

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна
Должность: проректор по учебной работе
Дата подписания: 20.08.2020 10:18:38
Уникальный программный ключ:
0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fda56d089

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебной работе
О.Г. Локтионова
« 21 » 08 2020



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ЧАСТЬ 3

методические указания к выполнению лабораторных работ для студен-
тов направлений 18.03.01 – Химическая технология и 04.03.01 - Химия

Курск 2020

УДК 541.1

Составитель С.Д. Пожидаева

Рецензент

Кандидат химических наук, доцент Г.В. Бурых

Физическая химия. Часть 3 : методические указания к выполнению лабораторных работ для студентов направлений 18.03.01 – Химическая технология и 04.03.01 - Химия / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: С.Д. Пожидаева. Курск, 2020. 29 с.: рис. 6, табл. 12.

Содержат методические указания к выполнению лабораторных работ.

Приведены содержание и объём лабораторных работ, методика их проведения, что помогает понять теоретические положения курса. В методические указания включены вопросы для повторения пройденного материала.

Методические указания соответствуют требованиям программы для студентов направлений 18.03.01 – Химическая технология и 04.03.01 – Химия.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать *21.02.20*. Форма 60x84 1/16.
Усл. печ. л. *14*. Уч.-изд. л. *13*. Тираж 30 экз. Заказ. *98*. Бесплатно
Юго-Западный государственный университет.
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр
Введение	3
Требования к отчету к лабораторным работам	4
Лабораторная работа №1. Инструктаж по технике безопасности и охране труда. Порядок обработки результатов эксперимента, оценки погрешности измерений	5
Лабораторная работа №2. Исследование электропроводности растворов слабых электролитов и расчет константы диссоциации.....	8
Лабораторная работа №3. Электропроводность растворов сильных электролитов.....	10
Лабораторная работа № 4. Определение растворимости и произведения растворимости малорастворимой соли.....	11
Лабораторная работа № 5 Кондуктометрическое титрование смесей кислот и их солей.....	12
Лабораторная работа № 6. Определение степени загрязнения образцов воды.....	13
Лабораторная работа № 7. Измерение ЭДС растворов электролитов с помощью стеклянного электрода.....	13
Лабораторная работа № 8. Потенциометрическое определение рН растворов.....	14
Лабораторная работа № 9. Определение константы диссоциации слабой кислоты и константы гидролиза соли.....	15
Лабораторная работа № 10. Исследование свойств буферных растворов.....	16
Лабораторная работа № 11. Измерение потенциалов отдельных электродов и ЭДС Даниэля-Якоби.....	18
Лабораторная работа № 12. Определение термодинамических функций реакции, протекающей в элементе Даниэля-Якоби	21
Лабораторная работа № 13. Кислотно-основное потенциометрическое титрование.....	22

Лабораторная работа № 14. Определение скорости электрохимической коррозии металлов.....	23
Контрольные вопросы.....	24
Библиографический список	29

Введение

Электрохимия – раздел физической химии, который рассматривает системы, содержащие ионы (растворы или расплавы электролитов) и процессы, протекающие на границе двух фаз с участием заряженных частиц.

Постоянное расширение сферы использования электрохимии и электрохимических технологий привело к тому, что получение и использование этих знаний необходимо для выпускников химических специальностей.

Развитие электрохимии как науки происходило посредством тесного взаимовлияния и взаимодействия с другими отраслями знаний. Начиная от получения электрической энергии в аккумуляторах до современных топливных элементов, от модифицирования поверхности электроосаждением металлов и сплавов до современных нанотехнологий - это путь развития прикладной электрохимии, приложений электрохимических процессов в технике и различных современных технологиях. Сфера приложения электрохимии в технологиях совершенно различного направления постоянно расширяется, особенно в настоящее время.

В методических указаниях рассматриваются электрохимические методы анализа, основы эксперимента, используемая в электрохимических методах анализа аппаратура. Представлены работы по одной из основных областей электрохимических методов анализа - кондуктометрии. Перед выполнением каждой лабораторной работы студентам необходимо ознакомиться с теоретическим материалом учебника, чтобы с минимальными затратами времени понять смысл, теоретическое обоснование и следствия проводимого эксперимента.

При работе с оборудованием и имеющимися установками нужно строго руководствоваться прилагаемыми инструкциями и соблюдать правила техники безопасности.

В методических указаниях излагаются требования к подготовке

и проведению лабораторных работ, написанию отчета в плане его построения и оформления. В методику включена теоретическая вводная часть, описание используемого в работе оборудования, принцип его работы, порядок выполнения эксперимента, методы обработки и анализа полученных результатов работы.

Работы предназначены для закрепления теоретических знаний по основным разделам физической химии, освоения методов физико-химического исследования, получения навыков математической обработки экспериментальных данных и объяснения выявленных закономерностей.

Представлены лабораторные работы по разделу физической химии «Электрохимия».

Требования к отчету к лабораторным работам по физической химии

Отчет должен содержать ответы на следующие пункты:

- ◆ Название и цель работы;
- ◆ используемые приборы и оборудование;
- ◆ методика выполнения эксперимента с указанием конкретных действий;
- ◆ таблицы, графики, оформленные в соответствии с ГОСТ;
- ◆ полученные результаты с оценкой погрешности измерения;
- ◆ вывод.

Лабораторная работа №1

Инструктаж по технике безопасности и охране труда. Порядок обработки результатов эксперимента, оценки погрешности измерений

Цель работы: ознакомиться с инструктажем по технике безопасности и охране труда в лаборатории и порядком обработки результатов.

Порядок выполнения работы

1. Ознакомиться с инструктажем по технике безопасности и охране труда в лаборатории, программа проведения инструктажа по охране труда при работе в лаборатории.

2. Ответить на вопросы преподавателя по технике безопасности и охране труда в лаборатории.

3. После проведения инструктажа расписаться в журнале

4. Изучение правил построения таблиц:

4.1. Таблица должна состоять из строк и столбцов, расположенных в определенной последовательности: в первом столбце (или строке) записываются заданные величины, во втором и последующих экспериментально полученные, табличные и расчетные.

4.2. Каждый столбец (или строка) должен быть подписан с указанием величины и единиц измерения.

4.3. Если цифры, записанные в таблице, представлены как произведение двух величин, одна из которых число 10^n , то этот общий множитель выносят в обозначение столбца, и если его записывают как произведение к буквенному обозначению величины, то знак в показателе степени изменяют на противоположный.

4.4 Цифры, соответствующие заданным данным в столбце, следует записывать либо в порядке возрастания величины, либо в порядке убывания.

4.5. При записи чисел в столбце следует каждый разряд цифр записывать один под другим: десятки под десятками, единицы под единицами, десятые доли под десятыми и т. д.

5. При обработке результатов измерений широко пользуются графиками, которые позволяют более наглядно, чем таблицы представить взаимные связи между изучаемыми величинами и осуществлять ряд вычислительных операций, в том числе интерполяцию, экстраполяцию, дифференцирование. Графики облегчают сравнение величин, позволяют обнаружить точки перегиба, максимума или минимума, наибольшие и наименьшие скорости изменения величин и другие особенности, которые недостаточно проявляются в таблицах. При помощи графиков можно установить характер зависимости между измеряемыми величинами и ее математическое выражение.

Примеры использования графиков: 1) определение свойств веществ (систем) на основе характера зависимости между исследуемыми величинами; 2) количественное определение содержания вещества в смеси на основе калибровочной кривой; 3) определение констант в уравнении; 5) графическое дифференцирование.

6. Изучение правил построения графиков.

6.1. При построении графиков необходимо провести оси координат, обозначить величины, откладываемые по осям, и единицы их измерения.

6.2. Правила выбора масштаба при построении графиков

1) Разделить оси координат на равные отрезки, каждый из которых обозначить в соответствии с выбранным масштабом. Длина отрезков и их значения по осям "X" и "У" могут не совпадать.

2) Масштаб выбрать таким, чтобы легко можно было отложить данную величину или прочесть искомую с заданной точностью. Цена деления (например, 1 клеточка на миллиметровой бумаге) масштаба должна соответствовать точности откладываемой величины.

3) Цена деления по осям "X" и "У" может не совпадать.

4) Масштаб должен быть таким, чтобы график занимал все поле между осями координат, а линия графика шла под углом 45°. Метод интерполяции в этом случае дает наибольшую точность.

5) Чтобы график занимал все поле чертежа, иногда величины следует откладывать не от "0".

6.3. Проведение линии графика по экспериментальным точкам:

1) Линия графика не должна быть ломаной (если это не имеет место из теоретических соображений).

2) При проведении линии не обязательно, чтобы все точки легли на нее. Линию следует провести так, чтобы число точек, которые на нее не легли, и расстояние их от кривой по одну сторону равнялись числу точек и расстоянию их от кривой по другую сторону.

3) Линию графика следует проводить тонкой, но видимой.

6.4. Рекомендации к оформлению графика.

1) Все графики выполняются на миллиметровой бумаге размером в страницу листа лабораторного журнала.

2) Оси координат и линию графика рекомендуется проводить карандашом. Обозначения осей координат, масштабных отрезков и точек на поле графика - чернилами.

3) На листе, где выполнен график, должны быть указаны номер или тема работы и название графика.

4) При проведении графиков можно пользоваться правилом предварительного округления более точных данных: если некоторые данные имеют больше десятичных знаков или больше значащих цифр, чем другие, то их предварительно следует округлить, сохраняя лишь одну лишнюю цифру.

Лабораторная работа №2

Исследование электропроводности растворов слабых электролитов и расчет константы диссоциации

Цель работы: приобрести навыки измерения электропроводности растворов; освоить методику определения электропроводности и исследовать зависимость электропроводности раствора электролита от концентрации.

Порядок выполнения работы

1. Подготовить прибор к работе. Для проведения работы надо предварительно промыть электроды, сосуд для измерений дистиллированной водой.

2. Приготовить по 6-8 растворов слабого электролита.

3. Сполоснуть электрод исследуемым раствором, затем погрузить его в раствор. Осторожно перемешать, постукивая кончиком электрода о дно сосуда для удаления пузырьков воздуха. Измерения проводить, начиная с дистиллированной воды и разбавленных растворов. Растворы перед определением электропроводности термостатировать 10-15 минут при комнатной температуре. Измерения проводить не менее трех раз. Объем исследуемого раствора должен быть таким, чтобы уровень раствора в сосуде был выше платиновых пластинок не менее, чем на 1 см.

4. Определить удельную электропроводность для всех приготовленных растворов электролитов после установления постоянного значения χ См/м. Полученные значения внести в таблицу 1.

Таблица 1 - Результаты измерения электропроводности и определение на их основе характеристики раствора

№	Электролит, его концентрация	Характеристики раствора			
		χ , См·м ⁻¹	λ , См·м ² ·моль ⁻¹	α	$K_{\text{дисс}}$

5. При измерении электрической проводимости любой жидкости или раствора необходимо знать постоянную ячейки $K_{\text{яч}}$, с которой производят измерения. Значение $K_{\text{яч}}$ определить из уравнения

$$\chi_{\text{KCl(табл)}} = K_{\text{яч}} \cdot \chi_{\text{KCl}}$$

по измеренному сопротивлению $\chi_{\text{КСI}}$ для любого стандартного раствора хлорида калия с известной удельной проводимостью. Значения $\chi_{\text{КСI(табл)}}$ для стандартных растворов КСИ при различных температурах приведены в справочнике.

6. При малых концентрациях электролитов необходимо учитывать электрическую проводимость самой воды. Для обычной дистиллированной воды, содержащей CO_2 за счет контакта с воздухом, удельная электрическая проводимость при 25°C равна 10^{-6} См/см. Для точного определения электрической проводимости электролита необходимо из удельной электрической проводимости раствора вычесть электрическую проводимость воды:

$$\chi_{\text{соли}} = \chi_{\text{раствора}} - \chi_{\text{воды}} .$$

Для определения электропроводности воды тщательно промыть электроды дистиллированной водой, налить в сосуд для измерений такой же объем свежеперегнанной или прокипяченной дистиллированной воды и измерить электропроводность. Измерение фиксировать после того, как значение на экране перестанет изменяться.

7. По полученным данным рассчитать эквивалентную электропроводность. Полученные результаты занести в таблицу 1.

8 Построить график зависимости удельной и эквивалентной электропроводности от концентрации. $\lambda = f(C)$, $\chi = f(C)$.

9. Рассчитать степень диссоциации слабого электролита для 6 – ти концентраций. Построить график зависимости степени диссоциации электролита от концентрации ($\alpha = f(C)$).

10. Рассчитать константу диссоциации слабого электролита и показать, что она не зависит от разбавления раствора. Постоянство полученных значений $K_{\text{дисс}}$ (в пределах ошибки опыта) доказывает правильность закона разведения Оствальда.

11. Проверить закон Оствальда графическим способом. Для слабых электролитов с малой величиной $\alpha \ll 1$

$$K_{\text{дисс}} = \frac{\lambda^2 C}{(\lambda^\infty)^2} ,$$

после логарифмирования и преобразования которого имеем:

$$\lg \lambda = \lg(\lambda^\infty \sqrt{K_{\text{дисс}}}) - \frac{1}{2} \lg C .$$

Согласно полученному соотношению для слабых электролитов

между логарифмом эквивалентной электропроводности и логарифмом концентрации раствора существует прямая зависимость.

12. Построить график зависимости $\lg \lambda = f(\lg C)$. При экстраполяции прямой на $\lg C$ по величине отсекаемого отрезка определить величину $\lg(\lambda^\infty \sqrt{K_{\text{дисс}}})$, по которой, определив из справочника λ^∞ , рассчитать $K_{\text{дисс}}$.

13. Написать общий вывод о выполнимости закона Оствальда.

Лабораторная работа №3

Электропроводность растворов сильных электролитов

Цель работы: с помощью кондуктометра изучить зависимость эквивалентной электрической проводимости λ растворов сильного электролита от концентрации, графическим методом найти λ^∞ и константу A в уравнении Кольрауша $\lambda = \lambda^\infty - A\sqrt{C}$.

Порядок выполнения работы

1. Подготовить прибор к работе, предварительно промыв электроды дистиллированной водой.

2. Приготовить из исходного раствора сильного электролита последовательным разбавлением исходного раствора 5-6 растворов с концентрациями в пределах 0,1 - 0,001 н.

3. Выполнить измерения, как описано в лабораторной работе №2.

4. Определить постоянную сосуда $K_{\text{яч}}$ и воды.

5. Вычислить χ солей как описано в лабораторной работе №2.

Полученные значения внести в таблицу 2.

Таблица 2 - Результаты измерения электропроводности растворов сильных электролитов

№	Электролит, его концентрация	Характеристики раствора			
		$\chi, \text{См}\cdot\text{м}^{-1}$	$\lambda, \text{См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль}^{-1}$	$\lambda^\infty, \text{См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль}^{-1}$	$\sqrt{C}, (\text{моль/л})^{1/2}$

6. Рассчитать теоретическое значение λ^∞ , пользуясь справочными данными для λ^+ и λ^- с учетом температуры опыта.

7. Построить графики зависимости удельной и эквивалентной электропроводности от концентрации. $\lambda = f(\sqrt{C})$, $\chi = f(C)$.

8. По графику зависимости $\lambda = f(\sqrt{C})$ экстраполяцией определить предельное значение эквивалентной электропроводности λ^∞ , сравнить его с величиной, рассчитанной по закону Кольрауша.

9. Определить угловой коэффициент прямой. Записать уравнение Кольрауша с численными значениями констант.

10. Написать общий вывод

Лабораторная работа №4

Определение растворимости и произведения растворимости малорастворимой соли

Цель работы: определить растворимость и произведение растворимости малорастворимой соли путем измерения электропроводности раствора.

Порядок выполнения работы

Для определения произведения растворимости труднорастворимой соли путем измерения электрической проводимости нужно взять хорошо очищенную воду (дважды перегнанную) с $\chi_{H_2O} < 2 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Воду надо хранить в посуде из кварца или стекла пирекс. Перед определением воду кипятить для удаления CO_2 , пока не выкипит около 1/3 объема. После кипячения воду охладить, закрыв колбу пробкой, в которую вставлена трубка с натронной известью (смесь гидроокиси кальция с небольшим количеством едкого натра) для поглощения CO_2 .

1. Исследуемую соль в количестве 2 г тщательно очистить от примесей: для этого ее растереть в небольшом количестве воды (30 мл), предварительно очищенной описанным выше способом, а потом 3 раза промыть посредством декантации.

2. Соль поместить в сосуд, залить 100 мл воды, тщательно взболтать в течение 20 мин.

3. Отфильтровать через стеклянный фильтр на насосе Камовского.

4. Полученный фильтрат пропустить еще раз через фильтр с осадком.

5. Полученный раствор нагреть до 25°C в термостате. При выпадении осадка отделить его, а в полученный раствор ввести электроды и измерить электропроводность.

6. Осадок в фильтре промыть еще раз 100 мл воды, термостатировать при температуре 40°C 20 мин.

7. Оделить выпавший осадок по п.3-4 и измерить электропроводность полученного раствора при температуре 40°C.

8. Повторить операцию при нескольких температурах.

9. Вычислить электропроводность при бесконечном разбавлении

$$\lambda^\infty = [\lambda_K + \alpha_K \lambda_K (t-18)] + [\lambda_A + \alpha_A \lambda_A (t-18)].$$

где λ_K , α_K - электропроводность и коэффициент катиона (из справочника), λ_A , α_A - электропроводность и коэффициент аниона (из справочника).

10. Вычислить растворимость соли по формуле:

$$C = 1000 \frac{(\chi_p - \chi_{H_2O})}{\lambda^\infty} .$$

11. Найденную концентрацию используют для расчета произведения растворимости.

12. Построить зависимость $\lg PP = f(1/T)$.

13. По тангенсу угла наклона полученной прямой определить термодинамические параметры: энтальпию ($tg \varphi = -\Delta H/2,3R$), энергию Гиббса ($\Delta G = RT \ln PP$), энтропию ($\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T$).

Лабораторная работа №5

Кондуктометрическое титрование смесей кислот и их солей

Цель работы: методом измерения электрической проводимости определить концентрацию неизвестного раствора, содержащего смеси кислоты и соли.

Порядок выполнения работы

1. Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл разбавить дистиллированной водой и перемешать.

2. 10 мл приготовленного раствора пипеткой перенести в ячейку для титрования, долить дистиллированной воды столько, чтобы уровень раствора полностью покрыл рабочую часть электродов (40—50 мл). Включить перемешивание раствора.

3. Провести титрование два раза. В первый раз добавлять титрующий раствор по 0,5 мл. Измерять электрическую проводимость после каждого прибавления титранта через некоторое время (2-3 мин), необходимое для охлаждения раствора до температуры термостата.

4. Найдя таким образом приблизительно область перегиба, титрование повторить, добавляя в области, близкой к точке эквивалентности, титрант уже маленькими дозами, по 0,1-0,2 мл

5. Построить кривую титрования в координатах « χ - объем титранта, пошедший на титрование».

6. По излому на кривой определить конечную точку титрования и, пользуясь расчетными формулами титриметрического анализа, вычислить содержание компонентов в смеси.

Лабораторная работа №6

Определение степени загрязненности образцов воды

Цель работы: исследовать кондуктометрическим методом степень загрязненности образцов воды посторонними электролитами.

Порядок выполнения работы

1. Измерить электропроводность всех предложенных образцов воды. Эксперимент проводить аналогично работе 1.

2. Рассчитать значения удельной электропроводности образцов воды. Результаты занести в таблицу 3

Таблица 3 - Результаты измерения электропроводности образцов воды

№	Образец воды	L, См	χ , См·м ⁻¹

3. Сделать вывод об относительной степени чистоты образцов воды, расположив их в ряд по мере уменьшения удельной электрической проводимости.

Лабораторная работа №7

Измерение ЭДС растворов электролитов с помощью стеклянного электрода

Цель работы: приобрести навыки работы с рН-метром, освоить методику определения рН и э.д.с. раствора, исследовать зависимости этих характеристик от концентрации.

Порядок выполнения работы

1. Подготовить прибор к работе.

2. Приготовить серию растворов с различным значением рН путем разбавления исходного раствора.

- Измерить рН и э.д.с. полученных растворов.
- Рассчитать значение pH_x по измеренному значению э.д.с. раствора $E_{ИЗМ}$. Для этого воспользоваться формулой

$$pH_x = pH_{H_2O} - \frac{E_{ИЗМ}}{0,0002 \cdot T},$$

где pH_{H_2O} - значение рН для дистиллированной воды.

- Результаты измерений рН и э.д.с. полученных растворов, а также произведенных расчетов представить в форме таблицы 4.

Таблица 4 - Результаты измерения рН и ЭДС.

С, моль/л	pH_{H_2O}	$E_{ИЗМ}$, В	значение pH_x		Относительная ошибка
			расчетное	экспериментальное	

- По результатам таблицы 4 построить график зависимости $pH_x = f(C)$.

- Рассчитать ионную силу раствора, коэффициент активности и построить графики зависимости $\gamma_{\pm} = f(C)$, $I = f(C)$.

Лабораторная работа №8

Потенциометрическое определение рН растворов

Цель работы: с помощью хингидронного электрода определить рН исследуемого раствора.

Порядок выполнения работы

- Подготовить прибор к работе.
- Собрать цепь по схеме



где справа изображен хингидронный, а слева хлорсеребряный электроды.

ЭДС такой цепи равна

$$E_x = \varphi_{xz} - \varphi_{xc} = \varphi_{xz}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - \varphi_{xc} = \varphi_{xz}^0 - \frac{2,303RT}{F} pH - \varphi_{xc}$$

- Приготовить хингидронный электрод следующим образом: в

стаканчик с исследуемым раствором добавить небольшое количество порошка хингидрона при помешивании до получения насыщения раствора (на поверхности раствора плавают небольшой избыток порошка). Погрузить в полученный раствор платиновый электрод. И соединить приготовленный таким образом хингидронный электрод с помощью солевого мостика с электродом сравнения. Произвести измерение ЭДС.

4. Опыт повторить два раза со свежей порцией раствора. Значение ЭДС в параллельных опытах не должно отличаться более чем на 0,0005 В.

5. По измеренному значению E_x рассчитать рН раствора и при сходимых результатах определить рН контрольного раствора.

$$pH = \frac{\varphi_{xz}^0 - \varphi_{xc} - E_x}{2,303RT / F},$$

здесь φ_{xz}^0 - стандартный потенциал хингидронного электрода, рассчитывают по формуле:

$$\varphi_{xz}^0 = 0,6992 - 7,4 \cdot 10^{-4} (t - 25^\circ\text{C}).$$

φ_{xc} - электродный потенциал насыщенного хлорсеребряного электрода; при $t^\circ\text{C}$ опыта берут из справочных таблиц,

E_x - измеренное значение ЭДС исследуемой цепи.

6. Результаты занести в отчет по лабораторной работе и сделать соответствующий вывод.

Лабораторная работа №9

Определение константы диссоциации слабой кислоты и константы гидролиза соли

Цель работы: определить константу диссоциации слабой кислоты, константу и степень гидролиза соли.

1. Подготовить прибор к работе.

2. Приготовить серию растворов слабой кислоты и серию растворов ее соли с концентрацией в пределах 0,01 - 0,5 моль/л.

3. Измерить рН этих растворов. Полученные результаты занести в таблицу 5.

4. Построить график $pH = f(\lg C)$ для растворов кислоты, по которому определяют $pK_{\text{дисс}}$ и затем рассчитывают $K_{\text{дисс}}$ слабой кислоты $pH = \frac{1}{2} pK_{\text{дисс}} - \frac{1}{2} \lg C$,

Таблица 5 - Результаты измерения рН растворов

Исследуемый раствор	С, г-экв/л	рН	lgC

5. Рассчитать величины констант и степени гидролиза β .

$$\beta = \frac{[OH^-]}{C_{соли}}$$

6. Результаты занести в отчет по лабораторной работе и сделать соответствующий вывод.

Лабораторная работа №10

Исследование свойств буферных растворов

Цель работы: исследовать основные закономерности буферных растворов, построить буферную диаграмму.

Порядок выполнения работы

1. Подготовить прибор к работе.
2. Для построения буферной диаграммы приготовить кислые буферные смеси из слабой кислоты и ее соли с различным соотношением реагентов.
3. Измерить рН полученных буферных растворов и проверить уравнение

$$pH = pK_{к-ты} + \lg \frac{[сопь]}{[кислота]},$$

где выражение в квадратных скобках означает аналитическую концентрацию соли и кислоты в буферном растворе. Результаты и данные расчетов представить в виде таблицы 6.

4. Рассчитать буферную емкость буферной смеси. Для этого приготовить 200 мл буферного раствора и разлить в 5 колб по 40 мл.

Таблица 6 – Данные для построения буферной диаграммы

№	Буферная смесь	$\frac{[сопь]}{[кислота]}$	$\lg \frac{[сопь]}{[кислота]}$	рН _{теор}	рН _{изм}

- 4.1. В полученные колбы добавить различное количество щелочи и измерить рН полученных растворов. Результаты и данные расчетов представить в виде таблицы 7.

Таблица 7 – Данные для определения буферной емкости

№	Буферная смесь и количество щелочи - x	pH

4.2. По экспериментальным данным построить калибровочный график $pH = f$ (количество прилитой щелочи, моль). По углу наклона определить буферную емкость

$$\beta = \frac{dC}{dpH}$$

4.3. Рассчитать теоретическое значение буферной ёмкости:

$$\beta = 2,303 \frac{a^2 - x^2}{2a}$$

где a – количество эквивалентов кислоты НА,

x – количество эквивалентов сильного основания, добавленного к буферной смеси.

4.4. Определить $\beta_{\max} = 2,303 \frac{a}{2}$

4.5. Построить график зависимости β/β_{\max} от величины отклонения pH от значения $pK_{\text{кисл}}$.

5. Построить калибровочный график для универсальной смеси Бриттона (0,04М $H_3BO_3 \times 0,04M CH_3COOH \times 0,04M H_3PO_4 + x NaOH$), которая охватывает интервал от 2 до 12. Для этого приготовить 5-10 буферных растворов по таблице 8, определить их pH.

Таблица 8 – Составы для универсальной смеси Бриттона

Объем, мл		pH	Объем, мл		pH
смеси кислот 0,04 М	щелочи 0,2 н.		смеси кислот 0,04 М	щелочи 0,2 н.	
1	2	3	4	5	6
100,0	2	1,81	47,5	52,5	7,00
97,5	2,5	1,89	45,0	55,0	7,24
95,0	5,0	1,98	42,5	57,5	7,54
92,5	7,5	2,09	40,0	60,0	7,96
90,0	10,0	2,21	37,5	62,5	8,36
87,5	12,5	2,36	35,0	65,0	8,69
85,0	15,0	2,56	32,5	67,5	8,95
82,5	17,5	2,87	30,5	70,0	9,15
80,0	20,0	3,29	27,5	72,5	9,37

Продолжение таблицы 8

1	2	3	4	5	6
77,5	22,5	3,78	25,0	75,0	9,62
75,0	25,0	4,10	22,5	77,5	9,91
72,5	27,5	4,35	20,0	80,0	10,38
70,0	30,0	4,56	17,5	82,5	10,88
67,5	32,5	4,78	15,0	85,0	11,20
65,0	35,0	5,02	12,5	87,5	11,40
62,5	37,5	5,33	10,0	90,0	1,58
60,0	40,0	5,72	7,5	92,5	11,40
57,5	42,5	6,09	5,0	95,0	11,82
55,0	45,0	6,37	2,5	97,5	11,92
52,5	47,5	6,59	0	100,0	11,98
50,0	50,0	6,80			

6. Построить калибровочный график $pH = f$ (количество прилитой щелочи, моль). Результаты и данные расчетов представить в виде таблицы 9.

7. Пользуясь графиком, приготовить буферный раствор с определенным значением pH и проверить его значение иономером.

Таблица 9 – Построение калибровочного графика для универсальной смеси Бриттона

№	количество 0,2 н. щелочи, мл	pH

8. Сделать соответствующий вывод о свойствах и основных закономерностях буферных растворов.

Лабораторная работа №11

Измерение потенциалов отдельных электродов и ЭДС Даниэля-Якоби

Цель работы: ознакомиться с методикой измерения ЭДС элемента Даниэля-Якоби, сопоставление полученных результатов с теоретически рассчитанными величинами по уравнению Нернста и расчет ошибки.

Порядок выполнения работы

1. Подготовить цинковый и медный электроды к работе. Для этого медную пластинку тщательно зачистить наждачной бумагой. Цинковый электрод зачистить наждачной бумагой и протереть

фильтровальной бумагой до равномерного покрытия электрода амальгамой цинка.

2. Определить потенциал отдельных электродов. Для этого составить цепи с хлорсеребряным электродом по рисункам 1-4.

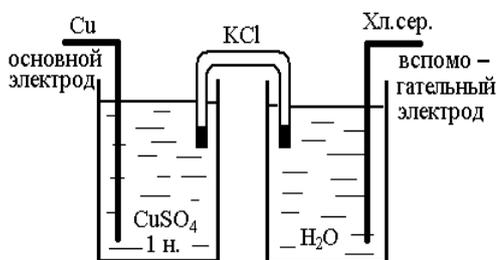


Рисунок 1 - Схема для определения потенциала медного электрода $\text{Cu}|\text{CuSO}_4, 1 \text{ н.} || \text{KCl}||\text{AgCl}|\text{Ag}^+$

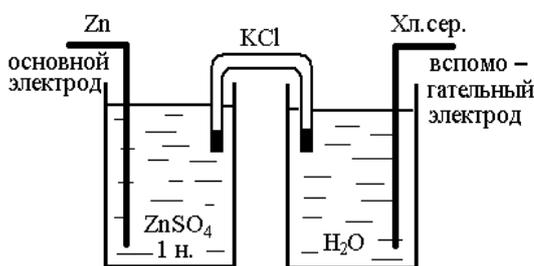


Рисунок 2 - Схема для определения потенциала цинкового электрода $\text{Zn}^{2+}|\text{ZnSO}_4, 1 \text{ н.} || \text{KCl}|| \text{AgCl}|\text{Ag}^+$

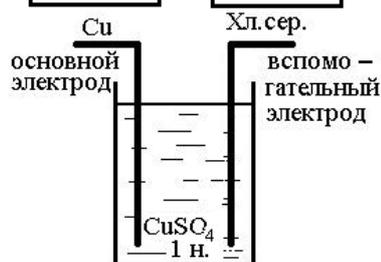


Рисунок 3 - Схема для определения потенциала медного электрода $\text{Cu}|\text{CuSO}_4, 1 \text{ н.} | \text{AgCl}|\text{Ag}^+$

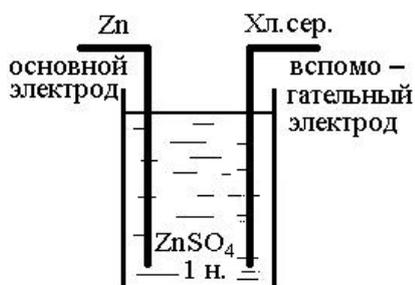


Рисунок 4 - Схема для определения потенциала цинкового электрода $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4, 1 \text{ н.} | \text{AgCl}|\text{Ag}^+$

Медный электрод промыть дистиллированной водой и поместить в раствор требуемой концентрации таким образом, чтобы $\frac{3}{4}$ поверхности электрода была покрыта жидкостью

Цинковый электрод поместить в раствор требуемой концентрации таким образом, чтобы $\frac{3}{4}$ поверхности электрода была покрыта жидкостью.

3. Рассчитать потенциалы электродов, используя формулы

$$E_{\text{изм}} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{хл.сер}},$$

откуда $E_{\text{Cu}} = E_{\text{изм}} + E_{\text{хл.сер}},$

где $E_{хл.сер}$ посмотреть на проводе к электроду или рассчитать по формуле

$$E_{хл.сер} = E_{хл.сер}^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{Cl^-}$$

где $E_{хл.сер}^0 = 0,2224 - 6,4 \cdot 10^{-4}(t - 25) - 3,2 \cdot 10^{-6}(t - 25)^2$;

$$a_{Cl^-} = \sqrt{L_{AgCl}}$$

По аналогии для цинкового электрода

$$E_{изм} = E_{хл.сер} - E_{Zn},$$

откуда $-E_{Zn} = E_{изм} - E_{хл.сер}$

4. Сравнить полученные значения со справочными данными и рассчитать процент ошибки. Полученные результаты занести в таблицу 10.

Таблица 10 – Расчет потенциалов отдельных электродов

Элемент	$E_{изм}, В$	$E_{хл.сер}, В$	$E_{расч}, В$	Ошибка
Cu CuSO ₄ , 1 н. KCl AgCl Ag ⁺				
Zn ZnSO ₄ , 1 н. KCl AgCl Ag ⁺				

$$E_{Zn^{2+} / Zn} = -0,763 В,$$

$$E_{Cu^{2+} / Cu} = 0,337В.$$

5. Собрать элемент Даниэля-Якоби, который состоит из медной пластинки, погруженной в раствор сернокислой меди и цинковой пластинки, погруженной в раствор сернокислого цинка. Соединение между отдельными полуэлементами осуществляется посредством солевого мостика (по схеме рисунка 5)

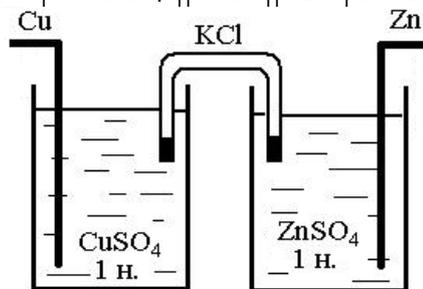


Рисунок 5 - Схема для определения потенциала медного электрода
Zn|ZnSO₄ 1 н.||KCl||CuSO₄, 1 н.|Cu

6. Приготовить серию растворов CuSO₄ и растворов ZnSO₄ различной концентрации.

7. Измерить ЭДС элемента Даниэля-Якоби при различных концентрациях растворов. Полученные результаты занести в таблицу 11.

Таблица 11 – Результаты изменения ЭДС элемента Даниэля-Якоби

Концентрация, г-экв/л		E _{изм} , В	E _{расч} , В	Ошибка
CuSO ₄	ZnSO ₄			
1	1			
1	0,01			
0,01	1			
0,01	0,01			

$$E_{расч} = E_{Cu} - E_{Zn} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}$$

8. Сделать соответствующий вывод

Лабораторная работа №12

Определение термодинамических функций реакции, протекающей в элементе Даниэля-Якоби

Цель работы: приготовить гальванический элемент и измерить его ЭДС при различных температурах, вычислить температурный коэффициент, а также изменение энтальпии, изобарно-изотермического потенциала и энтропии для реакции, протекающей в элементе Даниэля-Якоби, определить максимально полезную работу.

Порядок выполнения работы

1. Подготовить цинковый и медный электроды к работе.
2. Собрать элемент Даниэля-Якоби из медной пластинки, погруженной в 1 н. раствор сернокислой меди и цинковой пластинки, погруженной в 1 н. раствор сернокислого цинка таким образом, чтобы электроды на $\frac{3}{4}$ были погружены в раствор по схеме, представленной на рисунке 7.
3. Погрузить стаканы с электродами в термостаты, позволяющие поддерживать определенную температуру. Включить термостат на определенную температуру и выдержать растворы в течение 10 мин при температуре опыта. Произвести измерение ЭДС. Повторить измерение через 5 минут. Отклонение между результатами параллельных опытов не должно превышать 0,00005 В.
4. Повысить температуру опыта на 4-5°С и вновь по истечении 10 мин измерить ЭДС.

5. Произвести 4-5 измерений в интервале температур от 25 до 35°C.

6. Построить график зависимости ЭДС от температуры и определить по нему температурный коэффициент $\partial E/\partial T$.

7. Рассчитать изменение изобарно-изотермического потенциала по формуле:

$$\Delta G = -nFE,$$

где n – заряд ионов;

F - постоянная Фарадея, 96487,1 Кл;

E – ЭДС элемента, В.

8. Рассчитать тепловой эффект реакции ΔH

9. Рассчитать изменение энтропии $\Delta S = Fn(\partial E/\partial T)$.

10. Полученные данные занести в таблицу 12.

Таблица 12 – Результаты изучения термодинамических свойств элемента Даниэля-Якоби

№ опыта	T, К	E _{изм} , В	$\partial E/\partial T$	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/моль·К

11. Сделать соответствующий вывод.

Лабораторная работа №13

Кислотно-основное потенциометрическое титрование

Цель работы: определить концентрацию исследуемого раствора методом потенциометрического титрования с помощью хингидронного электрода.

Порядок выполнения работы

1. Собрать электрохимическую цепь из хингидронного и хлор-серебряного электродов, соединяв солевым мостиком.

2. В сосуд налить 15-20 мл исследуемого раствора, включить перемешивание и термостатирование.

3. При непрерывном помешивании и термостатировании добавлять из бюретки по 0,5 мл титранта, измеряя через 1-3 минуты после каждого приливания ЭДС цепи.

4. Найти графически скачок кривой титрования.

5. Повторить титрование, приливая в области скачка потенциала по 0,1 мл титранта.

6. По результатам более точного (повторного) титрования построить график в координатах $E - V$ или $\Delta E/\Delta V - V$ и найти точку эквивалентности.

7. Сделать соответствующий вывод.

Лабораторная работа №14

Определение скорости электрохимической коррозии металлов

Цель работы: определить скорость коррозии металла в растворе кислоты или щелочи гравиметрическим и волюмометрическим методами.

Порядок выполнения работы

1. Подготовить образцы для коррозионных испытаний в виде металлических пластинок. Для этого поверхность образцов тщательно зачистить наждачной бумагой, промыть дистиллированной водой, высушить фильтровальной бумагой.

2. Измерить размеры пластинок для определения площади их поверхности с двух сторон и взвесить до опыта с точностью до 0,01 г.

3. Подготовленный образец поместить в прибор – водородный коррозиметр (рисунок 6).

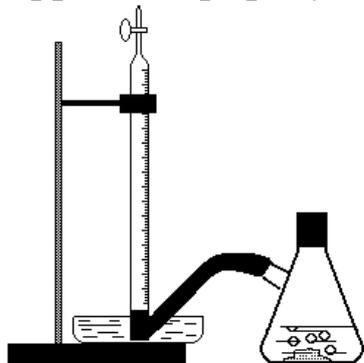


Рис. 6 - Водородный коррозиметр

Прибор состоит из газовой бюретки, герметично соединенной через шланг с сосудом, в который наливают исследуемый раствор. Бюретка заполняется водой и нижним концом опускается в сосуд с водой. Под водой в бюретку вводится шланг от сосуда с исследуемым раствором.

4. В исследуемый раствор поместить металлическую пластинку (или гранулы металла). Проверить прибор на герметичность.

5. Заметить время и уровень раствора в бюретке и фиксировать объем выделившегося водорода по изменению уровня жидкости в

бюретке через определенные промежутки времени. Опыт проводить в течение 1-2 часов в зависимости от скорости выделения водорода.

6. По результатам измерения построить график в координатах $V - \tau$. Характер кривой зависит от природы металла и от примесей в нем, а также от природы и концентрации раствора.

7. Рассчитать скорость коррозии и сравнить результаты весового и объемного способов измерений. Для этого взвесить образец после процесса с точностью до 0,01 г.

$$i_{\text{корр}} = \frac{m \cdot 96485}{M_{\text{экв}} \cdot \tau \cdot S},$$

где m – убыль массы металла, г; $M_{\text{экв}}$ – молярная масса эквивалентов металла, г; τ – время, с; S – площадь электрода, см^2 ; 96485 Кл/моль-экв – постоянная Фарадея.

8. В выводе по работе отметить влияние концентрации кислоты или щелочи на скорость коррозии металла, а также сходимость весовых и объемных показателей скорости коррозии, переведенных в электрические единицы, и причины их возможного несоответствия.

Если коррозионные испытания проводят с металлическими образцами, для которых невозможно точное определение площади поверхности (например, гранулы цинка), то площадь S заменяют весом образца g и рассчитывают силу тока коррозии $I_{\text{корр}}$:

$$I_{\text{корр}} = \frac{m \cdot 96485}{M_{\text{экв}} \cdot \tau \cdot g}.$$

9. Сделать соответствующий вывод.

Контрольные вопросы

1. Электропроводность растворов электролитов.
2. Удельная электропроводность, ее физический смысл и экспериментальное определение.
3. Взаимосвязь удельной электропроводности со скоростями движения ионов, концентрационная зависимость удельной электропроводности.
4. Электропроводность растворов. Молярная и эквивалентная электропроводности, связь между ними.
5. Расчет на основе измерений удельной электропроводности.
6. Подвижность ионов и закон Кольрауша.

7. Практическое использование измерений электропроводности для оценки стоксовских радиусов ионов в растворе и для расчета константы диссоциации слабых электролитов и произведения растворимости малорастворимых солей и оснований.

8. Числа переноса. Экспериментальное определение чисел переноса ионов в растворе серной кислоты по методу Гитторфа.

9. Электролиз расплавов и водных растворов электролитов. Правила записи катодного и анодного процессов.

10. Закон Фарадея. Практическое использование процессов электролиза.

11. Электрохимический потенциал.

12. Электроды первого рода. Вывод уравнения Нернста для потенциала электрода первого рода.

13. Общие правила записи уравнения Нернста для электродов любой природы, стандартный электродный потенциал.

14. Электроды второго рода. Примеры. Уравнение Нернста для потенциала электрода второго рода.

15. Практическое использование электродов второго рода.

16. Расчет произведения растворимости на основе значений стандартных потенциалов электродов первого и второго рода.

17. Водородный газовый электрод, строение и уравнение Нернста. Стандартный водородный электрод.

18. Методика экспериментального определения стандартных электродных потенциалов и их использование для обоснования возможности протекания окислительно-восстановительной реакции в стандартных условиях.

19. Окислительно–восстановительные (ред-окс) электроды.

20. Использование ред-окс– электродов в качестве индикаторов потенциометрического титрования в ред-окс – системах.

21. Ионселективные электроды, критерий селективности.

22. Строение стеклянных электродов с водородной и металлической функцией, уравнение Никольского для потенциала стеклянного электрода, обоснование границ их областей селективности.

23. Использование стеклянных электродов для определения рН растворов.

24. Определение рМе с помощью стеклянных электродов с металлической функцией.

25. Гальванические элементы, правила записи их схем, полуреакций на электродах и классификация - с переносом и без переноса, химические и концентрационные. Примеры.

26. Расчет ЭДС. Компенсационный метод измерения ЭДС и ее использование для расчета термодинамических характеристик окислительно-восстановительной реакции, протекающей в элементе.

27. Химические гальванические элементы без переноса, примеры и расчет их ЭДС.

28. Определение коэффициентов активности электролитов в растворе из измерений ЭДС гальванических элементов без переноса.

29. Химические источники электрического тока – элементы (сухой элемент Лекланше, литиевые элементы), аккумуляторы (свинцовый кислотный аккумулятор), топливные элементы.

30. Электрохимическая коррозия металлов.

31. Методы защиты от коррозии.

32. Сущность кондуктометрического и потенциометрического кислотно-основного титрования.

33. Аппаратурное оформление, способ регистрации точки эквивалентности и расчет результатов анализа.

34. Кинетика электродных процессов. Связь между скоростью химической и электрохимической реакции. Поляризационная кривая электродного процесса.

35. Стадии электродного процесса. Понятие лимитирующей стадии электродного процесса.

36. Методы получения поляризационных кривых и их анализ.

37. Понятие о перенапряжении электродного процесса. Виды перенапряжений.

38. Понятие о диффузионном перенапряжении. Диффузионный слой.

39. Определите понятие "водородный показатель".

40. Что такое ионное произведение воды и как эта величина зависит от температуры?

41. Конструкция и принцип действия стеклянного электрода.

42. Как можно определить величину рН с помощью водородного электрода? с помощью хингидронного электрода?

43. Методика измерения рН растворов с помощью рН-метров.

44. Какова последовательность действий при рН-метрическом определении константы диссоциации слабой кислоты или слабого

основания?

45. Как рассчитать графически константу диссоциации слабой одноосновной кислоты или слабого основания по опытным данным?

46. Электролитическая диссоциация воды. Водородный показатель рН как мера активной реакции среды.

47. Активность ионов и её связь с концентрацией электролита. Коэффициент активности.

48. Константа диссоциации слабых электролитов. Степень диссоциации.

49. Закон разведения Оствальда, математического выражения.

50. Буферные растворы. Механизм буферного действия.

51. Связь рН буферных растворов с их составом. Буферная емкость.

52. Хлорсеребряный и каломельный электроды. Устройство и применение в качестве электродов сравнения.

53. Потенциометрическое определение рН, энергии Гиббса реакции и константы химического равновесия.

54. Концентрационные гальванические элементы.

55. Теория электролитической диссоциации Аррениуса (основные положения; причины, вызывающие диссоциацию растворенных веществ на ионы).

56. Отличия сильных и слабых электролитов, примеры.

57. Количественные характеристики диссоциации (от каких факторов зависят, для каких электролитов имеет смысл?): степень диссоциации, константа диссоциации.

58. Определение термодинамической константы электролитической диссоциации.

59. Зависимость степени диссоциации от концентрации (разведения), температуры, природы растворителя.

60. Причины диссоциации. Ассоциация и сольватация ионов.

61. Связь средней ионной активности с концентрацией и полной активностью электролита; связь средней ионной активности с моляльной концентрацией (пример: для электролита валентного типа 1-2 / 3-1 и т.д.).

62. Ионная сила раствора (пример: для электролита валентного типа 1-2 / 3-1 и т.д. концентрации m).

63. Правило ионной силы Льюиса-Рендалла.

64. Основные положения электростатической теории сильных

электролитов Дебая-Хюккеля, допущения теории при выводе уравнения для среднего ионного коэффициента активности.

65. Реальная и условная ионная атмосфера. Потенциал ионной атмосферы, радиус ионной атмосферы.

66. Зависимость названных величин от ионной силы раствора, природы растворителя и температуры.

67. Предельный закон Дебая-Хюккеля, второе и третье приближения теории: различия между ними, области концентраций.

68. График зависимости $\lg = f(m) \pm \gamma$ для трех приближений теории и реальных экспериментальных данных. Почему зависимость имеет минимум?

69. Проводники электрического тока I и II рода, ионная и электронная проводимость.

70. Почему с увеличением температуры электрическая проводимость проводников I рода падает, а проводимость многих проводников II рода растет?

71. График зависимости удельной электрической проводимости от концентрации в широком диапазоне концентраций для сильных и слабых электролитов; чем объясняется максимум на графике?

72. График зависимости эквивалентной электрической проводимости от корня из концентрации в области разбавленных растворов для сильных и слабых электролитов; чем объясняется вид зависимости?

73. Скорость и подвижность (абсолютная скорость движения) ионов. Факторы, от которых зависит подвижность ионов. Связь электропроводности с подвижностью ионов.

74. Закон независимого движения ионов Кольрауша; условия применимости.

75. Предельные молярные электропроводности ионов; от каких факторов зависят?

76. Эстафетный механизм переноса электричества ионами гидроксония и гидроксила как объяснение аномально высокой подвижности ионов водорода и гидроксида в водных растворах.

77. Числа переноса ионов.

78. Применение теории сильных электролитов для объяснения электрофоретического и релаксационного эффектов снижения электропроводности.

79. Расположить растворы сильных и слабых электролитов (кислоты, основания, соли) в порядке убывания/возрастания электропроводности при бесконечном разведении.

80. Причины высокой электропроводности кислот и оснований

81. Измерение электролитической проводимости как метод определения степени и константы диссоциации слабых электролитов, теплоты, энтропии и энергии Гиббса процесса диссоциации, растворимости малорастворимых соединений

82. Графическое определение электрической проводимости при бесконечном разведении и константы диссоциации для слабых электролитов.

83. Как по данным об электрической проводимости растворов слабого электролита определить его степень диссоциации?

84. Графическое определение электрической проводимости при бесконечном разведении и константы Λ в уравнении квадратного корня Кольрауша для сильных электролитов.

85. Как по данным об электрической проводимости растворов сильных электролитов определить электрическую проводимость при бесконечном разведении для раствора слабого электролита? (Пример: CH_3COOH , CH_3COONa , HCl , NaCl).

86. Произведение растворимости малорастворимых электролитов.

87. Влияние посторонних электролитов (неиндифферентных (содержащих общие ионы) и индифферентных (не содержащих общих ионов)) на растворимость малорастворимых соединений.

Библиографический список

1. Стромберг, А. Г. Физическая химия [Текст] : учебник / под ред. А. Г. Стромберга. - 6-е изд., стер. - М. : Высшая школа, 2006. - 527 с.

2. Физическая и коллоидная химия [Текст] : учебник / под ред. проф. А. П. Беляева. - 2-е изд., перераб. и доп. - Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2014. - 752 с.

3. Физическая химия [Текст] : учебник: в 2 кн.: кн.1 / Под ред. К. С. Краснова. - 3-е изд., испр. - М. : Высшая школа, 2001. - 512 с.

4. Физическая химия [Текст] : учебник для вузов: В 2 кн. Кн. 2 / Ред. К. С. Краснов. - 3-е изд. - М. : Высшая школа, 2001. - 318 с.