

Документ подписан простой электронной подписью

Информация о владельце:

ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна

Должность: проректор по учебной работе

Дата подписания: 31.12.2020 13:36:44

Уникальный программный ключ:

0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fda56d089

МИНОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИИ

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

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по учебной работе

О.Г. Локтионова

31.12.2020



ИЗУЧЕНИЕ ГЕТЕРОГЕННОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Методические указания к выполнению индивидуальных и самостоятельных работ по физической химии для студентов специальности 020101.65 «Химия, направлений 020100.62 "Химия" и 240100.62 - Химическая технология»

Курск 2014

УДК 541.1

Составитель С.Д. Пожидаева

Рецензент

Кандидат технических наук, доцент *Е.В. Агеева*

Изучение гетерогенного электрохимического равновесия в растворах электролитов: методические указания к выполнению лабораторных работ по физической химии для студентов специальности 020101.65 «Химия, направлений 020100.62 "Химия" и 240100.62 – «Химическая технология»/ Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: С.Д. Пожидаева. Курск, 2014. 22 с.: табл. 9. ил. 7. Библиогр. с. 22.

Содержат необходимое для выполнения работ теоретическое введение и описание из раздела физической химии «Электрохимия».

Методические указания соответствуют требованиям программы.

Предназначены студентам специальности 020101.65 «Химия, направлений 020100.62 "Химия" и 240100.62 – «Химическая технология».

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать. Форма 60x84 1/16.

Усл. печ. л. . Уч.-изд. л. . Тираж 30 экз. Заказ. . Бесплатно

Юго-Западный государственный университет.

305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
Лабораторная работа № 1. Измерение ЭДС растворов электролитов с помощью стеклянного электрода.....	5
Лабораторная работа № 2. Потенциометрическое определение рН растворов.....	7
Лабораторная работа № 3. Определение константы диссоциации слабой кислоты и константы гидролиза соли.....	9
Лабораторная работа № 4. Исследование свойств буферных растворов.....	11
Лабораторная работа № 5. Измерение потенциалов отдельных электродов и ЭДС Даниэля-Якоби.....	14
Лабораторная работа № 6. Определение термодинамических функций реакции, протекающей в элементе Даниэля-Якоби	17
Лабораторная работа № 7. Кислотно-основное потенциометрическое титрование.....	18
Лабораторная работа № 8. Определение скорости электрохимической коррозии металлов.....	19
Библиографический список	22

Введение

Потенциометрия— метод определения различных физико-химических величин, основанный на измерении электродвижущих сил (ЭДС) обратимых гальванических элементов. Широко применяют потенциометрию для определения концентрации веществ в растворах (потенциометрическое титрование), для измерения pH, определения термодинамических параметров, ионного произведения воды, констант гидролиза солей, констант диссоциации кислот и оснований, а также для кислотно-основного титрования.

Метод исследования основан на измерении ЭДС гальванического элемента, в котором потенциал одного из электродов (индикаторного) зависит от активности определяемого иона. К таким электродам, обратимым по H^+ -ионам, относятся водородный, хингидронный и стеклянный. Электродом сравнения служат каломельный или хлорсеребряный электроды.

В методических указаниях рассматриваются электрохимические методы анализа, основы эксперимента, используемая в электрохимических методах анализа аппаратура. Представлены работы по основным областям электрохимических методов анализа: потенциометрия и кондуктометрия. 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 предлагаемых методических указаниях излагаются требования к подготовке и проведению лабораторных работ, оформлению отчета. В методику включены 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 разделу физической химии «Электрохимия», освоения методов физико-

химического исследования, получения навыков математической обработки экспериментальных данных и объяснения выявленных закономерностей.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

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.

ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ:

1. Ионмер или учебно-лабораторный комплекс «Химия» в комплектации (центральный контроллер, модуль «Электрохимия» для потенциометрических измерений).
2. Лабораторная посуда.
3. Дистиллированная вода.
4. Анализируемые растворы.

Порядок работы на приборе

Потенциометрические измерения в растворах и проведение лабораторных работ связано с использованием модуля «Электрохимия» (учебно-лабораторного комплекса (УЛК) «Химия»), так и ионмера ЭВ-74, схема которого представлена на рис. 1.



Рис.1 Схема ионмера ЭВ-74

1. Шкала прибора. 2. Кнопка выбора рода работы. 3. Выключатель работы. 4. Индикатор включения. 5. Кнопка выбора диапазона измерения. 6. Ручки оперативного управления прибором («температура раствора», «калибровка», «крутизна», «рХ_и»).

Инструкция к прибору ионмер ЭВ-74:

1. К работе с прибором допускаются лица, изучившие правила эксплуатации прибора и правила работы с химическими растворами.

2. Прибор и мешалка в процессе работы должны быть надежно заземлены.

3. Перед погружением в раствор электроды необходимо промывать дистиллированной водой и удалять остатки воды фильтровальной бумагой.

4. Для установки температуры раствора при ручной термокомпенсации необходимо:

а) переключатель «термокомпенсатор» установить в положение «ручн.»;

б) нажать кнопку одного из диапазонов измерения, кроме «-1÷19»;

в) нажать кнопку « t° » и ручкой «температура раствора» установить стрелку регистрирующего прибора на значение по шкале 0-100 в соответствии с измененной температурой.

5. Провести настройку прибора по буферным растворам. Для этого необходим контрольный раствор А с минимальным значением рХ, контрольный раствор В с максимально возможным значением рХ.

Поместить электроды в раствор А и ручкой «калибровка» установить стрелку показывающего прибора на начальную отметку на диапазоне «-1÷4». После промывки и удаления воды погрузить электроды в раствор В и ручкой «крутизна» установить стрелку показывающего прибора на отметку, соответствующую разности значений рХ растворов В и А в требуемом диапазоне. Ручкой «калибровка» установить стрелку показывающего прибора на значение, соответствующее рХ раствора.

Допускается настройку по растворам А и В проводить методом последовательных приближений, устанавливая последовательно несколько раз вначале ручкой «калибровка» значение рХ раствора А, а затем ручкой «крутизна» значение рХ раствора В. Настройку производят до получения допускаемой погрешности показаний в обоих растворах.

6. Измерение э.д.с. электродных систем:

а) погрузить электроды в стаканчик с дистиллированной водой

или исследуемым водным раствором;

б) нажать кнопку «mV» и кнопку выбранного диапазона измерений;

в) нажать (-) или отжать (+) кнопки «АНИОНЫ\КАТИОНЫ (+/-)» в зависимости от полярности измеряемого напряжения;

г) после установления показаний снять отсчет.

7. Измерение рН водных растворов:

а) измерение рН проводят после настройки иономера;

б) электроды промыть от остатков контрольного раствора и осушить фильтровальной бумагой;

в) для измерения рН нажать следующие кнопки: «АНИОНЫ\КАТИОНЫ», «рХ», диапазона измерения «-1÷19»;

г) для получения более точного значения рН нажать кнопку выбранного в предыдущем пункте диапазона измерения: «-1÷4», «4÷9», «9÷14», «14÷19».

д) по окончании измерения нажать кнопку «t°», кнопка «рХ» должна быть отжата.

Порядок выполнения работы

1. Подготовить прибор к работе.

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

3. Измерить рН и э.д.с. полученных растворов.

4. Рассчитать значение pH_X по измеренному значению э.д.с. раствора $E_{ИЗМ}$. Для этого воспользоваться формулой

$$pH_{\delta} = pH_{\delta} - \frac{A_{\text{э.д.с.}}}{0,0002 \cdot \delta},$$

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

5. Результаты измерений рН и э.д.с. полученных растворов, а также произведенных расчетов представить в форме табл.1.

Таблица 1 - Результаты измерения рН и ЭДС.

Концентрац	pH_{H_2O}	$E_{ИЗМ}$	значениер H_X	Относител
------------	-------------	-----------	-----------------	-----------

ия, г-экв/л		, В	расчетно е	эксперименталь ное	ьная ошибка

6. По результатам табл.1 построить график зависимости $pH_X = f(C)$.

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

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH РАСТВОРОВ

Согласно условиям равновесия на окислительно-восстановительном хингидронном электроде, его можно применять для измерения pH до 8 единиц, т.е. в кислых и нейтральных средах.

Для определения pH раствора собирают цепь:



где справа изображен хингидронный, а слева хлорсеребряный электроды.

ЭДС такой цепи равна

$$E_{\bar{o}} = \varphi_{\bar{o}\bar{a}} - \varphi_{\bar{o}\bar{n}} = \varphi_{\bar{o}\bar{a}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - \varphi_{\bar{o}\bar{n}} = \varphi_{\bar{o}\bar{a}}^0 - \frac{2,303RT}{F} \delta I - \varphi_{\bar{o}\bar{n}}$$

откуда

$$\delta I = \frac{\varphi_{\bar{o}\bar{a}}^0 - \varphi_{\bar{o}\bar{n}} - \dot{A}_{\bar{o}}}{\frac{2,303RT}{F}},$$

здесь $\varphi_{\text{хг}}^0$ - стандартный потенциал хингидронного электрода; $\varphi_{\text{хс}}$ - электродный потенциал насыщенного хлорсеребряного электрода; $E_{\text{х}}$ - измеренное значение ЭДС исследуемой цепи.

Значения $\varphi_{\text{хс}}$ при $t^{\circ}\text{C}$ опыта берут из справочных таблиц, $\varphi_{\text{хг}}^0$ рассчитывают по формуле

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

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

ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ:

1. Ионномер или учебно-лабораторный комплекс «Химия» в комплектации (центральный контроллер, модуль «Электрохимия» для потенциометрических измерений).
2. Лабораторная посуда.
3. Дистиллированная вода.
4. Анализируемые растворы.

Порядок выполнения работы

1. Подготовить прибор к работе.
2. Собрать цепь по схеме.
3. Измерить рН раствора с известной концентрацией или буферным раствором. Для этого приготовить хингидронный электрод следующим образом: в стаканчик с исследуемым раствором добавить с кончика стеклянной палочки небольшое количество порошка хингидрона при помешивании до получения насыщения раствора (на поверхности раствора плавает 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.
6. Результаты занести в отчет по лабораторной работе и сделать соответствующий вывод.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ СЛАБОЙ

КИСЛОТЫ И КОНСТАНТЫ ГИДРОЛИЗА СОЛИ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: потенциометрическим методом определить константу диссоциации слабой кислоты, константу и степень гидролиза соли.

Для слабой кислоты ($\alpha \ll 1$) 1,1-типа константа диссоциации выражается упрощенным уравнением $\hat{E}_{\text{ддн}} = \alpha^2 C$. Концентрация ионов водорода в растворе такой кислоты связана со степенью диссоциации соотношением

$$[H^+] = \alpha \tilde{N} = \sqrt{\hat{E}_{\text{ддн}} \tilde{N}}$$

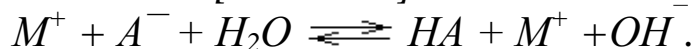
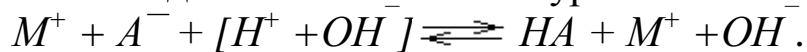
После логарифмирования рН раствора выразится так:

$$pH = \frac{1}{2} pK_{\text{дисс}} - \frac{1}{2} \lg C,$$

где $pK_{\text{дисс}} = -\lg K_{\text{дисс}}$, C – концентрация кислоты.

По графику зависимости $pH = f(\lg C)$ определяют $pK_{\text{дисс}}$ и затем рассчитывают $K_{\text{дисс}}$ слабой кислоты.

Гидролиз солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием идет в соответствии с уравнением:



Для достаточно разбавленных растворов можно считать, что соль полностью диссоциирована и концентрация воды постоянна, тогда

$$K_{\text{гид}} = \frac{C_{HA} C_{OH^-}}{C_{A^-}} = \frac{C_{H^+}}{K_{HA}} \cdot C_{OH^-} = \frac{K_W}{K_{HA}}$$

поэтому константу гидролиза можно рассчитать через табличные данные для ионного произведения воды и измеренное значение $K_{\text{дисс}}$ при температуре опыта.

Раствор соли слабой кислоты и сильного основания в результате гидролиза оказывается щелочным. Отношение концентрации образовавшегося OH^- - иона к начальной концентрации соли C_0 называется степенью гидролиза:

$$\beta = \frac{[\hat{H}^-]}{\tilde{N}_{\text{нйё}}}$$

Определив рН раствора и найдя соответствующую концентрацию OH^- –ионов, рассчитывают степень гидролиза по уравнению

$$\delta \hat{H}^- = \delta \hat{E}_{\text{г}} - \delta \hat{I}$$

ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ:

1. Иономер или учебно-лабораторный комплекс «Химия» в комплектации (центральный контроллер, модуль «Электрохимия» для потенциометрических измерений).
2. Лабораторная посуда.
3. Дистиллированная вода.
4. Анализируемые растворы.

Порядок выполнения работы

1. Подготовить прибор к работе.
2. Приготовить серию растворов слабой кислоты (4-5 растворов) и серию растворов ее соли с концентрацией в пределах 0,01 -0,5 н.
3. Потенциометрическим методом с помощью хингидронного и хлорсеребряного электродов измерить рН этих растворов. Полученные результаты занести в табл. 2.

Таблица 2- Результаты измерения рН растворов

Исследуемый раствор	C, г-экв/л	рН	lgC

4. По результатам измерений построить график $\text{pH} = f(\lg C)$ для растворов кислоты и определить $K_{\text{дисс}}$ кислоты.
5. Рассчитать величины констант и степени гидролиза β .

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ

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

ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ:

1. Ионмер или учебно-лабораторный комплекс «Химия» в комплектации (центральный контроллер, модуль «Электрохимия» для потенциометрических измерений).
2. Лабораторная посуда.
3. Дистиллированная вода.
4. Анализируемые растворы.
5. Растворы 0,04 М H_3BO_3 , 0,04 М CH_3COOH , 0,04 М CH_3COONa , 0,04 М H_3PO_4 , 0,2 М NaOH .

Буферные растворы или смеси отличаются способностью в пределах определенной области рН сохранять постоянным его значение. В большинстве случаев интервал буферного действия не превышает двух единиц, что соответствует изменению концентрации ионов водорода на два порядка. Наряду с этим имеются смеси с более широким диапазоном буферного действия. Примером служит универсальная смесь Бриттона 0,04М $\text{H}_3\text{BO}_3 \times 0,04\text{M CH}_3\text{COOH} \times 0,04\text{M H}_3\text{PO}_4 + x\text{NaOH}$, которая охватывает интервал от 2 до 12.

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 табл. 3.

Таблица 3 – Построение буферной диаграммы

№	Буферная смесь	$\frac{[\text{н}^{\text{т}}\text{е}^{\text{т}}]}{[\text{е}^{\text{т}}\text{н}^{\text{т}}\text{е}^{\text{т}}]}$	$\lg \frac{[\text{н}^{\text{т}}\text{е}^{\text{т}}]}{[\text{е}^{\text{т}}\text{н}^{\text{т}}\text{е}^{\text{т}}]}$	$\text{pH}_{\text{теор}}$	$\text{pH}_{\text{изм}}$

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

4.1. В полученные колбы добавить различное количество щелочи и измерить pH полученных растворов. Результаты и данные расчетов представить в виде табл. 4.

Таблица 4 – Определение буферной диаграммы

№	Буферная смесь и количество щелочи - x	pH

4.2. По экспериментальным данным построить калибровочный график $\text{pH} = f(\text{кол-во прилитой щелочи, моль})$. По углу наклона определить буферную емкость

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

4.3. Рассчитать теоретическое значение буферной емкости по формуле

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

где a – количество эквивалентов кислоты НА, x – количество эквивалентов сильного основания, добавленного к буферной смеси.

4.4. Определить β_{max}

$$\beta_{\text{max}} = 2,303 \frac{a}{2}$$

4.5. Построить график зависимости β/β_{max} от величины

отклонения рН от значения $pK_{\text{кисл}}$.

5. Построить калибровочный график для универсальной смеси Бриттона. Для этого приготовить 5-10 буферных растворов по табл. 5, определить их рН.

6. Построить калибровочный график $pH=f(\text{кол-во прилитой щелочи, моль})$. Результаты и данные расчетов представить в виде табл. 6.

Таблица 5 – Составы для универсальной смеси Бриттона

Объем, мл		рН	Объем, мл		рН
смеси кислот 0,04 М	щелочи 0,2 н.		смеси кислот 0,04 М	щелочи 0,2 н.	
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
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			

Таблица 6 – Построение калибровочного графика для универсальной смеси Бриттона

№	количество 0,2н. щелочи, мл	рН
---	-----------------------------	----

--	--	--

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

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

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

ИЗМЕРЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛОВ ОТДЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ И ЭДС ДАНИЭЛЯ-ЯКОБИ

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

ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ:

1. Иономер или учебно-лабораторный комплекс «Химия» в комплектации (центральный контроллер, модуль «Электрохимия» для потенциометрических измерений).
2. Лабораторная посуда.
3. Дистиллированная вода.
4. Анализируемые растворы сульфата цинка и сульфата меди.

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 рис.2-5.

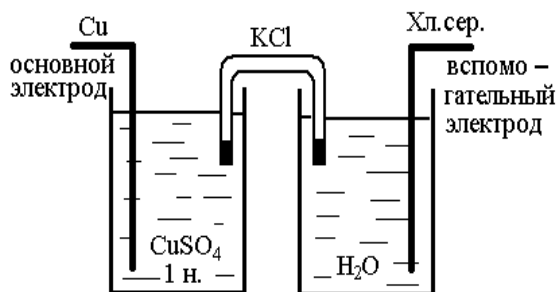


Рис. 2 Схема для определения потенциала медного электрода $\text{Cu}|\text{CuSO}_4, 1 \text{ н.} || \text{KCl} || \text{AgCl}|\text{Ag}^+$

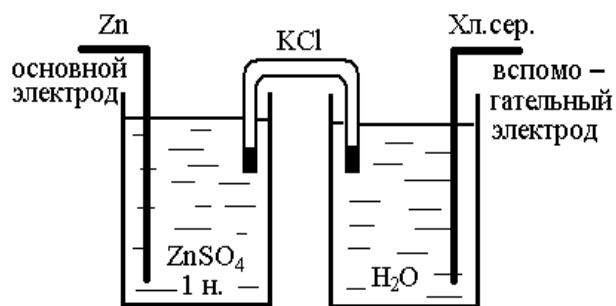


Рис. 3 Схема для определения потенциала цинкового электрода $\text{Zn}^{2+}|\text{ZnSO}_4, 1 \text{ н.} || \text{KCl} || \text{AgCl}|\text{Ag}^+$

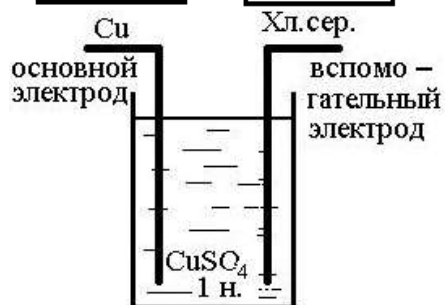


Рис. 4 Схема для определения потенциала медного электрода $\text{Cu}|\text{CuSO}_4, 1 \text{ н.} | \text{AgCl}|\text{Ag}^+$

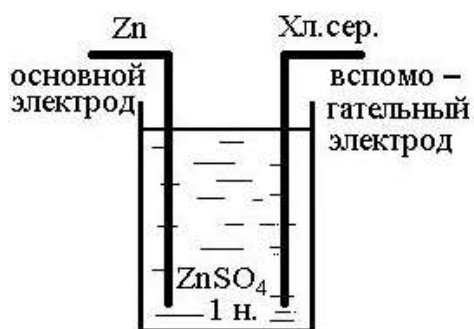


Рис. 5 Схема для определения потенциала цинкового электрода $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4, 1 \text{ н.} | \text{AgCl}|\text{Ag}^+$

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 $E_{Cu} = E_{изм} + E_{хл.сер}$,

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 табл. 7

Таблица 7 – 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 рис.6)



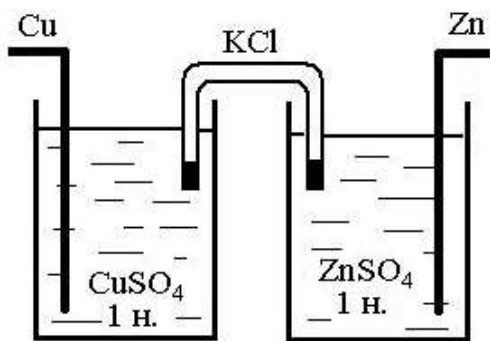


Рис. 6 Схема для определения потенциала медного электрода
 $Zn|ZnSO_4 1н.||KCl||CuSO_4, 1 н.|Cu$

6. Приготовить серию растворов $CuSO_4$.
7. Приготовить серию растворов $ZnSO_4$ различной концентрации.
8. Измерить ЭДС элемента Даниэля-Якоби при различных концентрациях растворов. Полученные результаты занести в табл.8.

Таблица 8 – 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			

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

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

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.

ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ:

1. Ионномер или учебно-лабораторный комплекс «Химия» в комплектации (центральный контроллер, модуль «Электрохимия» для потенциометрических измерений).
2. Лабораторная посуда.
3. Дистиллированная вода.
4. Анализируемые растворы сульфата цинка и сульфата меди.

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°C 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 табл. 9.

Таблица 9 – 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

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: определить концентрацию исследуемого раствора методом потенциометрического титрования с помощью хингидронного электрода.

Метод потенциометрического титрования применяется для определения общей концентрации кислот, оснований, галогенидов и т.д. Нахождение эквивалентной точки основано на резком изменении потенциала индикаторного электрода вблизи точки эквивалентности. В зависимости от типа реакции, лежащей в основе титрования, выбирают соответствующий индикаторный электрод. В кислотно-основном титровании в качестве индикаторного электрода используют хингидронный или стеклянный электроды. При потенциометрическом титровании вычисляют потенциал индикаторного электрода и затем строят кривую титрования в координатах потенциал – объем титранта V при титровании водных растворов сильных и слабых кислот раствором сильного основания. По перегибу кривой титрования определяют точку эквивалентности. Объемы V₁ и V₂ соответствуют точкам эквивалентности смеси сильной и слабой кислот или первой и второй ступеням диссоциации двухосновной кислоты. По объемам титранта, соответствующим точкам эквивалентности, рассчитывают концентрацию титруемого раствора. Более точно точку

эквивалентности определяют по дифференциальной кривой титрования, когда график строится в координатах $\Delta E/\Delta V - V$.

ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ:

1. Ионномер или учебно-лабораторный комплекс «Химия» в комплектации (центральный контроллер, модуль «Электрохимия» для потенциометрических измерений).
2. Лабораторная посуда.
3. Дистиллированная вода.
4. Анализируемые растворы.

Порядок выполнения работы

1. Собрать электрохимическую цепь из хингидронного и хлорсеребряного электродов, соединяв соевым 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.

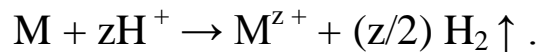
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

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

Коррозия металлов в растворах имеет электрохимический

характер протекает с водородной или кислородной деполяризацией, например



Скорость коррозии можно определить гравиметрическим (по убыли массы металла), волюмометрическим (по скорости выделения газа) и аналитическим (по изменению массы ионов металла в растворе) методами.

Для электрохимической коррозии наблюдается количественное соотношение между перечисленными показателями и плотностью тока коррозии ($i_{\text{корр}}$):

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

где m – убыль массы металла, г; $M_{\text{экв}}$ – молярная масса эквивалентов металла, г; τ – время, с; S – площадь электрода, см²; 96485 Кл/моль-экв – постоянная Фарадея. 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 $I_{\text{корр}}$:

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

На практике чаще всего скорость коррозии металла выражают как потерю в массе металла за единицу времени с единицы поверхности (весовой показатель) в г/м²·час или мг/дм²·сутки.

В данной работе определение скорости коррозии производится по объему выделившегося газа, а также по убыли массы металла. В итоге гравиметрический и объемный показатели переводятся в электрические единицы $i_{\text{корр}}$ или $I_{\text{корр}}$.

ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ:

1. Водородный коррозиметр.
2. Лабораторная посуда.

3. Дистиллированная вода.
4. Металлические образцы.

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 (рис.7).

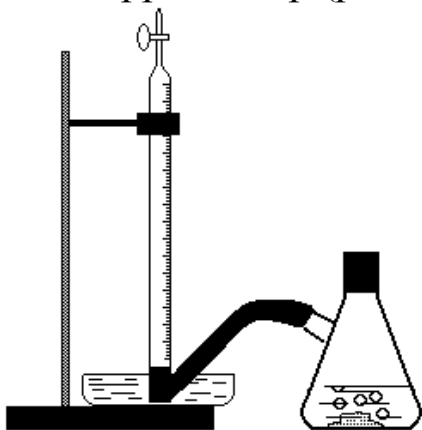


Рис. 7. Водородный коррозиметр

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 $V - t$. 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.

Одной из возможных причин погрешности в оценке скорости коррозии служит прилипание пузырьков водорода к стенкам сосуда и бюретки. Поэтому их тщательно моют перед опытом хромовой смесью до полной смачиваемости внутренних стенок водой.

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.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия.-М.: Высшая школа, 2006. 496 с.
2. Еремин, В.В. Основы физической химии. Теория и задачи/ Учебное пособие/ В.В. Еремин и [др]. М.: Экзамен. 2005. 480 (УМО РФ).
3. Физическая химия. В 2 кн. Кн.2 / К.С.Краснов, Н.К.Воробьев, И.Н.Годнев и др./ под ред К.С. Краснова.-М.: Высшая школа, 1982.-687 с.
4. Новый справочник химика и технолога. [Текст] в 2 томах. Том I. Химическое равновесие. Свойства растворов. СПб.: Профessional. 2004. 998 с
5. Практикум по физической химии/ Под ред. С.В.Горбачева. М.: Высшая школа, 1974. 496.
6. Практические работы по физической химии/ Под ред. К.П.Мищенко, А.А.Равделя. Л.: Химия, 1967. 347.
7. Краткий справочник физико-химических величин/ Под ред. А.А.Равделя, А.М.Пономаревой. Л.: Химия, 1983. 231.
8. Киселева, Е.В. Сборник примеров и задач по физической химии/ Е.В. Киселева, Г.С. Каретников, И.В. Кудряшов.-М.:Высшая школа,1983. 456 с.