчас отбирают сухой пипеткой пробу 5 см³. Момент вливания считается за начало реакции. Колбу с оставшейся смесью закрывают и снова помещают в термостат, а взятую пробу быстро вливают в колбу для титрования, в которую для торможения реакции предварительно вливают 25 см³ холодной дистиллированной воды ($t = 0-3^{\circ}\text{C}$). Пробу титруют в присутствии фенолфталеина 0,5 М раствором щелочи. Титрование считается окончанным, если розовая окраска держится в течение 10 с. В ходе реакции отбирают 6 проб объемом 5 см³ через определенные промежутки времени от начала реакции: 10, 20, 30, 60, 90, 120 мин. За момент отбора принимают момент вливания ее в холодную воду.

Оставшуюся смесь нагревают в течение 30 мин в колбе с обратным холодильником на водяной бане при $t = 70 - 80^{\circ}\text{C}$ для проведения реакции до конца и определения V_{∞} . Результаты измерений занести в таблицу 3.5.

Таблица 3.5

Результаты изучения кинетики омыления этилацетата в кислой среде

$$T = \quad ^{\circ}\text{C}, C^0 = \quad \text{М}, V_{\infty} = \quad .$$

№ п/п	t , мин	V_t , см ³	$(V_{\infty} - V_t)$, см ³	$\ln(V_{\infty} - V_t)$	k , мин ⁻¹ .
----------	--------------	----------------------------	---	-------------------------	------------------------------

--	--	--	--	--	--

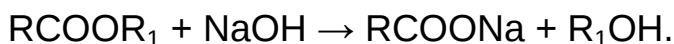
Задания к лабораторной работе

1. Построить график зависимости $(V_{\infty} - V_t)$ от t и рассчитать скорость реакции w_t .
2. Построить график зависимости $\ln(V_{\infty} - V_t)$ от t .
3. Рассчитать константу скорости аналитическим и графическим путем, сравнить эти значения.
4. Определить константу скорости реакции омыления эфира при различных температурах (25°, 30°, 40°, 50°, 60°C). Воспользовавшись уравнением Аррениуса, рассчитать энергию и теплоту активации.

Работа № 13.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОМЫЛЕНИЯ СЛОЖНОГО ЭФИРА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Изучаемая реакция описывается уравнением



Ее проводят в водном растворе при небольшом избытке щелочи, и протекает она по второму порядку. Возможный механизм реакции приводится в практикуме [2].

Для вычисления константы скорости реакции воспользуемся уравнением

$$k = \frac{V}{(n_{\text{щ}} - n_{\text{эф}})t} \ln \frac{n_{\text{эф}}(n_{\text{щ}} - n_x)}{n_{\text{щ}}(n_{\text{эф}} - n_x)} \quad (3.14)$$

где $n_{\text{щ}}$ и $n_{\text{эф}}$ - исходное число молей щелочи и эфира в реакционной

смеси, соответственно; n_x - убыль числа молей реагирующих веществ; V - объем реакционной смеси.

Количества реагентов определяют титрованием одинаковых объемов проб (по 10 см^3 смеси) раствором кислоты с точно установленной концентрацией C_k . Пробы отбирают в различные моменты времени.

Обозначим через V_∞ , V_t и V_0 объем кислоты (в см^3), идущей на нейтрализацию щелочи в пробе до начала реакции, в момент t и по окончании реакции, соответственно. В таком случае исходное число молей щелочи в пробе $n_{щ} = 10^{-3} V_0 C_k$. Так как на 1 моль эфира расходуется 1 моль щелочи, то исходное число молей эфира в пробе определяется разностью между исходным и конечным количеством щелочи $n_{эф} = 10^{-3} (V_\infty - V_t) C_k$. Число молей щелочи в пробе в момент времени t составит $(n_{щ} - n_x) = 10^{-3} V_t C_k$, а число молей эфира - $(n_{эф} - n_x) = 10^{-3} (V_t - V_\infty) C_k$. Подставив полученные выражения в уравнение (3.14), получим

$$k = \frac{10}{V_\infty C_k t} \ln \frac{V_t (V_0 - V_\infty)}{V_0 (V_t - V_\infty)}. \quad (3.15)$$

При определении значений V_t следует иметь в виду, что во время титрования реакционной смеси реакция в ней продолжается. Это затрудняет определение момента, к которому относится измерение. Чтобы устранить эту помеху, применяют один из способов торможения реакции - резкое понижение температуры анализируемой пробы посредством погружения ее в смесь льда с солью с температурой - 10°C .

Последовательность выполнения работы

В работе изучается кинетика реакции омыления этилацетата в щелочной среде. Приготовить 0,04 М растворы HCl, NaOH и эфира. Установить точно концентрацию кислоты.

В сухие колбы емкостью 200 см³ с притертыми пробками налить 85 см³ раствора щелочи и 55 см³ раствора эфира. Затем колбы поместить в термостат при температуре опыта на 20 мин. После этого в склянку со щелочью влить раствор эфира и тщательно перемешать. Момент сливания раствора (с точностью до 1 мин) является моментом начала реакции. Колбу снова помещают в термостат. Так как разведенный раствор щелочи энергично поглощает двуокись углерода из воздуха, реакционная смесь должна быть всегда хорошо закрыта пробкой. Ее открывают только на время отбора проб.

За ходом реакции наблюдают в течение 1,5 - 2 час, отбирая для анализа пробы объемом 10 см³ через определенные промежутки времени. Первую пробу отобрать через 5 мин, вторую - через 10 мин, последующие пробы отбирать через 15 - 20 мин. Взятую пробу быстро вливают в колбу для титрования, помещенную в смесь льда с солью, и титруют 0,02 М HCl в присутствии фенолфталеина.

Чтобы найти V_{∞} необходимо довести реакцию до конца. Для этого отбирают порцию реакционной смеси (30 ÷ 40 см³) и нагревают ее в колбе с обратным холодильником на водяной бане при 50 - 60°C в течение 2 час. После этого охлаждают смесь и титруют 2 - 3 пробы, как было описано выше. Экспериментальные и расчетные данные записать в таблицу 3.6.

Таблица 3.6

Экспериментальные и расчетные данные изучения кинетики омыления
этилацетата в щелочном растворе

$$T = \quad ^\circ\text{C}, V_0 = \quad , V_\infty = \quad .$$

№ п/п	Δt , мин	t , мин	V_t , см ³	$(V_t - V_\infty)$, см ³	$\frac{V_t}{(V_t - V_\infty)}$	$\ln \frac{V_t}{(V_t - V_\infty)}$	k , мин ⁻¹ ·моль ⁻¹ 1

$$k_{cp.} =$$

Задания к лабораторной работе

- Построить график зависимости $\ln \frac{V_t}{(V_t - V_\infty)}$ от t .
- Обработать экспериментальные данные по методу наименьших квадратов. Найти параметры линейной регрессии.
- Рассчитать $k_{cp.}$ аналитическим и графическим путем, сравнить эти значения.
- Вычислить время омыления данного количества эфира на 50, 90 и 99%.
- Определить константу скорости реакции омыления эфира при различных температурах (25°, 30°, 40°, 50°, 60°C). Воспользовавшись уравнением Аррениуса, рассчитать энергию и теплоту активации.

Работа № 13.3

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОМЫЛЕНИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

Приготовить 0,04 М раствора гидроксида натрия и эфира. Сосуд для измерения электропроводности тщательно промыть дистиллированной водой, контролируя чистоту воды измерением электропроводности. Затем в сосуд налить 50 мл 0,04 М NaOH и 50 мл воды, измерить электропроводность 0,02 М раствора NaOH, которая будет равна электропроводности раствора NaOH в начальный момент времени:

$$C^0 = \frac{1000\chi_0}{231,6 \left[1 + 0,019(t^0 - 25) \right]}. \quad (3.16)$$

где $\lambda_{NaOH} = 231,6 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2$ для 0,02 М раствора NaOH с поправкой на температурный коэффициент.

Смешивают растворы 50 мл 0,04 М NaOH и 50 мл 0,02 М эфира. Смесь вливают в сосуд для измерения электропроводности.

Удельная электропроводность раствора, в котором протекает реакция омыления этилацетат, равна для данного момента времени t :

$$\chi_t = \left[C_{щ}^0 \cdot \lambda_{Na^+} + (C_{щ}^0 - C_x) \lambda_{OH^-} + C_x \lambda_{Ac^-}^0 \right] \cdot 10^{-3}. \quad (3.17)$$

где $C_{щ}^0$ - начальная концентрация щелочи;

C_x - концентрация ионов Ac^- , образовавшихся к моменту времени t
(равна концентрации ионов OH^- , прореагировавших к моменту t); λ_{Na^+} ,

λ_{OH^-} и λ_{Ac^-} - подвижности ионов Na^+ , OH^- , Ac^- соответственно.

Из уравнения (3.17) с учетом того, что

$$\chi_0 = C_{и}^0 (\lambda_{Na^+} + \lambda_{OH^-}) \cdot 10^{-3} \quad (3.18)$$

получим

$$C_x = \frac{1000(\chi_0 - \chi_t)}{\lambda_{OH^-} - \lambda_{Ac^-}}. \quad (3.19)$$

Можно считать $\lambda_{OH^-} - \lambda_{Ac^-} = 150,4 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2$, а с учетом температуры

$$\lambda_{OH^-} - \lambda_{Ac^-} = 150,4[1 + 0,0165(t^0 - 25)]. \quad (3.20)$$

Если реакцию провести до конца, сместить равновесие, то

$$C_{эф}^0 = \frac{1000(\chi_0 - \chi_\infty)}{150,4}, \quad (3.21)$$

где χ_∞ - электропроводность раствора к концу реакции,

$C_{эф}^0$ - начальная концентрация эфира.

Из измеренных величин χ_t вычисляют значения C_x , которые вместе с найденными значениями $C_{и}^0$ и $C_{эф}^0$ по уравнениям (3.16) и (3.21) подставляют в уравнение (3.14), которое запишем в виде

$$k = \frac{1}{t(C_{и}^0 - C_{эф}^0)} \ln \frac{C_{эф}^0(C_{и}^0 - C_x)}{C_{и}^0(C_{эф}^0 - C_x)}. \quad (3.22)$$

Рассчитывают среднее значение константы скорости. Среднее значение

константы скорости k_{cp} находят из графика в координатах $\ln \frac{C_{и}^0 - C_x}{C_{эф}^0 - C_x} - t$

и сравнивают с рассчитанным k_{cp} по уравнению (3.22).

Результаты измерений электропроводности реакционной смеси заносят

в таблицу 3.7.

Таблица 3.7

Результаты изучения кинетики омыления эфира
методом электропроводности

$$C_{эф}^0 = \quad ; C_{щ}^0 = \quad ; T, ^\circ C = \quad .$$

№ п/п	t , мин от начала реакции	χ_t , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	C_x , моль/дм ³	$\ln \frac{C_{щ}^0 - C_x}{C_{эф}^0 - C_x}$	k
1					
2					
...					
10					

$$k_{cp} =$$

Если используется щелочь другой концентрации, либо щелочь КОН, то изменяются значения χ_0 и C_x . Значения эквивалентной электропроводности растворов щелочи различной концентрации берут из справочных таблиц.

Задания к лабораторной работе

1. Построить график зависимости $\ln \frac{C_{щ}^0 - C_x}{C_{эф}^0 - C_x}$ от t .
2. Обработать экспериментальные данные по методу наименьших квадратов. Найти параметры линейной регрессии.
3. Рассчитать k_{cp} аналитическим и графическим путем, сравнить эти значения.
4. Вычислить время омыления данного количества эфира на 50, 90 и 99%.

5. Определить константу скорости реакции омыления эфира при различных температурах (25°, 30°, 40°, 50°, 60°C). Воспользовавшись уравнением Аррениуса, рассчитать энергию и теплоту активации.

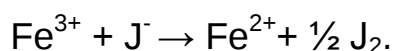
ЛИТЕРАТУРА

1. Практикум по физической химии. Под ред. И.В. Кудряшова. М.: ВШ, 1986. - гл. XV. - С. 319 – 361.
2. Практические работы по физической химии. Под ред. К. П. Мищенко, А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. Санкт – Петербург, 2002. - гл. 15, 16. С. 226 – 236, 244 – 258.
3. Практикум по физической химии. Под ред. С.В. Горбачева. М.: ВШ, 1974, - гл. XIV, С. 322 – 373.

Работа № 14

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ИОДИД-ИОНОВ ИОНАМИ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА

Целью работы является определение частных порядков и общего порядка реакции



Для определения частных порядков по отношению к ионам Fe^{3+} и J^- используют дифференциальный метод Вант-Гоффа. Допускают, что начальная скорость реакции определяется из выражения

$$w_0 = \left(-\frac{dC}{dt} \right)_{t=0} = k C_{\text{Fe}^{3+}}^{0n_1} C_{\text{J}^-}^{0n_2}, \quad (3.23)$$

где $C_{\text{Fe}^{3+}}^0$ и $C_{\text{J}^-}^0$ - начальные концентрации ионов Fe^{3+} и J^- , n_1 и n_2 – частные порядки.

После логарифмирования (3.23) получим

$$\ln w_0 = \ln k + n_1 \ln C_{Fe^{3+}}^0 + n_2 \ln C_{J^-}^0. \quad (3.24)$$

Для нахождения n_1 в серии опытов изменяют концентрацию ионов Fe^{3+} , а начальную концентрацию ионов J^- сохраняют постоянной. В этом случае

$$\ln w_0 = a_2 + n_1 \ln C_{Fe^{3+}}^0, \quad (3.25)$$

где $a_2 = \ln k + n_2 \ln C_{J^-}^0$ является постоянной величиной.

Если в серии опытов изменять начальную концентрацию ионов J^- , а концентрацию Fe^{3+} сохранять постоянной, то уравнение (3.24) преобразуется к виду

$$w_0 = a_1 + n_2 \ln C_{J^-}^0, \quad (3.26)$$

где $a_1 = \ln k + n_1 \ln C_{Fe^{3+}}^0 = const$.

Уравнения (3.25) и (3.26) используют для определения частных порядков n_1 и n_2 .

Последовательность выполнения работы

Определение частного порядка n_1 . В колбу объемом 200 мл наливают поочередно растворы $Fe(NO_3)_3$, HNO_3 , KNO_3 в тех соотношениях, которые указаны в таблице 3.8.

Таблица 3.8

Исходные составы растворов $V=80 \text{ см}^3$ при определении n_1

Раствор	Объемы растворов, см^3			
	1	2	3	4
1/50 М $Fe(NO_3)_3$	10	20	30	40
0,1 М HNO_3	10	10	10	10
0,1 М KNO_3	40	30	20	10
H_2O	20	20	20	20

В колбу с первым раствором добавляют несколько капель 1 % раствора крахмала, 20 мл 0,025 М КJ, раствор энергично перемешивают. Момент вливания раствора КJ в колбу принимают за начало реакции (включают секундомер). Реакционная смесь окрашивается в синий цвет. Через 2 мин после начала реакции реакцию смесь титруют (быстро) 0,01 н $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до исчезновения синей окраски. Отмечают на бюретке объем добавленного раствора и время повторного появления синей окраски. Через 2 мин снова добавляют раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до исчезновения синей окраски. Записывают объем добавленного тиосульфата и время появления синей окраски. Эту операцию повторяют 6-8 раз.

Аналогичные опыты выполняют с растворами 2, 3 и 4.

Концентрация ионов Fe^{2+} рассчитывают по формуле

$$C_x = C_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V}, \quad (3.27)$$

где V – объем реакционной смеси, см^3 .

Результаты кинетических измерений заносят в таблицу 3.9.

Таблица 3.9

Результаты кинетических измерений с растворами 1, 2, 3 и 4

Раствор, $C_{\text{Fe}^{3+}}^0$, М	№ п/п	t, мин	$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$, см^3	C_x , М	$\frac{1}{C_x}$	$\frac{1}{t}$	$\frac{1}{\beta}$
$2 \cdot 10^{-3}$	1	2					
	2	4					
		...					
	6	12					
$4 \cdot 10^{-3}$							
$6 \cdot 10^{-3}$							
$8 \cdot 10^{-3}$							

Для нахождения скорости реакции в начальный момент времени удобно использовать эмпирическое уравнение

$$\frac{1}{C_x} = \alpha + \beta \frac{1}{t}, \quad (3.28)$$

где $\frac{1}{\beta} = w_0 = \left(\frac{dC_x}{dt} \right)_{t=0}$.

Величина β определяется из тангенса угла наклона прямой в координатах $\frac{1}{C_x} - \frac{1}{t}$. На основании полученных значений $\frac{1}{\beta}$ в четырех

опытах строят график в координатах $\frac{1}{\beta} - \ln C_{Fe^{3+}}^0$. Согласно (3.25)

тангенс угла прямой будет равен частному порядку n_1 .

Определение частного порядка n_2 . Методика работы такая же, как и при определении частного порядка n_1 (по отношению к ионам Fe^{3+}), только вместо исходных растворов с $Fe(NO_3)_3$ используют растворы KJ. Составы растворов KJ, HNO_3 и KNO_3 указаны в таблице 3.9.

Таблица 3.9

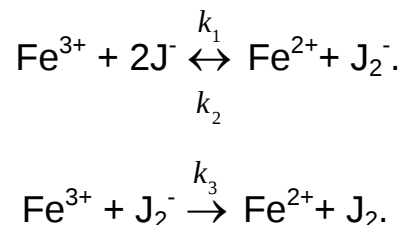
Исходные составы растворов $V=80 \text{ см}^3$ при определении n_2

Раствор	Объемы растворов, см^3			
	1	2	3	4
0,025 М KJ	10	20	30	40
0,1 М HNO_3	10	10	10	10
0,1 М KNO_3	32,5	30	27,5	25
H_2O	27,5	20	12,5	5

В колбу объемом 200 мл с раствором 1 добавляют несколько капель 1 % раствора крахмала и 20 мл 1/50 М $Fe(NO_3)_3$. Отмечают время начала реакции. В дальнейшем методика проведения опыта такая же, как и при определении порядка n_1 (см. выше). Опытные и расчетные данные заносят в аналогичные таблицы. Порядок реакции n_2 (по отношению к

ионам J^-) находят из графика в координатах $\ln w_0 - \ln C_{J^-}^0$. Общий порядок реакции равен сумме частных порядков n_1 и n_2 .

Допуская механизм реакции:



и применяя к промежуточному веществу J_2^- принцип стационарности, можно получить

$$n = n_1 + n_2 = 3,$$

если исходить из разумных предположений.

Примечание. Вместо азотнокислой соли Fe^{3+} можно использовать FeCl_3 .

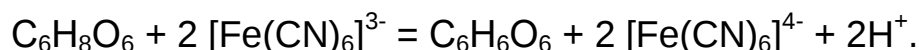
Задания к лабораторной работе

1. Построить графики зависимостей $\ln w_0 - \ln C_{\text{Fe}^{3+}}^0$ и $\ln w_0 - \ln C_{J^-}^0$.
2. Обработать экспериментальные данные по методу наименьших квадратов.
3. Определить частные порядки n_1 и n_2 .
4. Вывести выражение для скорости реакции, исходя из вышеприведенного механизма.
5. Сделав разумные предположения покажите в каком случае выведенное уравнение совпадает с экспериментальным. Найдите общий порядок реакции.
6. В каком случае можно не учитывать скорость обратной реакции. Как влияет температура?

Работа № 15

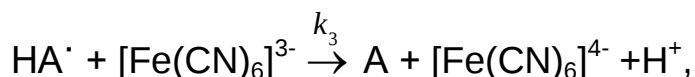
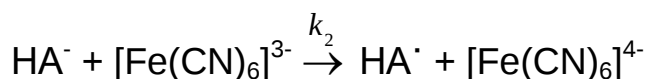
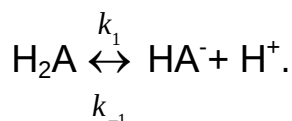
ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТА (III) АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Слабыми окислителями аскорбиновая кислота окисляется до $C_6H_6O_6$. Реакция протекает по уравнению



В присутствии сильных окислителей происходит разрушение аскорбиновой кислоты.

Механизм восстановления гексацианоферрата (III) аскорбиновой кислотой (H_2A) в кислой среде включает образование промежуточного соединения аскорбат-иона (HA^-) и свободного радикала аскорбиновой кислоты ($HA^\cdot$), который атакуется ферроцианид-ионом:



где $A = C_6H_6O_6$ – дегидроаскорбиновая кислота.

Применяя метод стационарных концентраций, получим выражение для скорости реакции в предположении, что $[Fe(CN)_6]^{3-} \ll [H_2A]$:

$$w = -\frac{d}{dt}[Fe(CN)_6]^{3-} = \frac{2k_1k_2[H_2A] \cdot [Fe(CN)_6]^{3-}}{k_{-1}[H^+]}. \quad (3.29)$$

Уравнение (3.20) перепишем в виде

$$w = k'[H_2A] \cdot [Fe(CN)_6]^{3-}, \quad (3.30)$$

где $k' = \frac{2k_1 k_2}{k_{-1} [H^+]}$ зависит от pH раствора.

За скоростью реакции следят по определению концентрации неизрасходованного гексацианоферрата (III) со временем. Концентрацию $[Fe(CN)_6]^{3-}$ определяют на фотоэлектроколориметре КФК -3 с синим светофильтром или на монохроматоре при 400-450 нм.

Для того чтобы pH раствора оставался постоянным и ионную силу раствора можно считать постоянной, необходима высокая начальная концентрация серной кислоты (pH=1-2). Поскольку реакционная смесь содержит 10-кратный избыток аскорбиновой кислоты по сравнению с содержанием $K_3[Fe(CN)_6]$, реакции в соответствии с уравнением (3.30) должна иметь первый порядок по $[Fe(CN)_6]^{3-}$. В связи с этим зависимость $\ln[Fe(CN)_6]^{3-} - t$ должна быть линейной. Искривление зависимости будет указывать на отклонение порядка реакции от 1.

Последовательность выполнения работы

Подготовить фотоколориметр для измерений. Включить прибор в сеть, выдержать время необходимое для стабилизации прибора, настроить его и подобрать соответствующий светофильтр.

Подготовить и термостатировать две колбы с водными сернокислыми растворами реагентов (pH=1-2): одну мерную колбу вместимостью 100 см³ заполнить до метки 4·10⁻⁴ М раствором $K_3[Fe(CN)_6]$, в другую колбу вместимостью 200-250 см³ поместить 100 см³ 3·10⁻³ М раствора аскорбиновой кислоты. Затем смешать растворы в колбе с аскорбиновой кислотой. Момент сливания растворов отметить по часам как время начала реакции. Колбу с реакционной смесью поместить в термостат. Из реакционной смеси по ходу реакции отбирать пробы по 10 см³ (или большего объема в зависимости от используемой кюветы), быстро охлаждать их в холодной воде со льдом и измерить их оптическую плотность. Первую пробу отобрать через 5

мин после начала реакции, вторую – через 10 мин, далее – в соответствии с темпом изменения оптической плотности. Полученные результаты измерений записать в таблицу 3.10.

Заменяв концентрацию $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ на оптические плотности получим расчетное уравнение

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

где D_t - оптическая плотность в момент времени t ,

D_0 - начальная оптическая плотность.

Значение D_0 определяется экстраполяцией по графику $\ln D_t - t$.

среднее значение k_{cp} сравнить с константой, найденной графическим способом.

Таблица 3.10

Результаты измерений оптической плотности при изучении кинетики
реакции восстановления $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ в кислой среде

Температура опытов $^{\circ}\text{C}$, исходная концентрация $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$,
исходная концентрация аскорбиновой кислоты , pH = .

№ пробы	t, мин от начала реакции	D_t	$\ln D_t$	$\ln \frac{D_0}{D_t}$	k	$k' = \frac{k}{[H_2A]}$, мин·л·моль ⁻¹
1						
2						
...						
10						

Аналогичные опыт и расчеты провести при той же температуре, но исходные растворы должны содержать одинаковые концентрации $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и аскорбиновой кислоты.

Задания к лабораторной работе

1. Построить график зависимости $\ln D_t - t$.
2. Обработать экспериментальные данные по методу наименьших квадратов.
3. Рассчитать значения k_{cp} аналитическим и графическим путем, сравнить эти значения.
4. Изучить кинетику реакции при двух температурах (25^0 и 40^0 C), рассчитать энергию активации.
5. Провести измерения кинетики реакции в растворе при другой ионной силе путем добавления соли Na_2SO_4 в концентрациях от 0,1 до 0,2 моль/дм³.