

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, МЕХАНИКИ И ОПТИКИ



ПОБЕДИТЕЛЬ КОНКУРСА ИННОВАЦИОННЫХ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ПРОГРАММ ВУЗОВ

А.Ф. Новиков, М.В. Успенская

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ЛАБОРАТОРНОМУ ПРАКТИКУМУ ПО КУРСУ ХИМИИ

Часть I

Учебное пособие



Санкт-Петербург 2010

УДК 546(075.8); 541.1(07)

Новиков А.Ф., Успенская М.В., Методические указания к лабораторному практикуму по курсу химии. Часть I. Учебное пособие. – СПб: СПбГУИТМО, 2010 – 91 с.

Пособие соответствует государственному образовательному стандарту дисциплины «Химия», оно содержит указания для студентов по проведению и обработке результатов лабораторных работ в рамках двух первых модулей освоения предмета (базовый курс). Описание каждой работы включает в себя необходимые для выполнения работы теоретические сведения, экспериментальную часть, указания по обработке результатов и их представлению в отчете. В приложении дан минимальный справочный материал.

Рекомендовано к печати Ученым советом Инженерно–физического факультета – протокол № 8 от 18 мая 2010 г.



В 2007 году СПбГУ ИТМО стал победителем конкурса инновационных образовательных программ вузов России на 2007–2008 годы. Реализация инновационной образовательной программы «Инновационная система подготовки специалистов нового поколения в области информационных и оптических технологий» позволит выйти на качественно новый уровень подготовки выпускников и удовлетворить возрастающий спрос на специалистов в информационной, оптической и других высокотехнологичных отраслях науки и техники.

© Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, 2010

© А.Ф. Новиков, М.В. Успенская, 2010

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Лабораторная работа № 1 Определение эквивалентной массы металла.....	4
Лабораторная работа № 2 Изучение эмиссионных спектров атомов	10
Лабораторная работа № 3 Определение дипольного момента молекулы.....	20
Лабораторная работа № 4 Тепловые эффекты химических процессов	28
Лабораторная работа № 5 Определение электродных потенциалов металлов.....	40
Лабораторная работа № 8 Изучение ионных равновесий в растворах электролитов потенциометрическим методом	50
Лабораторная работа № 9 Изучение химической кинетики фотоколориметрическим методом	59
Лабораторная работа № 11 Изучение цепной реакции фотохимического разложения вещества	69
Лабораторная работа № 12 Определение чисел переноса ионов	76
Приложения	83
История кафедры химии	88

Лабораторная работа № 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ МАССЫ МЕТАЛЛА.

Теоретическая часть

Химическим элементом называется вид атомов с одинаковым положительным зарядом ядра и характеризуется определенным зарядом ядра (порядковым номером), степенью окисления, изотопным составом и др. Свойства элементов относятся к его отдельным атомам. Понятие “химический элемент” не тождественно понятию “простое вещество”. Простое вещество характеризуется определенной плотностью, растворимостью, температурами плавления и кипения и др. Эти свойства относятся к совокупности атомов.

За атомную единицу массы (а.е.м.) принята 1/12 часть массы атома изотопа углерода ^{12}C , равная $1,660531 \cdot 10^{-27}$ кг.

Относительной атомной массой элемента (A_r) называется масса его атома, вычисленная как отношение массы данного атома к 1/12 массы атома изотопа углерода ^{12}C , или масса атома, выраженная в а.е.м. Значения относительных атомных масс приводятся как массовые числа в Периодической таблице элементов Д.И. Менделеева.

Относительной молекулярной массой (M_r) называется отношение массы молекулы к 1/12 массы атома изотопа углерода ^{12}C , или масса молекулы, выраженная в а.е.м. Относительная молекулярная масса равна сумме относительных атомных масс всех атомов, входящих в молекулу.

Единицей измерения количества вещества в химии является моль. Моль – это количество вещества определенного химического состава, содержащее то же число структурных частиц (атомов, молекул, ионов и др.), какое имеется в 0,012 кг изотопа углерода ^{12}C . Число частиц в 1 моле $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$. Эта величина называется числом Авогадро.

Число частиц, содержащееся в определенном количестве простого или сложного вещества, рассчитывается по следующей формуле: $N = \nu \cdot N_A$, где ν – количество вещества в молях.

Масса вещества, взятого в количестве 1 моль, называется молярной массой (M). Ее выражают в кг/моль или в г/моль. Масса и количество вещества – понятия разные. Масса выражается в килограммах (граммах), а количество вещества – в молях.

Отношение массы вещества (m) к его количеству (ν) представляет собой молярную массу (M), выражаемую в г/моль или в кг/моль: $M = m/\nu$.

Закон Авогадро формулируется следующим образом:

В равных объемах любых газов при одинаковых физических условиях содержится одинаковое число частиц (молекул или атомов). Из этого закона следует, что молярный объем любого газа при нормальных условиях составляет $V_M = 22,4$ л/моль.

Согласно закону эквивалентов, молекулярные вещества взаимодействуют друг с другом массами, пропорциональными массам их химических эквивалентов:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2} . \quad (1)$$

Химический эквивалент – это условная частица вещества, которая в определенной кислотно-основной реакции эквивалентна одному иону водорода или в окислительно-восстановительной реакции одному электрону.

Эквивалентная масса, или молярная масса эквивалента – это масса 1 моля эквивалента вещества (г/моль).

Эквивалентная масса вещества – это масса одного моля простого вещества M_A , приходящаяся на одну проявленную валентность:

$$\mathcal{E} = \frac{M_A}{n_{\text{вал}}} . \quad (2)$$

Эквивалентом сложного вещества называется такое его количество, которое взаимодействует без остатка с одним эквивалентом водорода или вообще с одним эквивалентом любого другого вещества.

Эквивалентная масса водорода равна 1,008 г/моль, так как каждый из атомов в молекуле взаимодействует с одним атомом водорода.

Эквивалентная масса кислоты равна ее молярной массе, поделенной на основность кислоты. Эквивалентная масса основания равна его молярной массе, деленной на валентность металла, образующего основание. Эквивалентная масса соли равна его молярной массе, деленной на произведение валентности металла и на число его атомов в молекуле.

Формулы для вычисления эквивалентных масс сложных веществ через их молярные массы M таковы:

$$\mathcal{E}_{\text{оксида}} = \frac{M_{\text{оксида}}}{\text{число атомов элемента} \cdot \text{валентность элемента}} ; \quad (3)$$

$$\mathcal{E}_{\text{кислоты}} = \frac{M_{\text{кислоты}}}{\text{основность кислоты}} ; \quad (4)$$

$$\mathcal{E}_{\text{основания}} = \frac{M_{\text{основания}}}{\text{кислотность основания}} ; \quad (5)$$

$$\mathcal{E}_{\text{соли}} = \frac{M_{\text{соли}}}{\text{число атомов металла} \cdot \text{валентность металла}} . \quad (6)$$

Например, в соединениях HCl , H_2S , NH_3 , CH_4 эквиваленты хлора, серы, азота, углерода равны, соответственно, 1 моль, 1/2 моля, 1/3 моля, 1/4 моля, а

эквивалентные массы (г/моль) хлора, серы, азота, углерода равны, соответственно: $35,45/1=35,45$; $32/2=16$; $14/3=4,67$; $12/4=3$, т.е. $\mathcal{E} = M / n_{\text{вал}}$, где M – молярная масса элемента, $n_{\text{вал}}$ – стехиометрическая валентность элемента.

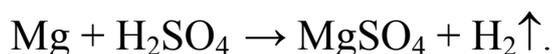
Количеством эквивалентов растворенного вещества можно выразить эквивалентную или нормальную концентрацию раствора. Нормальность – это число эквивалентов растворенного вещества в 1 литре раствора.

Например, 1 литр раствора, содержащего 49 г H_2SO_4 , т.е. 1 эквивалент кислоты, является однонормальным раствором (1н.). В то же самое время в этом растворе содержится 0,5 моля H_2SO_4 , следовательно, 1 н. раствор серной кислоты является полумолярным (0,5 М), т.е. молярность раствора – количество растворенного вещества в 1 литре раствора.

Молярность не нужно путать с моляльностью, которая является еще одним способом выражения концентрации в химии и рассчитывается как отношение количества растворенного вещества к 1 кг чистого растворителя.

Эквивалент элемента может быть найден химическим путем – определением количества присоединяемого (замещаемого) водорода или кислорода или любого другого элемента, эквивалент которого известен. Кроме того, эквивалент можно определить и электрохимическим путем на основании закона Фарадея, согласно которому при прохождении 96484 Кл электричества через раствор электролита на электродах выделится 1 эквивалент вещества.

Задачей данной работы является экспериментальное определение эквивалентной массы металлического магния по его реакции с водородсодержащим веществом – серной кислотой:



Эквивалентная масса магния может быть рассчитана по закону эквивалентов, см. формулу (1):

$$\frac{m_{\text{Mg}}}{m_{\text{H}_2}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{Mg}}}{\mathcal{E}_{\text{H}}} . \quad (7)$$

где масса магния (m_{Mg}) определяется взвешиванием, эквивалентная масса водорода известна (1,008 г/моль). Массу водорода, выделившегося в ходе реакции, можно определить, зная объем газа, его парциальное давление в смеси и температуру.

С определенной степенью приближения в условиях эксперимента можно применить уравнение состояния идеального газа (уравнение Менделеева-Клапейрона):

$$PV = (m / M) \cdot RT, \quad (8)$$

где P – давление газа, V – его объем, m – масса вещества, M – молярная масса, T – абсолютная температура, $R = 8,315$ Дж/моль·К – универсальная газовая постоянная.

Если имеется смесь газов, то уравнение Менделеева-Клапейрона описывает состояние каждого из компонентов смеси, в частности, водорода:

$$P_{H_2} \cdot V_{H_2} = (m_{H_2}/M_{H_2}) \cdot RT. \quad (9)$$

Парциальным давлением называется давление, создаваемое каждым из компонентов смеси, или, точнее, то давление, которое создавалось бы данным компонентом газовой смеси, если бы он занимал весь объем смеси в отсутствие прочих компонентов при определенной температуре.

Таким образом, атмосферное давление представляет собой сумму парциальных давлений всех компонентов воздуха. В лабораторной работе давление в реакционном сосуде удобно представить как сумму парциальных давлений воздуха, паров воды и водорода. Следует учесть, что давление паров воды зависит от температуры и не зависит от содержания прочих компонентов смеси.

Экспериментальная часть

Цель работы – определение эквивалента металла (магния) опытным путем с использованием волюметрического метода.

Оборудование и реактивы:

1. Волюметрическая установка (рис.1), состоящая из измерительной бюретки (3) с ценою деления шкалы $0,1 \text{ см}^3 = 0,1 \text{ мл}$, сосуда для проведения реакции (1), уравнительного сосуда (4) с водой, крана (2).

2. Барометр.

3. Термометр.

4. Раствор серной кислоты с концентрацией 3н.

5. Навеска магния в бумажном пакетике.

6. Мерный цилиндр.

7. стакан для слива кислоты.

Порядок проведения работы:

1. Пользуясь мерным цилиндром, отмерить 10–15 мл раствора серной кислоты. Залить кислоту в реакционный сосуд (1), следя, чтобы кислота не попала в углубление сосуда, куда будет помещена навеска металла. Установить реакционный сосуд в держателе на передней панели установки, так чтобы углубление на стенке сосуда было направлено вниз.

2. Записать в протокол измерений массу металла, поместить навеску (**не разворачивая бумажного пакета!**) в углубление на стенке реакционного сосуда. Закрыть сосуд пробкой, предварительно смочив ее водой для герметичности.

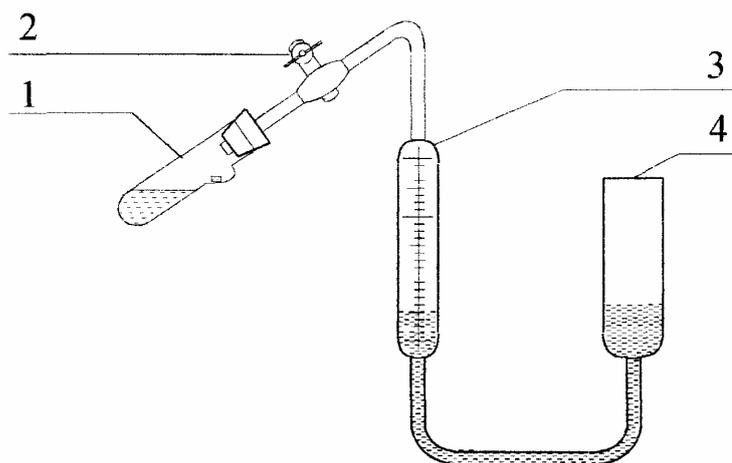


Рис.1. Схема волюметрической установки.

3. Открыть кран (2) на атмосферу. Поднять уравнильный сосуд (4) вверх, вытесняя воздух из измерительной бюретки, пока уровень воды в бюретке (3) не достигнет отметки "0". Уровни воды в уравнильном сосуде и в бюретке должны совпадать. Закрыв кран (2), отсоединить систему от атмосферы.

4. Проверить герметичность установки. Для этого опустить уравнильный сосуд вниз на 15 – 20 см и следить за уровнем воды в бюретке (3). Если система герметична, то уровень воды в бюретке немного (на 1 – 2 мл) понизится, а затем останется постоянным. В противном случае уровень жидкости будет постепенно понижаться. Тогда необходимо устранить поступление воздуха в систему и повторить проверку герметичности.

5. Убедившись в герметичности системы, поднять уравнильный сосуд и вновь совместить уровни в бюретке и уравнильном сосуде на нулевой отметке.

6. Проведение опыта.

Реакционный сосуд снять с держателя и перевести в вертикальное положение так, чтобы навеска упала в кислоту. В результате взаимодействия магния с серной кислотой выделяется водород, вытесняя воду из измерительной бюретки. Встряхивая сосуд, добиться полного взаимодействия магния с кислотой. Сосуд при этом разогревается, т.к. протекающая реакция сопровождается выделением теплоты (экзотермическая реакция).

Через 5–10 мин после окончания реакции (выделение пузырьков водорода прекращается) и охлаждения реакционного сосуда до комнатной температуры, провести отсчет показаний по шкале бюретки. Отсчет проводится после того, как уровни жидкости в бюретке и уравнильном сосуде будут точно совмещены. Желательно, чтобы они были совмещены и во все время прохождения реакции. Записать в протокол полученное значение изменения объема ΔV .

Обработка результатов:

В результате проведения эксперимента получены следующие данные:

Объем системы – V_C , мл (это внутренний объем системы до "0" измерительной бюретки); объем кислоты – V_K , мл; изменение объема в результате выделения водорода – ΔV , мл; температура в помещении – T , К; атмосферное давление – $P_{\text{атм.}}$, Па.

Часть системы занята кислотой, поэтому начальный объем газа равен $V_I = V_C - V_K$. Давление внутри системы равно атмосферному давлению $P_{\text{атм.}}$, оно складывается из парциальных давлений компонентов воздуха (кислород, азот и др.) p_I^B и насыщенных паров воды $p_{\text{H}_2\text{O}}$. Величина давления $p_{\text{H}_2\text{O}}$ при температуре проведения эксперимента берется из таблицы 1.

Таблица 1

Давление насыщенных паров воды при различной температуре

$t, ^\circ\text{C}$	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
$p_{\text{H}_2\text{O}}$ Па	1705	1817	1937	2064	2197	2336	2486	2664	2809	2984	3159	3340

Зная $p_{\text{H}_2\text{O}}$ и атмосферное давление $P_{\text{атм.}}$, можно рассчитать p_I^B :

$$p_I^B = P_{\text{атм.}} - p_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (10)$$

По окончании реакции, объем газа в системе увеличился:

$$V_{II} = V_I + \Delta V. \quad (11)$$

Общее давление внутри системы теперь, как и прежде, равно атмосферному, но складывается уже из парциальных давлений воздуха p_{II}^B , паров воды $p_{\text{H}_2\text{O}}$ и водорода p_{H_2} :

$$P_{\text{атм.}} = p_{II}^B + p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{H}_2}. \quad (12)$$

Давление $p_{\text{H}_2\text{O}}$ зависит только от температуры и поэтому в ходе опыта не меняется. Следовательно, парциальное давление воздуха уменьшается и может быть рассчитано по газовому закону Бойля-Мариотта:

$$p_I^B V_I = V_{II} p_{II}^B. \quad (13)$$

Парциальное давление водорода в смеси равно:

$$p_{\text{H}_2} = P_{\text{атм.}} - p_{\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{H}_2}^{\text{B}} \quad (14)$$

Рассчитать массу выделившегося водорода по уравнению состояния идеального газа:

$$m_{\text{H}_2} = M_{\text{H}_2} \cdot \nu = 2,016 \cdot \frac{p_{\text{H}_2} \cdot V_{\text{II}}}{R \cdot T}, \quad (15)$$

где M_{H_2} – молярная масса водорода, ν – число молей выделившегося водорода.

Эквивалентная масса металла рассчитывается по формуле:

$$\mathcal{E}_{\text{Mg}} = 1,008 \cdot \frac{m_{\text{Mg}}}{m_{\text{H}_2}}, \quad (16)$$

где m_{Mg} – масса навески магния, г; m_{H_2} – масса выделившегося водорода, г.

Зная валентность магния, можно вычислить его мольную массу (M_{Mg}) и оценить ошибку по формуле:

$$\delta = \frac{|M_{\text{табл}} - M_{\text{эксп}}|}{M_{\text{табл}}} \cdot 100 \%. \quad (17)$$

Значение $M_{\text{табл}}$ взять из Периодической таблицы Д.И. Менделеева.

Литература

1. Угай Я.А. Общая химия. – Л.: Химия, 1986 и след. гг.
2. Глинка Н.Л. Общая химия. – Л, Химия, 1986 г.
3. Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая химия. – СПб.: Химия, 1997 г.
4. Новиков А.Ф., Успенская М.В. Электронный учебник по курсу химии, глава 1 "Основные законы и понятия химии", раздел 1.2. Центр дистанционного обучения СПбГУИТМО, 2004 г, www.de.ifmo.ru.

Лабораторная работа № 2

ИЗУЧЕНИЕ ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ АТОМОВ

Теоретическая часть

Согласно современным представлениям атом представляет собой сложную динамическую систему, еще не изученную во всех деталях современной наукой. Данные, имеющиеся в распоряжении ученых, имеют, в принципе, косвенный характер. Однако достоверность современных

представлений о строении атомов подтверждается результатами экспериментального исследования систем, состоящих из атомов.

Ионизация атомов

Более глубоко понять природу внутриатомных взаимодействий позволяют эксперименты по ионизации атомов. Оказалось, что если сообщить атомам достаточную энергию, то электрон или электроны могут быть удалены из атома, который превращается при этом в положительно заряженный ион.

Энергия, необходимая для удаления электрона из атома на бесконечное расстояние, носит название энергии ионизации, или потенциала ионизации атома. Различают теоретически первую, вторую и так далее – по числу электронов в атоме – энергии ионизации. Интервал, в котором заключены первые энергии ионизации известных атомов простирается от 380 кДж/моль (для цезия) до 2400 кДж/моль (для гелия).

В одноэлектронном атоме водорода на каждом из дискретных энергетических уровней энергия электрона принимается равной:

$$E = -R \cdot Z^2 / n^2, \quad (1)$$

где Z – относительный заряд ядра одноэлектронного атома, $R = 13,6 \text{ эВ} = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$ – константа Ридберга, а $n = 1, 2, 3, 4, \dots$

Энергия по уравнению (1), взятая по модулю, носит название «спектральный терм атома» – это, собственно, энергия ионизации одноэлектронной частицы.

К одноэлектронным частицам относят не только атом водорода, но и ионы, у которых удалены 1, 2, 3 и так далее электрона: He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} , B^{4+} ... Очевидно, что энергии ионизации этих атомов относятся между собой как квадраты относительных зарядов их ядер.

Квантование энергии

Дальнейший прогресс в данной области связан с квантовой теорией М. Планка. Им предложено положение, утверждающее, что энергия поглощается и испускается частицами не любыми ее количествами, а только кратными некоторым минимальным значениям, которые называются квантами: $E = h \cdot \nu$, где ν – частота световых колебаний, h – постоянная Планка, $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$.

На настоящем этапе изучения предмета допустимо говорить о квантовании именно энергии, так что каждой частоте и длине волны ($\nu = c / \lambda$) ставится в соответствие своя строго определенная энергия кванта:

$$E = h \cdot c / \lambda. \quad (2)$$

Представление о квантах излучения подтверждается данными исследований внешнего фотоэффекта и комптоновского рассеяния света на пучке электронов.

Объединяя известную формулу А. Эйнштейна ($E = m \cdot c^2$) с уравнением М. Планка, получаем связь длины волны и массы фотона:

$$\lambda = h / m \cdot c. \quad (3)$$

Приведенная формула связывает характеристику светового излучения как волнового процесса (длину волны), с характеристикой света как потока частиц определенной массы, движущихся со скоростью $2,99 \cdot 10^8$ м/с. Волновая природа света проявляется в явлениях дифракции и интерференции, а корпускулярная – в опытах по механическому давлению света, в исследованиях внешнего фотоэффекта и комптоновского рассеяния света.

Французский ученый Л. де Бройль предположил, что не только фотону, но и любой частице в макро- и микромире, движущейся со скоростью v , можно приписать некоторую длину волны:

$$\lambda = h / m \cdot v = h / p \quad (4)$$

– это формула де Бройля. Позднее группой американских исследователей было найдено экспериментальное подтверждение справедливости предположения де Бройля в отношении дифракции электронов, ускоряемых электрическим полем, на поверхности металла. В настоящее время можно сказать, что любая движущаяся частица в макро и микромире обладает корпускулярно-волновым дуализмом.

Одним из важнейших следствий корпускулярно-волнового дуализма материи является принцип неопределенности, установленный Вернером Гейзенбергом согласно которому, невозможно одновременно определить положение и импульс микрочастицы с определенной точностью. Соотношение В. Гейзенберга можно записать следующим образом: $\Delta p \Delta x \geq h/2\pi$, где Δx – неопределенность в положении электрона, Δp – неопределенность в значении импульса объекта или его количества движения, h – постоянная Планка. Таким образом, устанавливается вероятностный способ описания объектов микромира.

Квантово-механическое описание атома

Несмотря на успех планетарной модели строения атома водорода, предложенной датским физиком Н. Бором, она имеет лишь ограниченное значение, и на ее основе не может быть объяснена вся совокупность атомных и молекулярных явлений. Это стало возможным лишь на основе квантово-механических представлений о поведении электрона в атоме. Современная теория атома строится на базе волновой концепции австрийского физика Э. Шредингера, точнее – на основе волнового уравнения, описывающего состояние электрона в атоме.

Принимая в расчет корпускулярно-волновой дуализм электрона, принцип неопределенности и другие накопленные наукой знания об атоме, Э.

Шредингер выдвинул концепцию о том, что движение электрона в атоме может быть описано волновым уравнением с граничными условиями. В качестве таковых предположено равенство нулю волновой функции при нулевой и при бесконечной координате электрона относительно ядра, т.е. электрон не покидает атом и способен двигаться с конечной скоростью. Вводя в уравнение стоячей волны соотношение де Бройля и выражение для кинетической энергии, а также производя необходимые математические преобразования, можно получить так называемое волновое уравнение Шредингера, которое включает в себя некоторую волновую функцию Ψ :

$$\nabla_{x,y,z}^2 \Psi + (8\pi^2 m_e / h^2) \cdot (E - E_n) \cdot \Psi = 0, \quad (5)$$

где $\nabla_{x,y,z}^2$ – математический оператор Лапласа, предусматривающий двукратное дифференцирование функции по трем координатам x , y и z ; m_e – масса электрона; h – постоянная М. Планка; E и E_n – общая и потенциальная энергии электрона.

Упрощенно, с использованием математического оператора Гамильтона \hat{H} , это уравнение может быть представлено как:

$$\hat{H} \Psi = E \Psi. \quad (6)$$

Ключевым понятием современной теории атома является волновая функция Ψ , которая представляет собой некоторую характеристику электрона, определяющую состояние электрона в атоме, включая пространственную конфигурацию атомной орбитали и энергию электрона.

Поскольку движение электрона в атоме происходит в центральном поле ядра, то удобно находить решение волновой функции не в ортогональных, а в сферических, полярных координатах, где положение частицы задается расстоянием (r) до нее от начала координат и двумя угловыми координатами – углами азимута (θ) и склонения (φ).

В полярных координатах волновая функция может быть представлена в виде произведения трех составляющих:

$$\Psi = R_{n,l}(r) \cdot \Theta_{l,m}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi), \quad (7)$$

где $R_{n,l}(r)$ – радиальная компонента волновой функции; $\Theta_{l,m}(\theta)$ и $\Phi_m(\varphi)$ – угловые компоненты волновой функции.

В решении для радиальной составляющей волновой функции появляются два числа n и l , имеющие целочисленные значения. Математическая связь между ними требует выполнения условия: $(n - l - 1) \geq 0$, т.е. $l \leq n - 1$.

Число n названо главным квантовым числом, оно принимает значения 1, 2, 3, 4 и так далее. Число l – это орбитальное число, значения его: 0, 1, 2, 3 и так далее.

Угловая составляющая волновой функции $\Theta(\theta)$ включает в себя орбитальное квантовое число l и еще одно – m_l , названное магнитным. Связь между ними задается неравенством: $|m_l| \leq l$. Например, при $l = 1$ квантовое число m_l может принимать три значения: $-1, 0, +1$.

Угловая составляющая волновой функции $\Phi(\varphi)$ включает в себя только магнитное квантовое число m_l .

Таким образом, набор из трех квантовых чисел однозначно определяет вид волновой функции и, следовательно, состояние электрона в атоме.

Главное квантовое число n определяет энергию электрона, см. формулу (2), а также задает размер электронного облака.

Орбитальное квантовое число l определяет пространственную конфигурацию электронной орбитали, энергию электрона и задает число узловых поверхностей, проходящих через центр атома (на узловой поверхности вероятность обнаружить электрон равна 0).

Магнитное квантовое число m_l определяет проекцию магнитного момента электрона как движущейся заряженной частицы на каждую из координатных осей и, следовательно, отклик атома на приложение внешнего электромагнитного поля. Таким образом, магнитное квантовое число характеризует пространственную ориентацию орбитали в пространстве, и число магнитных квантовых чисел совпадает с количеством атомных орбиталей на подуровне.

Согласно современным представлениям, собственно волновая функция физического смысла не имеет, имеет смысл лишь ее квадрат $|\Psi^2|$, точнее, произведение собственно волновой функции и функции, комплексно сопряженной ей: $\Psi \cdot \Psi^*$. Эта величина определяет вероятность (P) нахождения электрона в элементарном объеме на некотором расстоянии (r) от ядра:

$$P(r) = \Psi \cdot \Psi^* \cdot dV = \Psi \cdot \Psi^* \cdot 4\pi r^2 dr . \quad (8)$$

Таким образом, задача сводится к расчету распределения плотности вероятности нахождения электронов в околоядерном пространстве на основе уравнения Шредингера.

Эмиссионные спектры атомов

Ценную информацию об элементном составе вещества, особенностях поведения и состояния электронов в атоме дает эмиссионная спектроскопия атомов.

Обычное нагретое тело дает сплошной спектр излучения, как это показано, в частности, опытами И. Ньютона по разложению белого света. В противоположность этому, атомы, возбуждаемые, к примеру, полем

электрического разряда, показывают в спектре излучения (эмиссионном спектре) четко выраженные линии на определенных характеристических длинах волн. Каждый элемент периодической системы характеризуется своим линейным спектром, на чем основано применение спектроскопии в качественном и количественном анализе. Например, в спектре железа насчитывается около 5 тысяч линий.

В расположении спектральных линий имеются определенные закономерности. Они особенно наглядно проявляются в атомном спектре простейшего элемента водорода, эмиссионный спектр которого в видимой области спектра представлен на рис. 1.

Энергетическая диаграмма для атома водорода

Поскольку излучение света на той или иной длине волны связано с испусканием энергии атомом, то была предложена нижеследующая схема его энергетических состояний (см. рис.2).



Рис.1. Спектр атома водорода.

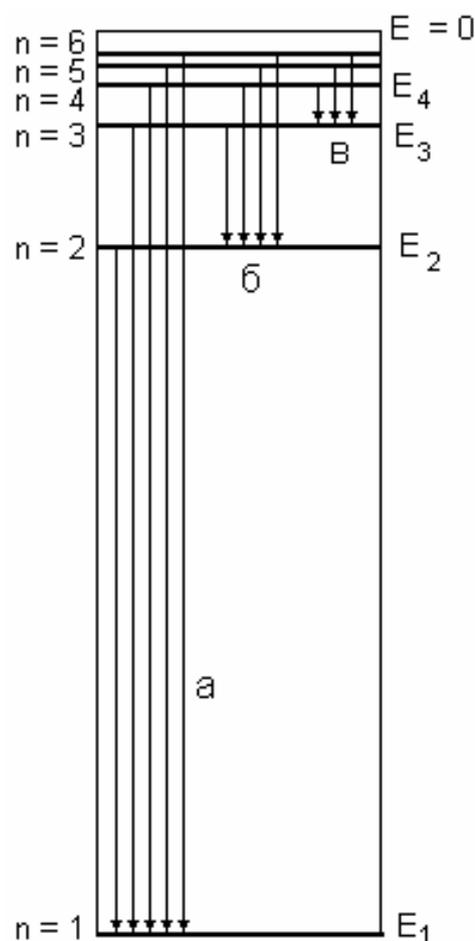


Рис.2. Схема энергетических уровней атома водорода.

Излучаемая водородным атомом в виде света энергия представляется на энергетической диаграмме как переход электрона с более высоких уровней на

второй. Переходы электронов на второй энергетический уровень описывались эмпирической формулой Бальмера, поэтому и серия переходов в видимой области получила название серии Бальмера (рис.2б). Возможны переходы и на первый уровень, однако они приходятся уже на ультрафиолетовую область – это так называемая серия Лаймана (рис.2а). Переходы на третий уровень со всех расположенных выше описываются серией Пашена, которая наблюдается в инфракрасной области спектра (рис. 2в).

Эмиссионные спектры (спектры излучения) возникают при термическом возбуждении атомов в вольтовой дуге или в разряде.

Наиболее характерной чертой спектров излучения атомов является их дискретность. Спектры состоят из набора линий, каждая из которых соответствует определенной длине волны (рис.1).

Спектры атомов позволяют использовать их для идентификации элементов. Каждому химическому элементу соответствует свой характеристический набор линий в спектре. Идентификация химического элемента может осуществляться, как минимум, по трем линиям его эмиссионного спектра.

Шведским ученым Ю. Ридбергом предложена следующая формула, описывающая энергетические переходы в одноэлектронном атоме (ионе):

$$\Delta E = R \cdot Z^2 \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right) . \quad (9)$$

где главные квантовые числа для различных уровней обозначены как $n_i = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$, $n_j = 2, 3, 4$, соответственно, R – константа Ридберга. Это выражение получается из термов электрона на различных энергетических уровнях, см. с.11.

Пользуясь уравнением Ридберга (9) и приведенной выше формулой Планка (2), можно рассчитать длины волн испускаемого излучения λ_{ji} при переходах электрона в атоме с энергетических уровней n_j на энергетический уровень n_i , соответствующих спектральных серий, в частности, длины волн серии Бальмера:

$$\lambda_{j2} = \frac{h \cdot c}{R \cdot (1/n_2^2 - 1/n_j^2)} . \quad (10)$$

Экспериментальная часть

Цель работы – изучение эмиссионных спектров атомарного водорода, ртути и неизвестного элемента; идентификация неизвестного элемента с использованием табличных данных.

Для изучения эмиссионных спектров используются оптические приборы, которые обеспечивают разложение света, идущего от источника излучения, в спектр по длинам волн. Спектральный прибор имеет три основные части (рис.3):

а) коллиматор – часть прибора с узкой входной щелью, установленной в фокусе объектива коллиматора;

б) диспергирующий элемент (спектральная призма или дифракционная решетка);

в) камерный объектив, который собирает на своей фокальной поверхности параллельные пучки и дает монохроматическое изображение входной щели, соответствующее различным длинам волн.

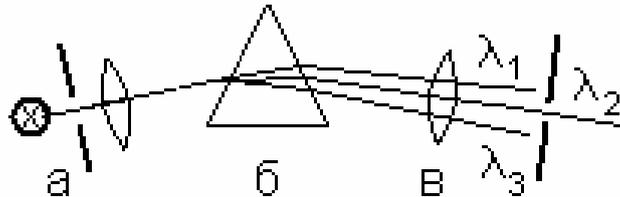


Рис.3. Схема спектрального прибора.

Оборудование:

1. Спектральный прибор – монохроматор УМ-2.
2. Ртутная лампа, водородная лампа и лампа с неизвестным элементом.
3. Источники питания ламп.

Порядок выполнения работы:

1. Ознакомиться с инструкцией по работе на спектральном приборе. Под руководством лаборанта подготовить монохроматор УМ-2 к работе.

2. Провести градуировку прибора по линиям спектра ртути. Для этого подключить ртутную лампу к источнику питания и поместить ее перед входной щелью прибора. Наблюдение вести через окуляр прибора. Вращая барабан, вывести указатель в окуляре на середину желтой линии в спектре излучения ртути, после чего произвести отсчет по шкале барабана. Затем перейти к следующей линии и т.д. Результаты представить по прилагаемой форме (Табл.1).

3. Подключить водородную лампу к источнику питания. Медленно вращая рукоятку барабана, вывести указатель последовательно на середины четырех линий, снимая отсчет по шкале барабана, и записать полученные данные в Табл.2.

4. Подключить лампу с неизвестным элементом к источнику питания, произвести отсчет делений барабанчика для каждой линии и записать измеренные показания в Табл. 3.

Градуировка монохроматора

Элемент	Цвет линий	Длина волны, нм	Деление барабана
Ртуть	Фиолетовая	404,6	
	Синяя	435,8	
	Голубая	491,6	
	Зеленая	546,1	
	Желтая	577,0	

Таблица 2

Эмиссионный спектр атомарного водорода

Элемент	Цвет линии	Деления барабана	Длина волны экспериментальная $\lambda_{\text{э}}$, нм	Длина волны расчетная λ_{j2} , нм	Энергетический переход $n_j \rightarrow n_2$	Энергия перехода ΔE , Дж
Водород	Фиолетовая					
	Синяя					
	Голубая					
	Красная					

Таблица 3

Эмиссионный спектр неизвестного элемента

Элемент	Цвет линии	Деления барабана	Длина волны экспериментальная $\lambda_{\text{э}}$, нм	Длина волны табличная $\lambda_{\text{табл}}$, нм	Элемент
Неизвестный элемент					

Обработка результатов:

1. Используя экспериментальные данные, полученные для ртутной лампы (табл.1), построить на миллиметровке градуировочный график зависимости

длины волны от числа делений шкалы барабана монохроматора $\lambda = f$ (дел.).
 Примерный вид калибровочного графика представлен на рис. 4.

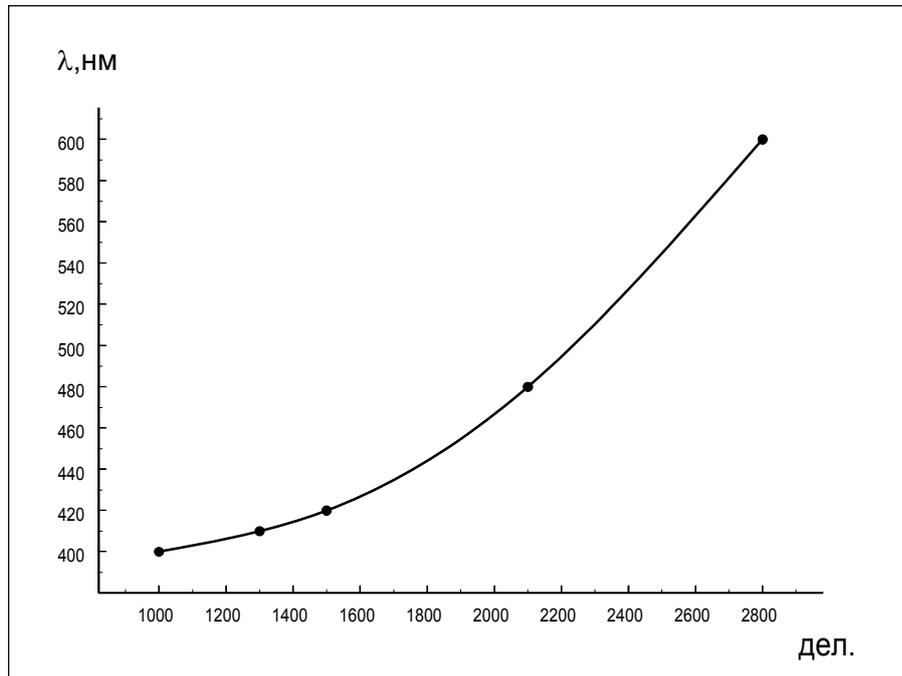


Рис. 4. Примерный калибровочный график монохроматора.

2. Используя построенный по результатам измерений градуировочный график, определить экспериментальные значения длин волн спектральных линий атомарного водорода по значениям деления барабана, заполняя табл. 2.

Таблица 4

Характеристические линии в спектрах излучения атомов некоторых химических элементов

Элемент	Длины волн наиболее интенсивных линий, нм					
	Hg	546,1	435,8	404,7	577,0 / 579,0	
Na	589,5	588,8	568,8			
Ca	445,4	443,5	422,7			
Cs	852,1	459,3	455,5			
Cd	508,6	482,0	480,8	468,0	467,8	472,2

3. Вычислить расчетные значения длин волн линий серии Бальмера атома водорода, используя формулы (9) и (10), приведенные в теоретической части работы, занести их в табл. 2 и сопоставить с экспериментально полученными значениями.

4. Полученную экспериментально длину волны для водородной лампы сравнить с теоретическим (расчетным) значением и вычислить погрешность измерений.

5. Используя полученный по результатам измерений градуировочный график, определить длины волн излучения лампы, содержащей неизвестный элемент. Найти по табл. 4 близлежащие значения длин волн какого-либо химического элемента и, сопоставив с длинами волн, приведенными в табл. 4, определить этот элемент, внести полученные данные в табл. 3.

Внимание! Напоминаем, что идентифицировать химический элемент можно, как минимум, по трем линиям его эмиссионного спектра.

Литература

1. Угай Я.А. Общая химия. – М, Высшая школа. 1984 и след. гг.
2. Карапетьянц М.Х., Дракин А.П., Строение вещества. – М.: Высшая школа, 1989 г.
3. Мешковский И.К., Попков О.С. Строение вещества и химическая связь. Учебное пособие. СПбГИТМО(ТУ), 1999 г.
4. Новиков А.Ф., Успенская М.В. Электронный учебник по курсу химии, глава 2 "Современные представления о строении и свойствах атомов, Периодический закон Д.И. Менделеева", раздел 2.2. Центр дистанционного обучения СПбГУИТМО, 2006 г, www.de.ifmo.ru.
5. Эткинс П. Физическая химия. – М.: Мир, 1980 г. – Т. 1.

Лабораторная работа № 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА МОЛЕКУЛЫ.

Теоретическая часть

Значения дипольных моментов позволяют получить информацию о структуре, а соответственно и свойствах молекул. С практической точки зрения они важны для нахождения подходящего растворителя, например, для твердого вещества, так как способность растворителя разрушать связь, например, в ионном кристалле, связана с его способностью полярной молекулы уменьшать электростатическое взаимодействие между ионами в кристалле и сольватировать ионы.

Дипольный момент является векторной количественной характеристикой полярности молекулы. Существование или отсутствие электрического дипольного момента у молекулы связано с ее симметрией. Если электрические центры тяжести положительных и отрицательных зарядов совпадают, то такие молекулы неполярны (O_2 , N_2 , CCl_4 и др.). Если же электрические центры тяжести не совпадают (например, гетероядерные двухатомные молекулы, такие как HCl , NaF , или многоатомные молекулы H_2O , CH_3Cl), то в молекуле

образуется постоянный электрический диполь – система двух равных по величине и противоположных по знаку зарядов, разделенных некоторым расстоянием. Такие молекулы полярны, они характеризуются постоянным дипольным моментом.

С точки зрения электростатики, полярная молекула представляет собой диполь, характеризуемый собственным дипольным моментом: $\mu_c = q \cdot l$, где l – длина диполя, а q – его электростатический заряд, который может быть представлен как $q = \delta \cdot e$ (δ – эффективный заряд диполя, e – заряд электрона). Тогда собственный дипольный момент будет равен:

$$\mu_c = \delta \cdot e \cdot l. \quad (1)$$

Эффективный заряд δ возникает в результате перераспределения электронной плотности при образовании молекулы, он соответствует степени ионности химической связи. Зная экспериментальное значение дипольного момента, можно рассчитать эффективный заряд:

$$\delta = \mu / e \cdot l. \quad (2)$$

Дипольный момент измеряется в Кл·м, однако практически более удобной оказалась внесистемная единица измерения – Дебай (Д): $1\text{Д} = 3,336 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

При помещении в статическое электрическое поле полярная молекула, ориентируется по силовым линиям поля, однако, помимо этого, она испытывает и дополнительную деформацию, связанную со смещением общего электронного облака молекулы в сторону положительного электрода и со смещением положительных ядер – в сторону отрицательного. Таким образом, к собственному дипольному моменту молекулы в электрическом поле добавляется момент, индуцированный внешним полем:

$$\mu = \mu_c + \mu_{\text{инд}}. \quad (3)$$

Неполярная молекула имеет только индуцированный дипольный момент $\mu_{\text{инд}}$, который линейно зависит от напряженности локального электрического поля $E_{\text{лок}}$, действующего на молекулу:

$$\mu_{\text{инд}} = \alpha_{\text{инд}} \cdot E_{\text{лок}}. \quad (4)$$

Коэффициент пропорциональности имеет определенный физический смысл и называется индукционной ($\alpha_{\text{инд}}$), или деформационной поляризуемостью ($\alpha_{\text{деф}}$). Размерность поляризуемости оказывается соответствующей м^3 или см^3 . Дальнейший анализ позволил установить, что значение поляризуемости примерно равно кубу радиуса молекулы,

представляемой в виде сферы. Следовательно, объем молекулы может быть найден как $(4\pi / 3) \cdot \alpha_{\text{деф}}$. Тогда общий объем одного моля молекул будет равен:

$$\Sigma V_M = (4\pi / 3) \cdot N_A \cdot \alpha_{\text{деф}}, \quad (5)$$

где N_A – число Авогадро.

Деформационная поляризуемость включает в себя электронную и атомную составляющие:

$$\alpha_{\text{деф}} = \alpha_{\text{эл}} + \alpha_{\text{ат}}. \quad (6)$$

В случае полярной молекулы поляризуемость в поле низкой частоты включает в себя и ориентационную составляющую $\alpha_{\text{ор}}$:

$$\alpha = \alpha_{\text{деф}} + \alpha_{\text{ор}} = \alpha_{\text{эл}} + \alpha_{\text{ат}} + \alpha_{\text{ор}}. \quad (7)$$

Установлено, что ориентационная составляющая поляризуемости $\alpha_{\text{ор}}$ связана с собственным дипольным моментом молекулы μ_c следующим соотношением:

$$\alpha_{\text{ор}} = \mu_c^2 / 3kT, \quad (8)$$

где k – постоянная Больцмана, T – температура.

Если мы имеем дело не с одной молекулой, а с веществом, содержащим 1 моль (число Авогадро N_A) молекул, то удобнее оперировать не поляризуемостью, а так называемой поляризацией вещества в электрическом поле:

$$P_M = \mu \cdot N_A / V_M, \quad (9)$$

где $V_M = M / \rho$ – это молярный объем вещества.

Поляризация зависит от напряженности внешнего электрического поля E :

$$P_M = [(\epsilon - 1) / 4\pi] \cdot E, \quad (10)$$

где ϵ – диэлектрическая проницаемость вещества.

Связь между напряженностями внешнего E и локального $E_{\text{лок}}$ электрических полей такова:

$$E_{\text{лок}} = [(\epsilon + 2) / 3] \cdot E. \quad (11)$$

Комбинируя эти выражения, получаем формулу Клаузиуса-Моссотти для молярной поляризации вещества:

$$P_M = [(\epsilon - 1) / (\epsilon + 2)] \cdot V_M = (4\pi / 3) \cdot N_A \cdot \alpha, \quad (12)$$

или:
$$P_M = [(\varepsilon - 1) / (\varepsilon + 2)] \cdot (M / \rho) = (4\pi / 3) \cdot N_A \cdot \alpha. \quad (13)$$

Объединяя эти формулы, получаем уравнение П. Дебая:

$$P_M = [(\varepsilon - 1) / (\varepsilon + 2)] \cdot V_M = (4\pi / 3) \cdot N_A \cdot (\alpha_{эл} + \alpha_{ат} + \alpha_{ор}). \quad (14)$$

Уравнение Дебая является точным для разреженных газов и лишь приближенно выполняется для слабо полярных жидкостей, но практически не применимо к жидкостям с высокой диэлектрической проницаемостью.

Уравнение (14) не учитывает взаимодействия между полярными молекулами, поэтому для экспериментального определения дипольного момента молекул используют метод разбавленных растворов. При разбавлении раствора, содержащего полярное вещество, например, ацетон $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ в неполярном растворителе, например, в четыреххлористом углероде CCl_4 , взаимодействие между молекулами ацетона уменьшается по мере того, как увеличивается расстояние между ними. Диэлектрические свойства раствора определяют при использовании этого метода по изменению электрической емкости конденсаторов, заполненных растворами полярного вещества различной концентрации, при этом емкость конденсаторов возрастает с увеличением доли полярного вещества.

Как и поляризуемость, поляризация может быть представлена в виде суммы трех составляющих:

$$P_M = P_{эл} + P_{ат} + P_{ор} = P_{деф} + P_{ор}, \quad (15)$$

где $P_{эл} = (4/3)\pi N_A \alpha_{эл}$ – электронная поляризация;

$P_{ат} = (4/3)\pi N_A \alpha_{ат}$ – атомная поляризация;

$P_{ор} = (4/3)\pi N_A \alpha_{ор}$ – ориентационная поляризация;

$P_{деф} = (4/3)\pi N_A \alpha_{деф}$ – деформационная поляризация.

Дипольный момент молекулы μ_c может быть найден экспериментально, в частности, с использованием метода разделения составляющих поляризации по частоте. При низких частотах осцилляции внешнего электрического поля осуществляются все три вида поляризации (атомная, электронная и ориентационная), и общая поляризация может быть рассчитана по формуле Клаузиуса-Моссотти через диэлектрическую проницаемость ε . При высоких частотах, соответствующих частотам колебаний электромагнитного поля видимого света, проявляется, в основном, электронная составляющая поляризации, которая может быть найдена через показатель преломления молекулярного вещества n по уравнению Лоренца-Лорентца. Это уравнение выведено для поведения молекул в высокочастотном поле, приближающемся к частотам колебаний видимого света. В этих условиях говорят уже не о диэлектрической проницаемости вещества ε , а о его показателе преломления n ,

связь между ними дается соотношением Максвелла $\varepsilon \approx n^2$: Тогда уравнение Лоренца-Лорентца записывается следующим образом:

$$P_{\text{эл}} = R_M = [(n^2 - 1) / (n^2 + 2)] \cdot V_M = (4\pi / 3) \cdot N_A \cdot \alpha_{\text{эл}}, \quad (16)$$

где $P_{\text{эл}}$ – электронная поляризация вещества, R_M – молярная рефракция, V_M – молярный объем, N_A – число Авогадро, $\alpha_{\text{эл}}$ – электронная поляризуемость молекулы.

Вычитая поляризацию при высоких частотах, найденную по уравнению Лоренца-Лорентца, из поляризации при низких частотах по уравнению Клаузиуса-Моссотти, можно определить ориентационную составляющую общей поляризации:

$$P_{\text{ор}} = (4\pi / 3) \cdot N_A \cdot (\mu_c^2 / 3kT), \quad (17)$$

а затем вычислить собственный дипольный момент молекулы μ_c .

Экспериментальная часть

Цель работы – определение дипольного момента молекулы ацетона с использованием метода разбавленных растворов и метода разделения составляющих поляризации по частоте.

Для этого измеряют емкости конденсаторов с растворами ацетона в четыреххлористом углероде на частоте 50 кГц и определяют показатель преломления света для ацетона и четыреххлористого углерода.

Приборы и реактивы:

1. Измеритель емкости (добротности).
2. Стеклянные сосуды, в которых находятся плоские конденсаторы.
3. Рефрактометр типа Аббе.
4. Растворы ацетона в четыреххлористом углероде (концентрации растворов даны в молярных долях: 0,01; 0,03; 0,06; 0,10). Чистые вещества: ацетон $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, четыреххлористый углерод CCl_4 .
5. Фильтровальная бумага, фланель.

Порядок выполнения работы:

1. Используя методические указания, под руководством лаборанта ознакомиться с работой на приборах.
2. Измерить сначала емкости пустых конденсаторов, затем конденсаторов заполненных чистым четыреххлористым углеродом CCl_4 и емкости конденсаторов, заполненных четырьмя растворами ацетона различной концентрации в четыреххлористом углероде CCl_4 .
3. На рефрактометре Аббе измерить показатели преломления чистых веществ: ацетона n_2 и четыреххлористого углерода n_1 .

4. Рассчитать диэлектрическую проницаемость изучаемых растворов ε ацетона в четыреххлористом углероде по формуле:

$$\varepsilon = 1 + \frac{(\varepsilon_1 - 1) \cdot (C_x - C_o)}{C_1 - C_o}, \quad (18)$$

где $\varepsilon_1 = 2,23$ – диэлектрическая проницаемость четыреххлористого углерода;

C_x – емкость конденсатора с раствором полярного вещества;

C_o – емкость пустого (без жидкости) конденсатора;

C_1 – емкость конденсатора, наполненного чистым растворителем (четырёххлористым углеродом).

5. Полученные экспериментальные данные занести в таблицу 1.

Таблица 1

Конденсатор	X_2	X_1	ρ , г/см ³	C_o , ПФ	C_1 , ПФ	C_x , ПФ	ε
№1	0,01	0,99	1,588				
№2	0,03	0,97	1,574				
№3	0,06	0,94	1,557				
№4	0,10	0,90	1,532				

Обработка результатов

1. Вычислить общую молярную поляризацию P_M для каждого из четырех растворов по следующему выражению:

$$P_M = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot V_M, \quad (19)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость раствора;

V_M – молярный объем раствора, [см³/моль];

Поскольку $P_{ат} \ll P_{эл}$, то атомной поляризацией можно пренебречь.

Таким образом,

$$P_M = X_1 (P_{1эл}) + X_2 (P_{2эл} + P_{2ор}), \quad (20)$$

где X_1 и X_2 – концентрации растворителя и растворенного вещества в мольных долях ($X_1 + X_2 = 1$); $P_{1эл}$ и $P_{2эл}$ – молярные электронные поляризации растворителя и растворенного вещества.

Отсюда можно вычислить молярную ориентационную поляризацию [см³/моль] растворенного вещества по уравнению:

$$P_{op} = \frac{1}{X_2} \cdot \left\{ \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot V_M - X_1 P_{1эл} - X_2 P_{2эл} \right\}. \quad (21)$$

2. Молярные объемы растворов V_M рассчитывают по уравнению:

$$V_M = (1/\rho) \cdot (X_1 M_1 + X_2 M_2), \quad (22)$$

где M_1 , M_2 – соответственно, молярные массы четыреххлористого углерода и ацетона, г/моль; ρ – плотность раствора, г/см³.

Электронные поляризации компонентов раствора находятся по следующим уравнениям:

$$P_{1эл} = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \cdot V_{M1}; \quad P_{2эл} = \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \cdot V_{M2}. \quad (23)$$

где $V_{M1} = M_1/\rho_1$ и $V_{M2} = M_2/\rho_2$ – молярные объемы четыреххлористого углерода и ацетона, ρ_1 и ρ_2 – плотности этих веществ, соответственно.

В отчете представить выполненные расчеты, по результатам которых заполнить таблицы 2 и 3.

3. Построить график зависимости P_{op} от величины $1000/V_M$, а затем аппроксимировать ее прямой линией (примерный (!) вид графика представлен на рис.1). Для этого, из точки $1/V_M = 1/V_{M1}$ на оси абсцисс (V_{M1} – молярный объем чистого растворителя) провести ось ординат (P_{op}).

Затем зависимость P_{op} от $1000/V_M$ экстраполировать на бесконечное разбавление (провести прямую $P_{op} = f(1000/V_M)$ до пересечения с осью P_{op}) и найти P_{op}^* .

Таблица 2

Растворитель CCl_4	Растворенное вещество, $(CH_3)_2CO$
$M_1 =$ г/моль	$M_2 =$ г/моль
$\rho_1 =$ г/см ³	$\rho_2 =$ г/см ³
$V_{M1} =$ см ³ /моль	$V_{M2} =$ см ³ /моль
$n_1 =$	$n_2 =$
$P_{1эл} =$ см ³ /моль	$P_{2эл} =$ см ³ /моль
$\varepsilon_1 = 2,23$	$\varepsilon_2 = 21,50$

Раст- воры	X_2	$P_M,$ см ³ /моль	ϵ	$V_M,$ см ³ /моль	$10^3/V_M$ моль/см ³	$X_1 \cdot P_{1эл}$ см ³ /моль	$X_2 \cdot P_{2эл}$ см ³ /моль	$P_{ор}$ см ³ /моль
№1	0,01							
№2	0,03							
№3	0,06							
№4	0,10							

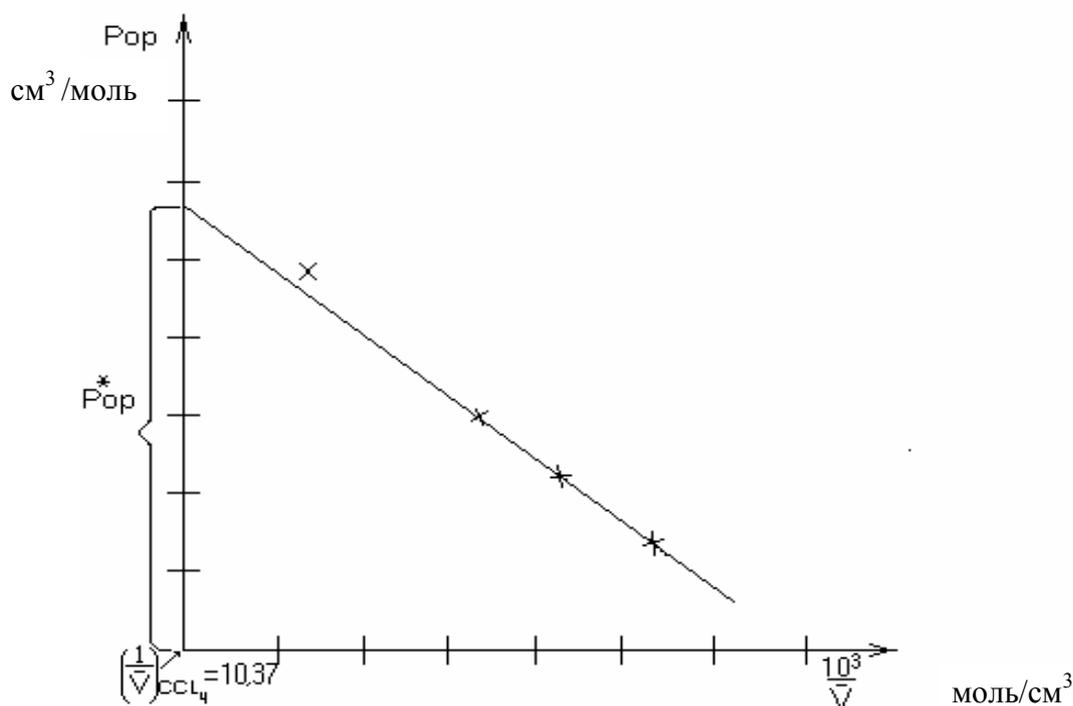


Рис. 1. Примерный график зависимости ориентационной поляризации от $1000/V_M$.

4. Вычислить дипольный момент молекулы ацетона в Дебаях по преобразованному уравнению (17):

$$\mu_c = 1,28 \cdot 10^{-2} (P_{ор}^* \cdot T)^{1/2}, \quad (24)$$

где T – температура проведения эксперимента, К; $P_{ор}^*$ – ориентационная поляризация, см³/моль; μ_c – дипольный момент, Д.

5. Рассчитанное значение дипольного момента сравнить с теоретическим (2,83 Д), определить относительную погрешность измерения.

Литература:

1. Угай Я.А. Общая химия. – М, Высшая школа. 1984 и след. гг.
2. Карапетьянц М.Х., Дракин А.П., Строение вещества. – М.: Высшая школа, 1989 г.

3. Новиков А.Ф., Успенская М.В. Электронный учебник по курсу химии, глава 3. "Химическая связь, строение и свойства молекул", раздел 3.5. Центр дистанционного обучения СПб ГУИТМО, 2006 г., www.de.ifmo.ru.
4. Практикум по физической химии/ Под ред. Воробьева Н.К. – М.: Химия, 1985 г.
5. Эткинс П. Физическая химия. – М.: Мир, 1980 г. – Т. 1.

Лабораторная работа № 4

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Теоретическая часть

Термохимия – раздел химической термодинамики, предметом которой является определение тепловых эффектов химических реакций или фазовых превращений веществ экспериментальными и расчетными методами. Термохимия основывается на общих законах термодинамики.

Термодинамической системой принято называть вещество или совокупность взаимодействующих веществ, мысленно или реально выделяемых в пространстве. Остальная часть пространства со всем, что в ней находится, называется окружающей средой. Непременным условием для определения системы как термодинамической является наличие внутри ее двух процессов: энерго- и массообмена. С учетом этого термодинамические системы можно разделить на закрытые, открытые и изолированные. Система считается закрытой, если между ней и окружающей средой возможен только обмен теплотой. Если между системой существует массо- и теплообмен, то система является открытой; если не существует массо- и теплообмена – изолированной.

Для описания состояния термодинамической системы вводятся термодинамические параметры и термодинамические функции.

К термодинамическим параметрам (или переменным) системы относятся такие параметры, которые могут быть изменены или заданы извне, а именно: давление p , объем V , температура T , количество вещества ν , концентрация $c_{\text{конц}}$. Иногда к ним относят и количество теплоты Q , подводимое к системе извне или отводимое от нее.

Основные термодинамические параметры связаны между собой известным уравнением Менделеева-Клапейрона (см. лабораторную работу №1): $pV = \nu \cdot RT$. Представленное уравнение можно преобразовать к следующему виду: $p = (\nu/V) \cdot RT$, а так как молярная концентрация $c_{\text{конц}} = \nu/V$, то

$$p = c_{\text{конц}} \cdot RT. \quad (1)$$

К термодинамическим функциям относят, прежде всего, внутреннюю энергию U , включающую в себя все возможные виды энергии частиц,

составляющих систему, исключая кинетическую и потенциальную энергии самой системы. Внутренняя энергия системы определяется энергией движения молекул, энергией движущихся электронов в атомах, энергией внутримолекулярных колебаний атомов и атомных групп, внутриядерной энергией и т.п. По этой причине абсолютное значение внутренней энергии, впрочем, как и других функций состояния, не может быть определено, однако могут быть найдены изменения этих функций в ходе химических превращений.

Основным законом термодинамики является закон сохранения энергии, который в термодинамической форме выражается уравнением:

$$\Delta Q = \Delta U + A. \quad (2)$$

Это уравнение означает, что если к системе подводится теплота ΔQ , то она расходуется на изменение внутренней энергии ΔU и на совершение работы A . При этом:

$$\Delta U = U_1 - U_2, \quad (3)$$

где U_1 – внутренняя энергия система в начальном состоянии;

U_2 – внутренняя энергия системы в конечном состоянии.

Под величиной A имеют в виду работу, совершаемую системой против сил, действующих на нее извне: внешнего давления, электрического и магнитного поля и т. д. Если на систему не действуют никакие силы, кроме сил внешнего давления, то работа против внешних сил выражается уравнением:

$$A = p \cdot \Delta V. \quad (4)$$

где $\Delta V = V_2 - V_1$ – изменение объема системы; p – давление в системе.

В термодинамике оказалось удобным ввести еще одну функцию, характеризующую состояние системы, энтальпию системы H , которая определяется выражением:

$$H = U + pV. \quad (5)$$

Экспериментально невозможно определить абсолютное значение энтальпии и внутренней энергии системы, но можно определить количество тепла, которым обменивается система с окружающей средой, и количество совершаемой работы, поэтому в термодинамике принято учитывать только изменения термодинамических функций.

Подобно внутренней энергии изменение энтальпии $\Delta H = H_2 - H_1$ характеризует изменение энергетического состояния системы при ее переходе из начального состояния в конечное (при постоянном давлении):

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V. \quad (6)$$

Таким образом, выделение теплоты из системы или поглощение ею теплоты из окружающей среды в результате химического процесса или фазового перехода связывают с изменением внутренней энергии системы $Q_v = \Delta U$, если процесс происходит при постоянном объеме, или с изменением энтальпии $Q_p = \Delta H$, если процесс происходит при постоянном давлении.

Тепловым эффектом, или теплотой химической реакции, называется изменение энтальпии системы в результате прохождения реакции, определяемое как количество теплоты, которое выделяется (или поглощается) системой в результате необратимого химического процесса при условии постоянства давления, при этом исходные вещества и продукты реакции должны иметь одинаковую температуру. Обычно тепловой эффект реакции относят к 1 молю вещества при стандартных условиях (температура 298 К, атмосферное давление 101325 Па) и выражают его в единицах энергии, в кДж/моль. Изменение энтальпии, отвечающее стандартным условиям, обозначают так: ΔH°_{298} .

Если в ходе реакции запас энергии в системе повышается, т.е. система поглощает тепло, то тепловой эффект при постоянном давлении имеет положительное значение $\Delta H^\circ > 0$, что соответствует эндотермической реакции, в противоположном случае говорят об экзотермической реакции: $\Delta H^\circ < 0$. Тепловой эффект реакции имеет знак «-», если теплота выделяется из системы (экзотермическая реакция), и знак «+», если теплота поглощается системой (эндотермическая реакция). Таким образом, энтальпия является количественной мерой теплосодержания системы.

Уравнения химических реакций, в которых указывается тепловой эффект химических реакций, получили название термохимических уравнений. При написании таких уравнений указывается также агрегатное состояние веществ.

Например:



В термохимии в качестве одной из стандартных характеристик индивидуальных веществ является стандартная энтальпия образования одного моля химического соединения из простых веществ при стандартных условиях, см. уравнение (7). Условно принимается, что стандартная энтальпия образования простых веществ равна нулю: $\Delta H^\circ_{\text{обр}} = 0$.

При расчетах тепловых эффектов реакций с участием органических веществ часто используется величина теплоты сгорания 1 моля вещества в кислороде с образованием углекислого газа $\text{CO}_{2\text{газ}}$ и воды $\text{H}_2\text{O}_{\text{жидк}}$ при стандартных условиях. Их обозначают как $\Delta H^\circ_{\text{сгор}}$.

Законы термохимии.

Термохимия как часть термодинамики базируется на законе сохранения энергии, выражаемом в виде двух основных законов термохимии.

Первый закон термохимии (закон Лавуазье-Лапласа) формулируется следующим образом: Тепловой эффект реакции образования сложного вещества из простых равен по абсолютному значению, но противоположен по знаку тепловому эффекту реакции разложения данного соединения на простые вещества. Таким образом,

$$\Delta H^{\circ}_{\text{обр}} = - \Delta H^{\circ}_{\text{разл}} . \quad (8)$$

Или, обобщая: Тепловой эффект прямой реакции равен тепловому эффекту обратной реакции, но с противоположным знаком. Этот закон часто применяют тогда, когда невозможно или сложно опытным путем определить тепловой эффект, скажем, прямой реакции, но легко определить его для обратной реакции.

Второй закон термохимии (закон Гесса) формулируется следующим образом: Тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном давлении или при постоянном объеме, не зависит от числа, последовательности и характера ее промежуточных стадий, но определяется только природой исходных веществ и продуктов и условий реакции, а также начальным и конечным состоянием системы.

Запись закона выглядит следующим образом:

$$\Delta H_{\text{реакц}} = \Delta H_{\text{ст1}} + \Delta H_{\text{ст2}} + \Delta H_{\text{ст3}} + \Delta H_{\text{ст4}} \dots \quad (9)$$

Закон Гесса дает возможность вычислить тепловой эффект процесса в том случае, когда процесс либо экспериментально не проводится, либо не может быть осуществлен вообще.

Ниже представлены два важных следствия из закона Гесса.

Первое следствие: Тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов ν в уравнении реакции.

Например, для реакции $\nu_1 A + \nu_2 B \rightarrow \nu_3 C + \nu_4 D$ можно записать:

$$\Delta H^{\circ} = (\nu_3 \Delta H^{\circ}_C + \nu_4 \Delta H^{\circ}_D) - (\nu_1 \Delta H^{\circ}_A + \nu_2 \Delta H^{\circ}_B). \quad (10)$$

Или в общем виде:
$$\Delta H_{\text{х.р}} = \sum \nu_j \cdot \Delta H^{\circ}_{\text{обр}}{}^{\text{прод}} - \sum \nu_i \cdot \Delta H^{\circ}_{\text{обр}}{}^{\text{реаг}}, \quad (11)$$

где ν_j и ν_i – стехиометрические коэффициенты при химических символах продуктов и реагентов в уравнении реакции.

Второе следствие: Тепловой эффект химической реакции с участием органических веществ равен сумме теплот сгорания исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов.

Например, для реакции $\nu_1 A + \nu_2 B \rightarrow \nu_3 C + \nu_4 D$ можно записать:

$$\Delta H^{\circ} = (\nu_1 \Delta H^{\circ}_A + \nu_2 \Delta H^{\circ}_B) - (\nu_3 \Delta H^{\circ}_C + \nu_4 \Delta H^{\circ}_D). \quad (12)$$

Или в общем виде:
$$\Delta H_{\text{х.р}}^{\circ} = \sum \nu_i \cdot \Delta H_{\text{сгор}}^{\circ \text{реак}} - \sum \nu_j \cdot \Delta H_{\text{сгор}}^{\circ \text{прод}} . \quad (13)$$

Для расчета теплового эффекта химической реакции необходимо записать уравнение этой реакции и указать для каждого из участвующих в реакции веществ значение стандартной теплоты его образования или сгорания.

Зависимость теплового эффекта реакции от температуры может быть выражена через изменение теплоемкости системы в результате прохождения химического процесса или фазового превращения. Изменение теплоемкости для процесса при постоянном давлении может быть записано следующим образом:

$$\Delta C_p = d(\Delta H) / dT. \quad (14)$$

$$\text{В этом выражении } \Delta C_p = \sum \nu_j C_{p \text{ прод}} - \sum \nu_i C_{p \text{ реак}}, \quad (15)$$

где $C_{p \text{ прод}}$ и $C_{p \text{ реак}}$ – теплоемкости продуктов и реагентов в химической реакции.

Так как внутренняя энергия системы является функцией температуры, то тепловые эффекты процессов также зависят от температуры.

Установлено, что тепловой эффект химической реакции при некоторой температуре ΔH_{T_1} связан с тепловым эффектом той же реакции при начальной температуре ΔH_{T_0} через разность теплоемкостей продуктов и реагентов реакции ΔC_p согласно термохимическому закону Кирхгофа:

$$\Delta H_{T_1} = \Delta H_{T_0} + \sum \Delta C_p \cdot \Delta T, \quad (16)$$

где $\Delta T = T_1 - T_0$.

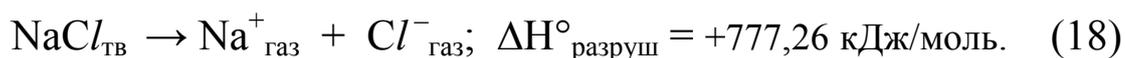
Таким образом, если известно стандартное значение энтальпии какой-либо реакции ΔH° , то энтальпия этой реакции при любой температуре может быть рассчитана по закону Кирхгофа следующим способом:

$$\Delta H_T = \Delta H^{\circ} + \sum \Delta C_p \cdot \Delta T. \quad (17)$$

Экспериментальная часть

Цель работы – определение тепловых эффектов растворения соли в воде и реакции нейтрализации с использованием калориметра с изотермической оболочкой.

Относительно изучаемых процессов нужно иметь в виду следующее: химические реакции, в отличие от фазовых превращений, сопровождаются изменением состава веществ в системе. Промежуточное положение между ними занимают процессы растворения. Например, чтобы разрушить кристаллы хлористого натрия на отдельные ионы, требуется затратить значительную энергию ($\Delta E_{\text{кр}}$):



По первому закону термодинамики, обратный процесс образования кристалла из ионов будет иметь экзотермический характер, то есть $\Delta\text{H}^{\circ}_{\text{образ}} = -777,26 \text{ кДж/моль}$.

Вместе с тем при взаимодействии с водой хлорида натрия идет процесс соединения ионов Na^+ и Cl^- с полярными молекулами воды, который рассматривается как процесс гидратации ионов, он сопровождается выделением значительного количества теплоты $\Delta\text{H}_{\text{гидр}}$.

В табл. 1 приведены значения энергий связи $E_{\text{св}}$ в некоторых веществах и стандартных энтальпий гидратации $\Delta\text{H}^{\circ}_{\text{гидр}}$ ионов.

В результате процессы растворения ионных соединений можно рассматривать как обычные химические реакции и характеризовать их тепловыми эффектами, которые могут быть найдены экспериментально, например, калориметрическим методом, или расчетным путем, используя табличные значения теплот образования гидратированных ионов и соединений, участвующих в процессе растворения.

Теплоту растворения относят к растворению одного моля вещества, предполагая образование бесконечно разбавленного раствора. В итоге, механизм растворения представляется как процесс разрушения кристаллической решетки вещества под действием растворителя (эндотермический эффект) и как процесс гидратации образующихся ионов (экзотермический эффект). Суммарный тепловой эффект растворения определяется этими двумя процессами.

Используя первое следствие из второго закона термодинамики, можно рассчитать по представленным данным табл.1 тепловые эффекты растворения указанных веществ, а также теплоту нейтрализации кислот щелочью.

Таблица 1

Значения энергий связи $E_{\text{св}}$ некоторых веществ
и стандартных энтальпий гидратации $\Delta\text{H}^{\circ}_{\text{гидр}}$ ионов

Вещество	$E_{\text{св}}$, кДж/моль	Ион	$\Delta\text{H}^{\circ}_{\text{гидр}}$, кДж/моль
$\text{NaCl}_{\text{ТВ}}$	777,3	$\text{H}_3\text{O}^+_{\text{ақ}}$	- 477,8
$\text{LiCl}_{\text{ТВ}}$	836,0	$\text{OH}^-_{\text{ақ}}$	- 330,0
$\text{NaNO}_3_{\text{ЗТВ}}$	747,3	$\text{Cl}^-_{\text{ақ}}$	- 353,7
$\text{KI}_{\text{ТВ}}$	653,5	$\text{Na}^+_{\text{ақ}}$	- 420,1
$\text{H-OH}_{\text{жидк}}$	459,8	$\text{K}^+_{\text{ақ}}$	- 435,5
$\text{KOH}_{\text{ТВ}}$	621,4	$\text{NO}_3^-_{\text{ақ}}$	- 306,7
$\text{NaI}_{\text{ТВ}}$	670,0	$\text{Li}^+_{\text{ақ}}$	- 518,3
$\text{HNO}_3_{\text{жидк}}$	752,1	$\text{I}^-_{\text{ақ}}$	- 307,3

Например, энтальпия растворения кристаллического хлорида натрия в воде может быть найдена следующим образом:



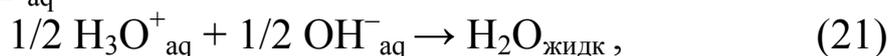
$$\Delta H^{\circ}_{\text{раств.}} = \Delta H^{\circ}_{\text{гидр}}(\text{Na}^+_{\text{ақ}}) + \Delta H^{\circ}_{\text{гидр}}(\text{Cl}^-_{\text{ақ}}) - [\Delta H^{\circ}_{\text{образ}}(\text{NaCl}_{\text{ТВ}})]$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{раств}} = -420,1 - 353,7 - (-777,3) = +3,5 \text{ кДж/моль}. \quad (20)$$

Положительный знак теплового эффекта указывает на то, что процесс растворения протекает с поглощением теплоты и температура раствора понижается.

Теплотой реакции нейтрализации называют количество теплоты, которое выделяется при взаимодействии 1 эквивалента сильной кислоты с 1 эквивалентом сильного основания. При этом образуется 1 эквивалент жидкой воды.

Найдено, что в случае разбавленных растворов теплота реакций сильных оснований (таких, как NaOH и KOH) с сильными кислотами (например, HCl или H₂SO₄) не зависит от природы кислоты и основания. Такое постоянство теплоты нейтрализации объясняется практически полной диссоциацией на ионы сильных кислот и оснований, а также образуемых в результате реакции нейтрализации солей. Поэтому при взаимодействии разбавленных растворов сильной кислоты и сильного основания фактически происходит только одна химическая реакция, а именно: между гидратированными ионами гидроксония H₃O⁺_{ақ} и гидроксила OH⁻_{ақ}:



$$\Delta H^{\circ}_{\text{нейтр}} = \Delta H^{\circ}_{\text{образ}}(\text{H-OH}) - (1/2) \cdot [\Delta H^{\circ}_{\text{гидр}}(\text{H}_3\text{O}^+_{\text{ақ}}) + \Delta H^{\circ}_{\text{гидр}}(\text{OH}^-_{\text{ақ}})]$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{нейтр}} = -459,8 - (1/2) \cdot (-477,8 - 330,0) = -55,9 \text{ кДж/моль}. \quad (22)$$

Отрицательный знак теплового эффекта говорит о том, что реакция нейтрализации протекает с выделением теплоты и температура раствора повышается.

Приборы и реактивы:

1. Калориметр с изотермической оболочкой. Принципиальная схема калориметра приведена на рис.1, где 1 – сосуд для проведения реакций, 2 – термометр типа Бекмана, 3 – нагреватель, 4 – мешалка, 5 – пробирка для кислоты.

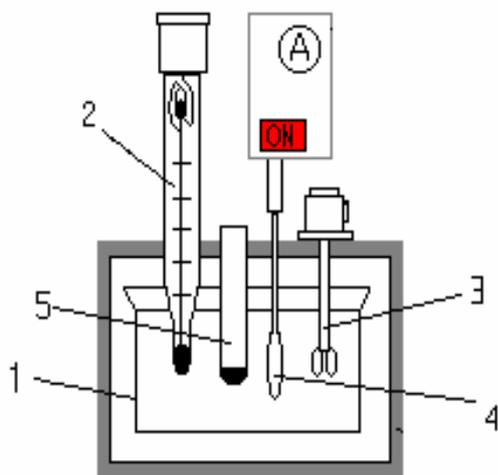


Рис. 1. Схема калориметра.

2. Раствор серной кислоты с концентрацией 2н. – 10 мл.
3. Дистиллированная вода – 500 мл.
4. Навеска нитрата натрия – 5 г.
5. 0,2% раствор гидроксида калия – 500 мл.

Порядок выполнения работы

Определение теплоты растворения соли в воде

Рекомендуемые условия проведения эксперимента по определению теплоты растворения: 5 г NaNO_3 , 500 мл дистиллированной воды, время работы нагревателя $t = 3$ мин, сопротивление спирали нагревателя $R = 6$ Ом, сила тока $I = 1$ А.

1. Получить у лаборанта навеску соли нитрата натрия NaNO_3 , записать в протокол ее массу. Приготовить протокол измерений по прилагаемой форме, см. табл. 2.
2. В калориметрический стакан налить 500 мл дистиллированной воды, включить мешалку и установить дифференциальный термометр типа Бекмана.
3. Через 5–10 мин, после того как температура воды стабилизировалась, включить секундомер и измерить начальное значение температуры.
4. Проводить измерения температуры через каждые 30 с.
5. Отградуировать калориметр, для этого на пятой минуте (одиннадцатое измерение) включить нагреватель, на восьмой минуте выключить нагреватель, продолжая измерять температуру через 30 с.

6. На тринадцатой минуте быстро засыпать соль в воду и продолжить измерение температуры через каждые 30 с до установления равномерного изменения температуры во времени в течение 10 мин.

7. Полученные экспериментальные записать в табл. 2.

Таблица 2

№№ изм.	t, мин	T_{δ}	№№ изм.	t, мин	T_{δ}	№№ изм.	t, мин	T_{δ}
1	0		13	6		25	12	
2	0,5		14	6,5		26	12,5	
3	1		15	7		высыпать соль в калориметр		
4	1,5		16	7,5		27	13	
5	2		выключить нагреватель			28	13,5	
6	2,5		17	8		29	14	
7	3		18	8,5		30	14,5	
8	3,5		19	9		31	15	
9	4		20	9,5		32	15,5	
10	4,5		21	10		33	16	
включить нагреватель			22	10,5		34	16,5	
11	5		23	11			
12	5.5		24	11,5		46	22,5	

Определение теплоты нейтрализации

Рекомендуемые условия проведения эксперимента по определению теплоты нейтрализации: 10 мл 2н. раствора H_2SO_4 , 500 мл 0,2 % раствора KOH, время работы нагревателя $t = 3$ мин, сопротивление спирали нагревателя $R = 6$ Ом, сила тока $I = 1$ А.

1. Раствор щелочи залить в калориметрический стакан, раствор кислоты – в пробирку.

2. С помощью термометра Бекмана измерять изменение температуры в эксперименте каждые 30 с.

3. Провести калибровку калориметра, как было показано выше (см. п.5 первой части работы «Определение теплоты растворения соли в воде»).

4. На тринадцатой минуте в объем раствора щелочи влить раствор серной кислоты из пробирки.

5. Полученные данные свести в таблицу 3.

Таблица 3

№№ изм.	t, мин	T _δ	№№ изм.	t, мин	T _δ	№№ изм.	t, мин	T _δ
1	0		13	6		25	12	
2	0,5		14	6,5		26	12,5	
3	1		15	7		влить кислоту в калориметр		
4	1,5		16	7,5		27	13	
5	2		выключить нагреватель			28	13,5	
6	2,5		17	8		29	14	
7	3		18	8,5		30	14,5	
8	3,5		19	9		31	15	
9	4		20	9,5		32	15,5	
10	4,5		21	10		33	16	
включить нагреватель			22	10,5		34	16,5	
11	5		23	11			
12	5,5		24	11,5		46	22,5	

Обработка результатов

Определение теплоты растворения соли в воде

1. По полученным экспериментальным данным растворения соли в воде (см. табл. 2) построить график зависимости температуры от времени $\Delta T = f(t)$. Примерный (!) вид этого графика представлен на рис. 2.

2. Для нахождения из графика (см. рис. 2 и 3) величины $\Delta T_{\text{калор}}$ – изменения температуры воды в калориметре до начала процесса растворения соли необходимо:

– продолжить участки равномерного хода температуры до включения и после выключения нагревателя;

– посередине периода изменения температуры провести вертикаль до пересечения с линиями продолжения участков равномерного хода;

– спроектировать точки пересечения вертикали с этими линиями на ось ординат, полученный отрезок соответствует изменению температуры в калориметрическом опыте с учетом поправки на теплообмен.

3. Рассчитать постоянную калориметра, наполненного водой, C_k по уравнению:

$$C_k = \frac{I^2 \cdot R \cdot t}{\Delta T_k}, \text{ Дж/К}, \quad (23)$$

где I – сила тока в цепи, А; R – сопротивление спирали нагревателя, Ом; t – время нагрева, с.

По своему физическому смыслу C_k представляет собой количество теплоты необходимое для нагревания жидкости и всех частей калориметра, участвующих в теплообмене, на один градус, собственно, теплоемкость.

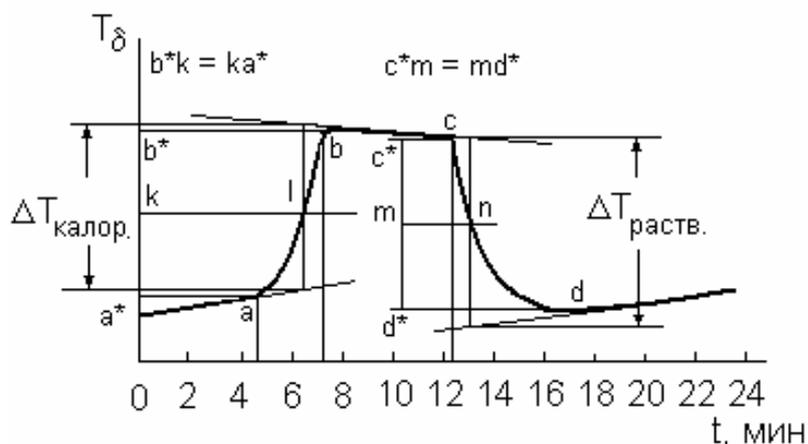


Рис. 2. Примерный график изменения температуры при растворении соли.

4. Из графика, соответствующего процессу растворения соли, найти $\Delta T_{\text{раств}}$ аналогично тому, как это указано в п.2 для нахождения $\Delta T_{\text{калор}}$.

5. Рассчитать тепловой эффект растворения соли по следующему уравнению:

$$\Delta H_{\text{раств}} = \frac{C_k \cdot \Delta T_{\text{раств}} \cdot M}{m}, \quad \text{Дж/моль}, \quad (24)$$

где m – масса навески соли, г; M – молярная масса соли, г/моль.

6. Провести расчет теоретического теплового эффекта реакции растворения соли по энтальпиям образования гидратированных ионов по формуле, аналогичной (20), пользуясь данными Таблицы 1. Поскольку в ходе этой реакции теплота поглощается, то следует принять положительный знак энтальпии $\Delta H_{\text{раств}}$.

7. Полученную экспериментально энтальпию растворения сравнить с теоретическим значением, найти относительную погрешность измерений.

8. Записать уравнение растворения соли в ионном виде.

Определение теплоты нейтрализации

9. По полученным экспериментальным данным для реакции нейтрализации (см. табл. 3) построить график зависимости температуры от времени $\Delta T = f(t)$. Примерный (!) вид этого графика представлен на рис. 3.

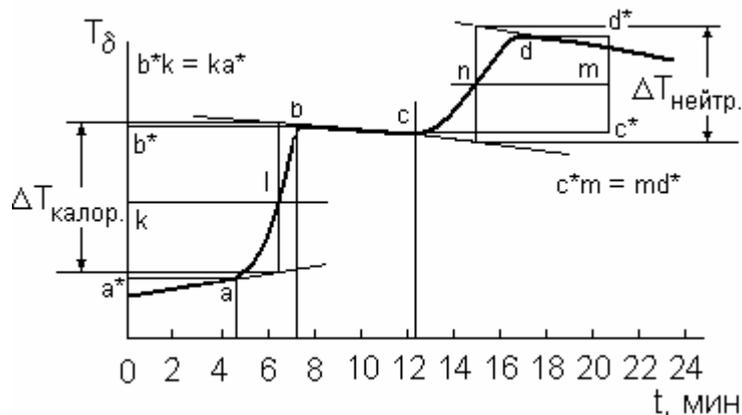


Рис.3. Примерный вид графика изменения температуры при реакции нейтрализации.

10. Из графика, соответствующего изменению температуры щелочи в калориметре, найти $\Delta T_{\text{калор}}'$, как это было представлено в п.2.

11. Рассчитать постоянную калориметра со щелочью C'_k по уравнению:

$$C'_k = \frac{I^2 \cdot R \cdot t}{\Delta T'_k}, \text{ Дж/К.} \quad (25)$$

10. Найти $\Delta T_{\text{нейтр}}$ – изменение температуры раствора при протекании реакции нейтрализации (аналогично п.4).

11. Рассчитать теплоту нейтрализации, соответствующей образованию 1 моля воды из гидратированных ионов водорода и гидроксида, по следующему уравнению:

$$\Delta H_{\text{нейтр.}} = \frac{C_k \cdot \Delta T_{\text{нейтр}}}{V_{\text{кисл}} \cdot c_{\text{конц}}}, \text{ Дж/моль,} \quad (26)$$

где $V_{\text{кисл}}$ – объем кислоты, л; $c_{\text{конц}}$ – молярная концентрация кислоты, моль/л. Поскольку в ходе этой реакции теплота выделяется, то следует принять отрицательный знак энтальпии $\Delta H_{\text{нейтр}}$.

12. Сравнить теплоту нейтрализации реакции, полученной экспериментально, с теоретическим значением, рассчитанным по уравнению (22), найти погрешность.

13. Записать уравнение реакции нейтрализации в ионном виде.

Литература

1. Угай Я.А. Общая химия. – М, Высшая школа. 1984 и след. гг.
2. Глинка Н. Л. Общая химия: — Л.: Химия, 1976 г.

3. Мешковский И.К., Новиков А.Ф. и др. Пособие по самостоятельному изучению разделов курса "Общая химия" для студентов инженерных специальностей (Конденсированное состояние вещества. Основы теории протекания химических процессов). Учебное пособие. ЛИТМО, 1989 г.
4. Новиков А.Ф., Успенская М.В. Электронный учебник по курсу химии, глава 5. "Основы термодинамики химических процессов", раздел 5.2. Центр дистанционного обучения СПб ГУИТМО, 2006 г, www.de.ifmo.ru.
5. Эткинс П. Физическая химия. – М.: Мир, 1980 г. – Т. 1.

Лабораторная работа № 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ МЕТАЛЛОВ

Теоретическая часть

Любой металл обладает растворимостью в электролите, хоть даже и в ничтожной степени. Если металлическую пластинку погрузить, например, в воду, то ионы металла в результате действия на них полярных молекул воды могут отрываться с поверхности и переходить в прилегающий к ней слой воды, так что нейтральный до того атом превращается в положительно заряженный ион:



В этом процессе высвобождаются электроны, в итоге, прилегающий к поверхности воды слой металла заряжается этими электронами отрицательно. Слой воды, содержащий положительные ионы металла, создает вблизи поверхности пластины разность потенциалов по отношению к отрицательному слою внутри пластины. Под действием этой разности потенциалов ионы металла концентрируются вблизи поверхности пластины, образуя так называемый адсорбционный слой. По мере удаления от поверхности наблюдается менее заметное изменение концентрации положительных ионов и, соответственно, изменение потенциала – так формируется диффузионный слой. Создавшаяся структура представляет собой двойной электрический слой (рис.1).

Процесс носит динамический характер, так что в электролите у поверхности металла создается определенное перераспределение концентраций ионов растворителя и металла и молекул растворителя.

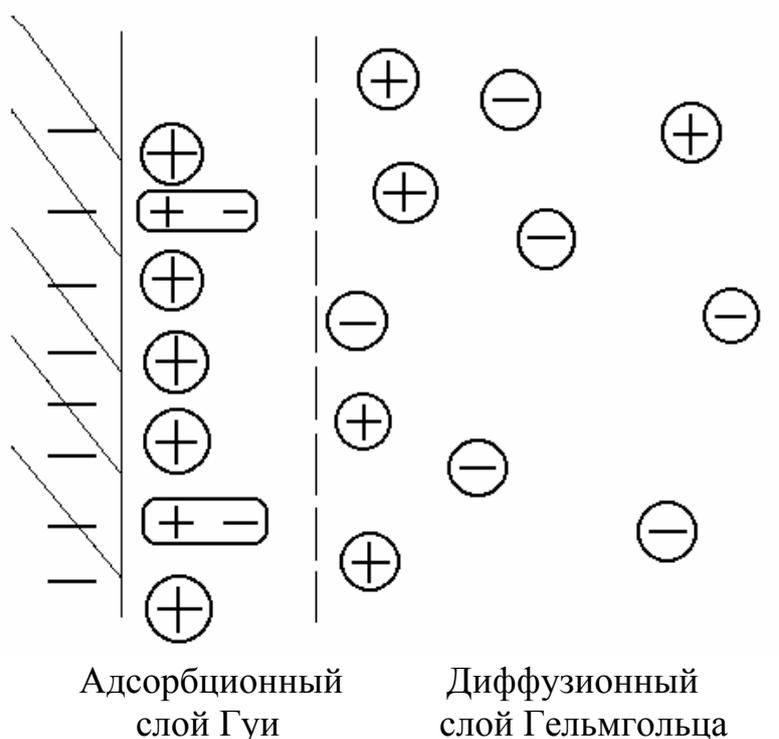


Рис. 1. Строение двойного электрического слоя.

Взаимодействие металла с водой или раствором, содержащим ионы этого же металла, приводит к образованию у поверхности двойного электрического слоя и появлению разности потенциалов между металлом и раствором. Эта разность потенциалов включает в себя падение потенциала в слое адсорбированных на поверхности ионов (φ_a) и падение потенциала в растворе, в диффузионном слое (φ_d):

$$\varphi = \varphi_a + \varphi_d . \quad (2)$$

Толщина двойного слоя в водных растворах не превышает 2 мкм.

Переход ионов из металла в раствор – процесс обратимый и изотермический, и система совершает максимальную полезную работу $A_{эл}$, характеризуемую изобарно-изотермическим потенциалом Гиббса ΔG_p° : для растворения металла:

$$A_{эл} = - \Delta G = - n \cdot F \cdot \varphi \quad (3)$$

где n – заряд иона; φ – разность потенциалов между металлом и раствором, В; F – число Фарадея (96 484 Кл/моль).

Как уже отмечалось выше, равновесие имеет динамический характер: часть ионов приповерхностного слоя диффундирует в электролит, другие ионы из раствора замещают их. В результате равновесная концентрация ионов металла у поверхности электрода C_0 оказывается отличной от средней концентрации ионов в растворе C .

Изотермическая работа по перемещению 1 моля ионов между приповерхностным слоем и объемом раствора определяется по следующей формуле:

$$A = R \cdot T \cdot \ln(C_0/C). \quad (4)$$

Из условия равенства этих работ следует:

$$\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot \varphi = R \cdot T \cdot \ln(C_0/C). \quad (5)$$

Отсюда может быть найден потенциал электрода:

$$\varphi = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln(C/C_0). \quad (6)$$

Концентрацию C_0 определить экспериментально невозможно, поэтому потенциал изолированного электрода, погруженного в раствор электролита, рассчитать не представляется возможным. Однако можно определить разность потенциалов ($\text{ЭДС} = \Delta E = \varphi_2 - \varphi_1$) между одинаковыми электродами, погруженными в раствор собственного иона, но с различной концентрацией – это так называемый концентрационный элемент:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} [\ln(C_2/C_0) - \ln(C_1/C_0)] = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln(C_2/C_1), \quad (7)$$

или для стандартных условий (298 К) и после замены натурального логарифма на десятичный:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = (0,059/n) \cdot \lg(C_2/C_1). \quad (8)$$

В электрохимии принято измерять электродные потенциалы металлов в вольтах, обозначаемые φ , по отношению к некоторому стандартному электроду сравнения, потенциал которого условно принят за нуль. По международному соглашению в качестве такого электрода сравнения применяется стандартный водородный электрод (см. рис. 2), а условной величиной, характеризующей потенциал рассматриваемого электрода, принимают ЭДС гальванического элемента, составленного из этого электрода и стандартного водородного электрода. Эту величину называют стандартным электродным потенциалом данного металла и обозначают буквой φ° . Таким образом, принимая концентрацию ионов металла в адсорбционном слое $C_0 = 1 \text{ моль/л}$, получаем ЭДС элемента, составленного из металлов одного вида, но с разной концентрацией ионов в растворе:

$$\Delta E = \varphi - \varphi^{\circ} = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln(C_{\text{Me}}^{n+}), \quad (9)$$

или:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln(C_{\text{Me}}^{n+}), \quad (10)$$

где C_{Me}^{n+} – молярная концентрация ионов.

Это выражение называется уравнением Нернста.

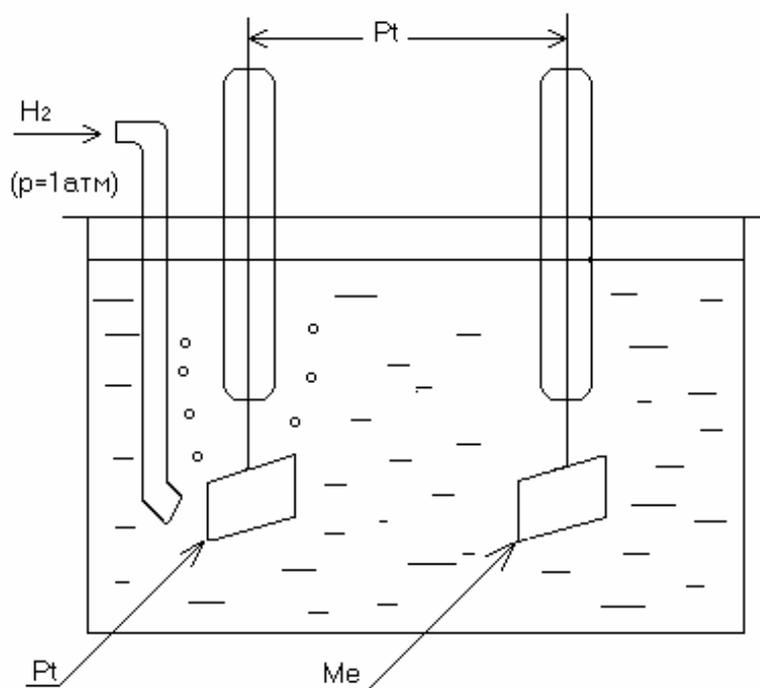


Рис. 2. Схема стандартного водородного электрода.

Уравнение (10) является приближенным, поскольку не учитывает межионного взаимодействия в растворах электролитов. Для учета этого взаимодействия вводится активность иона, связанная с его концентрацией следующим соотношением:

$$a = f \cdot C, \quad (11)$$

где f – коэффициент активности.

Стандартный водородный электрод сравнения представляет собой платиновый электрод (проволока или пластинка), покрытый платиновой чернью, способной адсорбировать водород. Электрод погружен в раствор серной кислоты с активностью ионов H^+ , равной 1 моль/л, и насыщен

газообразным водородом под давлением 1 атм (101325 Па). На границе платина – раствор устанавливается равновесие:

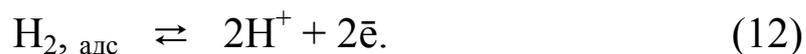
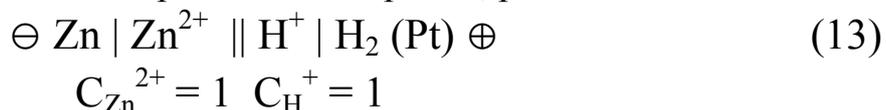


Схема водородного электрода представлена на рис. 2. Поскольку платина не участвует в электродной реакции (ее роль сводится лишь к поглощению водорода и перемещению электронов от одного электрода к другому), химический символ платины в схеме водородного электрода заключается в скобки: $(\text{Pt})\text{H}_2 | 2\text{H}^+$ (вертикальная черта обозначает поверхность раздела двух фаз, где имеется скачок потенциала). Стандартный электродный потенциал водородного электрода принят равным нулю $\varphi^{\circ}_{\text{H}_2 | \text{H}^+} = 0$.

Для измерения стандартного электродного потенциала собирают гальваническую цепь из двух полуэлементов: стандартного водородного электрода и измеряемого электрода (например, цинкового), погруженного в раствор с одноименными ионами при их концентрации, равной 1 моль/л:



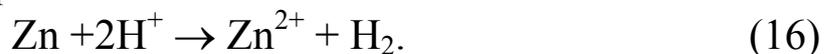
При работе элемента на цинковом электроде происходит реакция окисления:



а на водородном электроде реакция восстановления:



Будучи источником электронов, цинковый электрод имеет отрицательный потенциал. Суммарная реакция, протекающая в гальваническом элементе, записывается следующим образом:



Стандартный электродный потенциал цинкового электрода $\varphi^{\circ}_{\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}}$ рассчитывается как ΔE рассмотренного гальванического элемента.

При составлении гальванического элемента в качестве положительного электрода берется металл, обладающий более высоким значением стандартного потенциала в ряду напряжений, а в качестве отрицательного - металл с более низким потенциалом.

Шкала электродных потенциалов, в которой за нуль отсчета принят потенциал стандартного водородного электрода, называется водородной шкалой. Отрицательный стандартный потенциал в этой шкале принадлежит тем электродам, которые по отношению к водородному заряжаются отрицательно ($\varphi^{\circ} < 0$); положительный потенциал означает, что электрод заряжается

положительно по отношению к водородному электроду ($\varphi^{\circ} > 0$). Металлы, ранжированные по возрастающей величине стандартного электродного потенциала, получили название ряд активности металлов, или ряд напряжений (см. Приложение 3). В начале ряда электрохимическая активность максимальна (для лития $\varphi^{\circ} = -3,04$ В), в конце – минимальна (для золота $\varphi^{\circ} = +1,50$ В).

Рядом напряжений широко пользуются в практике при создании гальванических элементов, источников тока, а также при изучении взаимодействия между металлами и кислотами, солями и металлами. Зная ряд напряжений, можно предвидеть направление реакции вытеснения одними ионами металлов другими. Так, металлы, стоящие в ряду напряжений после водорода, не способны вытеснить водород из кислот. Вытеснение металла из солей другим металлом происходит в том случае, если вытесняющий металл расположен в ряду напряжений до вытесняемого.

Химическая реакция, определяющая электрохимический процесс, самопроизвольно протекает в направлении уменьшения изобарно-изотермического потенциала ΔG°_p (изменение энергии Гиббса для процесса растворения металла). Если во время реакции произойдет восстановление и окисление n молей однозарядных ионов, то по закону Фарадея будет перенесено количество электричества, равное $n \cdot F$ Кл, а химическая работа $A_{\text{хим}} = n \cdot F \cdot \Delta E$, тогда, согласно формуле (5):

$$\Delta G^{\circ}_p = - n \cdot F \cdot \Delta E, \quad (17)$$

где $F = 96484$ Кл/моль $\approx 96,5$ кКл/моль.

Например, для гальванического элемента $\text{Zn} | \text{Zn}^{+2} || \text{Cu}^{+2} | \text{Cu}$

$$\Delta E = \varphi^{\text{Cu}}_{\text{кат}} - \varphi^{\text{Zn}}_{\text{анод}}; \Delta E = +1,1 \text{ В}, \quad (18)$$

$$\Delta G^{\circ}_p = - n \cdot F \cdot \Delta E; \Delta G^{\circ}_p = - 2 \cdot (96,5) \cdot (+1,1) = - 213,3 \text{ кДж/моль}. \quad (19)$$

В указанном случае $\Delta G^{\circ}_p < 0$, следовательно, электрохимический процесс:



протекает самопроизвольно.

По характеру протекающих окислительно-восстановительных реакций, участию электрода в них, обмениваемым ионам все электроды делятся на три вида: электроды I рода, обратимые относительно катиона или аниона; электроды II рода и окислительно-восстановительные, или редокс-электроды.

Электроды I рода, обратимые относительно катиона, это металлы, погруженные в раствор, содержащий ионы того же металла, например, $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}$, $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}$ (Напоминаем, что вертикальная черта изображает

поверхность раздела двух фаз, где имеется скачок потенциала). Эти электроды обратимо обменивают катионы



где n – число теряемых (или приобретаемых) электронов. Стандартные электродные потенциалы (по водородной шкале) электродов I рода, обратимых относительно катиона, расположенные последовательно в порядке их возрастания, дают ряд активностей металлов, или ряд напряжений.

К электродам I рода, обратимым относительно аниона, относятся и галоидные электроды, кислородный и серный, обратимо обменивающие анионы, например, хлорный электрод $(\text{Pt})\text{Cl}_2 | \text{Cl}^- (a_{\text{Cl}^-})$, у которого протекает следующая электродная реакция:



Уравнение для расчета электродных потенциалов этих электродов имеет вид:

$$E = E^\circ + (0,059/n) \cdot \lg(a_{\text{Cl}^-}). \quad (22)$$

Эти электроды, расположенные в порядке возрастания электродных потенциалов, образуют ряд активности неметаллов (см. Приложение 4).

Электроды II рода состоят из металла, покрытого слоем труднорастворимой соли и погруженного в раствор какой-либо легкорастворимой соли с тем же анионом, например, хлорсеребряный электрод: $\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{KCl}(\text{нас.})$. Этот электрод представляет собой серебряную проволоку, покрытую слоем хлорида серебра, помещенную в раствор KCl (чаще всего насыщенный) или HCl . Потенциал электрода возникает на границе раздела $\text{Ag} | \text{Ag}^+$, при этом имеет место электродная реакция:



Электроды II рода, в особенности хлорсеребряный электрод, часто применяются при измерении электродных потенциалов в качестве электрода сравнения вместо стандартного водородного электрода, приготовление и эксплуатация которого представляют значительные трудности.

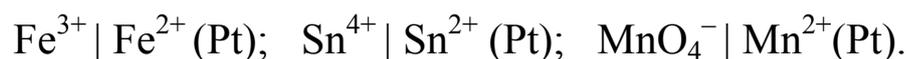
Хлорсеребряный электрод обладает устойчивым и отлично воспроизводимым потенциалом, который зависит от концентрации (активности) ионов хлора в растворе и выражается следующим уравнением:

$$\varphi = \varphi_{\text{xc}}^\circ - 0,059 \cdot \lg [\text{Cl}^-],$$

где $\varphi_{\text{xc}}^\circ$ – стандартный потенциал хлорсеребряного электрода.

Потенциал хлорсеребряного электрода имеет положительный знак по отношению к стандартному водородному электроду. В насыщенном растворе хлорида калия $\varphi^{\circ}_{\text{хс}} = + 0,202 \text{ В}$ при 25°С .

К редокс-электродам относятся полуэлементы в которых окисленная и восстановленная формы вещества находятся в растворе, а электродная реакция осуществляется на инертном электроде (платина, уголь). Примером редокс-электродов могут служить электроды:



Экспериментальная часть

Цель работы –определить электродные потенциалы металлов Cu, Pb, Zn, Fe, Ni. Изучить изменение величины электродного потенциала цинка в зависимости от концентрации ионов цинка в водном растворе.

Оборудование и реактивы:

1. Высокоомный милливольтметр типа "рН-340", датчик ДЛ-2 с хлорсеребряным электродом сравнения $\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{KCl}(\text{нас.})$.
2. Набор металлических электродов: медь Cu, свинец Pb, железо Fe, никель Ni, цинк Zn.
3. Водные 1М растворы солей меди, свинца, железа, никеля, водные растворы соли цинка с концентрациями 0,1; 0,5; 1,0 и 1,5 М.

Порядок выполнения работы:

Работа проводится в два этапа: на первом этапе измеряются стандартные электродные потенциалы металлов при их погружении в растворы соответствующих солей с концентрациями 1 моль/л; на втором этапе исследуется зависимость электродных потенциалов одного металла (цинка) при погружении его в растворы соли цинка с различными концентрациями.

- 1.Получить набор электродов.
2. Перед измерениями каждый раз зачищать наждачной бумагой поверхность металлического электрода.
3. Последовательно подсоединять исследуемые электроды к датчику ДЛ-2, составляя гальваническую цепь из измеряемого электрода и хлорсеребряного электрода сравнения. Оба электрода должны быть погружены в водный раствор соответствующей соли необходимой концентрации: на первом этапе это будут 1М растворы, на втором – соли цинка с различными концентрациями: 0,1М; 0,5М; 1,0М и 1,5М.

4. Работа на приборе. Ручку переключателя «Род работы» установить в положение «+мВ» – при измерении потенциала медного электрода, или «-мВ» — при измерении потенциалов прочих электродов.

5. Ручка переключателя «Размах» первоначально должна быть в положении «1500 мВ».

6. Ручку переключателя «Температура раствора» установить на значение температуры раствора электролита, которая равна комнатной.

7. Ручку переключателя «Пределы измерений» установить в положение, соответствующее первому интервалу измерения «-1 – +2».

8. Произвести ориентировочный отсчет величины ЭДС по нижней шкале, оцифрованной от «-1» до «14».

9. Ручку переключателя «Пределы измерения» перевести в положение, соответствующее тому диапазону измерений, в который укладывается отсчет по нижней шкале прибора, рукоятку «Размах» перевести в положение «300 мВ».

10. Произвести отсчет величины ЭДС по верхней шкале, при этом нулевое значение верхней шкалы будет соответствовать нижнему пределу выбранного интервала измерения, то есть -1, 2, 5, 8 и так далее, а значение "3" верхней шкалы 2, 5, 8 и так далее, соответственно. Таким образом, к показанию по верхней шкале прибора должно быть прибавлено значение нижнего предела выбранного интервала измерения.

11. Рассчитать величину измеренной ЭДС (ΔE) в мВ. Для этого полученное показание прибора умножить на 100, а для перевода значения ЭДС в Вольты – разделить на 1000.

12. По окончании измерения ЭДС ручку «Размах» перевести в положение «1500мВ», а ручку переключателя «Пределы измерения» снова поставить на первый предел «-1 – +2».

13. В промежутках между измерениями хлорсеребряный электрод должен быть погружен в дистиллированную воду, а ручка «Размах» поставлена в положение «1500 мВ».

14. По завершении измерений отсоединить металлический электрод от прибора, погрузить хлорсеребряный электрод сравнения в стакан с дистиллированной водой.

Обработка результатов

1. По измеренной величине ΔE и значению потенциала электрода сравнения ($E_{xc}^{\circ} = +0,202$ В) рассчитать потенциалы исследуемых металлических электродов:

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{Cu/Cu}^{2+}} &= |\Delta E| + E_{xc}; \\ \varphi_{\text{Zn/Zn}^{2+}} &= E_{xc} - |\Delta E|; \\ \varphi_{\text{Ni/Ni}^{2+}} &= E_{xc} - |\Delta E|; \\ \varphi_{\text{Fe/Fe}^{2+}} &= E_{xc} - |\Delta E|; \\ \varphi_{\text{Pb/Pb}^{2+}} &= E_{xc} - |\Delta E|.\end{aligned}$$

2. Результаты представить в виде таблицы (табл. 1).

Таблица 1

Исследуемый электрод	Схема гальванического элемента	Измеренное значение ЭДС ΔE , В	$\varphi_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}$ рассч., В	φ° табл., В	ΔG_p° , кДж/моль

3. Записать исследованные металлы в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, сопоставить эту последовательность с табличным рядом напряжений.

Таблица 2

Исследуемый электрод	Схема гальванич. элемента	Концентрация электролита	ЭДС ΔE измер. В	Электродный потенциал φ , В		Погрешность измерений, %
				эксперим.	расчетн.	
		0,1 М				
		0,5 М				
		1,0 М				
		1,5 М				

4. Потенциалы цинка в растворах различной концентрации рассчитать по уравнению Нернста (10) и записать в таблицу 2, в колонку «электродный потенциал расчетн.».

5. Сопоставить табличные и теоретически рассчитанные с экспериментально измеренными величинами электродных потенциалов и найти процент ошибки.

Литература:

1. Угай Я.А. Общая химия. – М, Высшая школа. 1984 и след. гг.
2. Глинка Н. Л. Общая химия: — Л.: Химия, 1976 г.
3. Мешковский И.К., Новиков А.Ф. и др. Пособие по самостоятельному изучению разделов курса "Общая химия" для студентов инженерных специальностей (Конденсированное состояние вещества. Основы теории протекания химических процессов). Учебное пособие. ЛИТМО, 1989 г.

4. Новиков А.Ф., Успенская М.В. Электронный учебник по курсу химии, глава 9. Электрохимические системы, раздел 9.1, 9.2. Центр дистанционного обучения СПбГУИТМО, 2006 г, www.de.ifmo.ru.

Лабораторная работа № 8

ИЗУЧЕНИЕ ИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Теоретическая часть

Электролитами называются вещества, растворы или расплавы которых содержат положительные и отрицательные ионы и, следовательно, проводят электрический ток. Наиболее распространенным растворителем является вода, поэтому в дальнейшем будем рассматривать только водные растворы электролитов.

При растворении в воде электролиты диссоциируют (распадаются) на ионы за счет взаимодействия с молекулами воды (гидратация), поэтому в результате диссоциации образуются не свободные ионы, а их соединения с частицами растворителя (гидратированные ионы, см. работу №4):



Так как число молекул воды n_1 и n_2 , связанных с ионом, не всегда известно и может изменяться при изменении условий (температура, концентрация), то гидратированный ион в уравнении диссоциации обозначают как правило обычной формулой иона: K^+ и A^- . Связь молекул растворителя и иона в гидрате не является истинной химической связью, поэтому соединение не имеет постоянного стехиометрического состава.

Количественной характеристикой полноты диссоциации служит степень диссоциации. Степенью диссоциации называют отношение числа подвергшихся диссоциации молекул к исходному числу молекул электролита:

$$\alpha = N_{\text{дисс}} / N_{\text{исх}} . \quad (2)$$

В зависимости от степени диссоциации электролиты разделяют на сильные и слабые.

К сильным электролитам относятся такие соединения, которые в растворах диссоциированы практически полностью, и их степень диссоциации близка к единице. В этом случае в растворе практически отсутствуют недиссоциированные молекулы электролита и, следовательно, нет равновесия между ионами и недиссоциированными молекулами. Растворами сильных электролитов являются водные растворы некоторых кислот, таких, например,

как соляная HCl или серная H_2SO_4 , щелочей (KOH , NaOH) и значительного ряда солей. В растворах сильных электролитов истинная степень диссоциации близка к единице, однако взаимодействие между разнозаряженными ионами в растворе приводит к тому, что экспериментально определяемая, "кажушаяся" степень диссоциации оказывается всегда несколько меньше истинной, т.е. несколько меньше единицы, даже в растворах сильных электролитов. Это вызвано тем, что степень диссоциации связана с концентрацией электролита: при высоких концентрациях наблюдается сильное межйонное взаимодействие, поэтому более правильно пользоваться константой диссоциации $K_{\text{дисс}}$ – величиной, не зависящей от концентрации электролита (см. ниже). По существу константа диссоциации является константой равновесия реакции диссоциации (о константе равновесия см. лабораторную работу № 9).

К слабым электролитам относятся среди прочих водные растворы некоторых кислот, таких, например, как уксусная кислота CH_3COOH и азотистая кислота HNO_2 . У подобных соединений степень диссоциации меньше 0,3.

В частности, в растворе слабой кислоты с обобщенной формулой HA в равновесии находятся ионы водорода H^+ и кислотного остатка A^- и недиссоциированных молекул HA :



На самом деле, ион водорода в водных растворах гидратирован (связан с молекулой воды) – $\text{H}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ и существует в виде иона гидроксония H_3O^+ , однако для краткости мы будем далее использовать символ H^+ для обозначения состояния иона водорода в растворе. Связь между концентрациями участвующих в равновесии частиц дается соотношением:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-] / [\text{HA}] = K_{\text{дисс}} \quad (4)$$

Это и есть запись константы равновесия процесса диссоциации кислоты.

Постоянная $K_{\text{дисс}}$, называемая константой диссоциации, зависит от температуры, природы электролита и растворителя и не зависит от концентрации. Истинная или термодинамическая константа диссоциации выражается через активность участвующих в реакции веществ. В случае кислоты HA истинная константа диссоциации выражается следующим образом:

$$a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{A}^-} / a_{\text{HA}} = K_a.$$

Общая концентрация электролита c и степень диссоциации α определяют концентрацию (моль/л) ионов (H^+ и A^-) и недиссоциированных частиц (HA) в растворе:

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = \alpha \cdot c; [\text{HA}] = c - \alpha \cdot c = c \cdot (1 - \alpha) \quad (5)$$

Подставляя эти значения концентраций в уравнение (4), получаем:

$$K_{\text{дисс}} = \alpha^2 c / (1 - \alpha). \quad (6)$$

Это уравнение представляет собой запись закона разбавления В. Оствальда. В соответствии с законом разбавления при уменьшении концентрации электролита (при разбавлении раствора) степень диссоциации увеличивается, так как $K_{\text{дисс}}$ – величина постоянная при определенной температуре.

Равновесие при диссоциации электролита имеет, как и вообще химическое равновесие, динамический характер и может смещаться при изменении внешних условий. Например, если к раствору слабой кислоты HA добавить соль, содержащую одноименный анион A^- , то равновесие сместится влево, и концентрация ионов водорода уменьшится.

Наличие небольшой остаточной электропроводности у воды, подвергнутой предельно глубокой очистке, свидетельствует о диссоциации воды, протекающей в соответствии с уравнением:



Константа диссоциации для воды равна:

$$K_{\text{дисс}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}]. \quad (8)$$

Так как степень диссоциации воды мала ($\sim 1,8 \cdot 10^{-9}$), то концентрация самой воды в результате ее диссоциации практически не изменяется, следовательно, уравнение (8) можно переписать в следующем виде:

$$K_{\text{дисс}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]. \quad (9)$$

Приведенное выше уравнение справедливо для разбавленных водных растворов веществ. Поскольку концентрация воды $[\text{H}_2\text{O}] = \text{Const}$ [55,5 моль/л], то принято использовать константу $K_{\text{в}}$, равную произведению концентраций водородных и гидроксильных ионов в воде или разбавленных водных растворах, которая носит название ионного произведения воды:

$$K_{\text{в}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]. \quad (10)$$

Ионное произведение воды, как и константа равновесия, зависит от температуры. Так как процесс диссоциации воды является эндотермическим ($\Delta H_{\text{дисс}}^\circ = +56,6$ кДж/моль), то, по принципу Ле-Шателье, при увеличении температуры равновесие смещается в сторону образования продуктов реакции, то есть ионов и, следовательно, ионное произведение воды увеличивается. При $+25$ °C $K_{\text{в}} = 1,0 \cdot 10^{-14}$, поэтому в чистой воде $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л. Для того чтобы исключить из употребления степенные величины концентрации

водородных ионов, датским химиком С.П. Серенсеном была введена логарифмическая функция этой концентрации, водородный показатель, обозначаемый рН.

Водородный показатель рН представляет собой десятичный логарифм концентрации водородных ионов, взятый с обратным знаком:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]. \quad (11)$$

Вся шкала рН, исходя из значения ионного произведения воды, изменяется от 0 до 14. Для нейтральной среды (чистая вода) $\text{pH} = 7$. При диссоциации кислот по уравнению: $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$, где A^- – кислотный остаток, избыток в растворе ионов H^+ определяет кислый характер раствора. При постоянстве ионного произведения воды концентрация ионов OH^- уменьшается, т.е. $\text{pH} < 7$. Аналогичным образом при диссоциации оснований: $\text{Me}(\text{OH})_n \rightleftharpoons \text{Me}^{n+} + n\text{OH}^-$, где Me^{n+} – ион металла, а основность (щелочность) среды определяет избыток гидроксильных ионов, т.е. $\text{pH} > 7$.

Равновесие $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ может смещаться и при растворении в воде солей за счет их гидролиза. В общем случае, гидролиз – это реакция обменного взаимодействия между водой и различными соединениями (соли, углеводы, белки и т.д.) и является частным случаем сольволиза.

В отличие от гидратации, при гидролизе идет взаимодействие растворяемого вещества не с молекулой растворителя в целом, а с ее частями (OH^- и H^+), в результате чего образуются новые химические соединения.

Гидролиз солей приводит к образованию слабо диссоциированных кислот или оснований, в результате чего в растворе накапливаются ионы гидроксила или водорода. Рассмотрим важнейшие случаи гидролиза солей

Гидролиз солей, образованных сильной кислотой и слабым основанием

Типичным примером подобной реакции является гидролиз хлорида аммония NH_4Cl . Хлорид аммония является сильным электролитом и полностью диссоциирует в водном растворе на ионы. Ионы NH_4^+ и ионы OH^- взаимодействуют с образованием слабого основания NH_4OH . Таким образом, в водном растворе хлорида аммония имеют место следующие равновесия:



Процесс (13) приводит к уменьшению концентрации ионов гидроксила OH^- , в результате чего равновесие (12) смещается вправо и в растворе накапливаются ионы водорода.

Общее уравнение реакции гидролиза является суммой реакций (12) и (13):



Константа равновесия последней реакции равна:

$$K_c = [\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+] / [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]. \quad (16)$$

Так как концентрация воды велика $[\text{H}_2\text{O}] = 55,55$ моль/л и мало меняется в результате гидролиза, то ее можно считать постоянной. Равновесие (15) может быть охарактеризовано константой гидролиза K_r :

$$K_r = K_c / [\text{H}_2\text{O}] = [\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+] / [\text{NH}_4^+]. \quad (17)$$

Умножая числитель и знаменатель на $[\text{OH}^-]$, получаем:

$$K_r = [\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] / ([\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]) = K_b / K_{\text{д.о.}}, \quad (18)$$

где K_b – ионное произведение воды; $K_{\text{д.о.}}$ – константа диссоциации основания.

Гидролиз солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием

Типичным примером химического процесса такого рода является гидролиз уксуснокислого натрия CH_3COONa . В растворе соли имеют место следующие равновесия:



Процесс образования уксусной кислоты (20), слабого электролита, приводит к уменьшению концентрации ионов водорода, результате этого равновесие (19) смещается вправо, и в растворе накапливаются ионы гидроксила. Общее уравнение гидролиза является суммой этих реакций:



Константа гидролиза последней реакции (22):

$$K_r = [\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{CH}_3\text{COO}^-] = K_B / K_{\text{д.к.}} \quad (23)$$

где K_B - ионное произведение воды, а $K_{\text{д.к.}}$ - константа диссоциации кислоты.

Уравнение (23) дает возможность рассчитать $[\text{H}^+]$ в водном растворе соли. Действительно, в соответствии с уравнением (22) $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-]$.

Заменяя в уравнении (23) $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ на $[\text{OH}^-]$ и учитывая, что $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ приблизительно равна концентрации соли $c_{\text{соли}}$, получаем следующее выражение: $[\text{OH}^-]^2 / c_{\text{соли}} = K_B / K_{\text{д.к.}}$, но $[\text{OH}^-] = K_B / [\text{H}^+]$, поэтому

$$K_B^2 / [\text{H}^+] \cdot c_{\text{соли}} = K_B / K_{\text{д.к.}}$$

или:
$$K_B / ([\text{H}^+] \cdot c_{\text{соли}}) = 1 / K_{\text{д.к.}} \quad (24)$$

(гидролиз соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием)

Таким образом, можно сформулировать обобщающее правило: реакция среды при гидролизе определяется тем продуктом реакции (кислота или основание), который имеет большее значение константы диссоциации.

Концентрацию водородных ионов в растворах электролитов можно определить с помощью кислотно-основных индикаторов, но наиболее точный метод основан на измерении ЭДС гальванического элемента, содержащего электрод, потенциал которого зависит от рН. Таким электродом может быть водородный электрод, но на практике обычно используют стеклянный электрод, который состоит из тонкостенной стеклянной мембраны, выполненной в виде шарика, заполненного раствором с известной концентрацией водородных ионов (обычно раствором соляной кислоты). Потенциал стеклянного электрода линейно зависит от рН раствора, в который он погружен:

$$E_{\text{ст.эл.}} = E_{\text{ст.эл.}}^{\circ} + m \cdot \lg [\text{H}^+] = E_{\text{ст.эл.}}^{\circ} - m \cdot \text{pH}, \quad (25)$$

где $E_{\text{ст.эл.}}^{\circ}$ - потенциал стеклянного электрода в растворе с концентрацией водородных ионов $[\text{H}^+] = 1$ моль/л, а m - некоторый калибровочный коэффициент.

В качестве второго электрода в гальваническом элементе используют хлорсеребряный электрод (см. работу №5), потенциал которого не зависит от рН. Потенциал стеклянного электрода зависит от рН в соответствии с уравнением (26), то и ЭДС гальванического элемента, состоящего из стеклянного и хлорсеребряного электродов, также линейно зависит от рН:

$$\Delta E = E_{\text{х.с.}} - E_{\text{ст.эл.}} = E_{\text{х.с.}} - E_{\text{ст.эл.}}^{\circ} + m \cdot \text{pH} = \Delta E^{\circ} + m \cdot \text{pH}, \quad (26)$$

где $E_{\text{х.с.}}$ - потенциал хлорсеребряного электрода;

$\Delta E^{\circ} = E_{\text{х.с.}} - E_{\text{ст.эл.}}^{\circ}$ - значение ЭДС указанного гальванического элемента в стандартных условиях.

Стеклянный электрод имеет большое внутреннее сопротивление, следовательно, сила тока, проходящего через гальванический элемент, мала. Для измерения ЭДС гальванических элементов со стеклянным электродом используют специальные приборы "рН–метры". Такие приборы позволяют определять рН в интервале от 1 до 14 с точностью до 0,05 единиц рН. Датчик прибора состоит из измерительного стеклянного и вспомогательного хлорсеребряного электродов.

В общем случае ЭДС и m неизвестны. Поэтому стеклянный электрод перед определением рН должен быть прокалиброван. Калибровка проводится с помощью так называемых буферных растворов с известными значениями рН.

Буферными называются растворы, содержащие слабую кислоту и ее соль и продукт ее нейтрализации с сильным основанием или слабое основание и его соль с продуктом его нейтрализации сильной кислотой. Таковыми растворами, в частности, является смесь уксусной кислоты CH_3COOH с ацетатом натрия CH_3COONa или хлорида аммония NH_4Cl с гидроксидом аммония NH_4OH .

Буферные растворы обладают тем важным свойством, что разбавление их почти не изменяет концентрации водородных ионов.

Добавление сильных кислот и щелочей к буферным растворам в меньшей степени повышает кислотность или щелочность растворов, чем прибавление их в таком же отношении к воде. Это явление связано с так называемой буферной емкостью. Последнюю характеризуют количеством сильной кислоты или щелочи, изменяющим рН буферного раствора на единицу.

Экспериментальная часть

Цель работы – изучение ионных равновесий при диссоциации слабых электролитов и при гидролизе солей потенциометрическим методом.

Оборудование и реактивы:

1. рН-метр типа "рН–150".
2. Буферные растворы №1, №2, №3, №4.
3. Растворы соляной и уксусной кислот с концентрациями 0,1 н. и 0,01 н.
4. Растворы солей CH_3COONa , Na_2CO_3 , CuSO_4 , NiSO_4 , CoSO_4 , ZnSO_4 с концентрацией – 0,1 н.
5. Дистиллированная вода, фильтровальная бумага.

Порядок выполнения работы:

1. Ознакомиться с инструкцией по работе с рН–метром, включить прибор в сеть, дать ему прогреться 3–5 мин. Подготовить протокол измерений по прилагаемой форме.

2. Провести калибровку прибора по четырем буферным растворам. Для этого промыть электроды дистиллированной водой, промокнуть влагу на поверхности стеклянного электрода с помощью фильтровальной бумаги и погрузить электроды в стаканчик с буферным раствором №1. Под руководством лаборанта измерить рН буферного раствора так, как это описано в инструкции. Измерить ЭДС гальванического элемента, электролитом которого является буферный раствор №1, предварительно промыв электроды дистиллированной водой. Провести аналогичную процедуру для остальных буферных растворов.

3. Используя полученные значения рН и ЭДС, построить калибровочный график, где по оси абсцисс отложить величины рН, по оси ординат - значения ЭДС.

График $\Delta E = f(\text{pH})$ представляет собой в соответствии с уравнением (26) прямую линию, тангенс угла наклона которой к оси абсцисс равен коэффициенту m . Величина углового коэффициента m у хорошо работающего стеклянного электрода должна совпадать со значением постоянной в уравнении Нернста, если ЭДС выражена в вольтах.

4. Построенный на миллиметровке график и рассчитанное значение m предъявить преподавателю и, если необходимо, то повторить калибровку прибора.

5. Если прибор пригоден к работе (значение m близко к 0,06), то приступить к измерению водородного показателя рН водных растворов электролитов. Электроды после каждой смены растворов промывать 2 – 3 минуты в дистиллированной воде (п.2).

6. Последовательно измерять значения рН для:

0,1 и 0,01 н. растворов соляной и уксусной кислот,

0,1 н. раствора CH_3COONa ,

0,1 н. растворов Na_2CO_3 , CuSO_4 , NiSO_4 , CoSO_4 , ZnSO_4 .

7. По окончании измерений погрузить электроды в стаканчик с дистиллированной водой и выключить прибор.

8. Заполнить таблицу 1.

Обработка результатов

Расчет степени диссоциации α и константы диссоциации $K_{\text{дисс}}$

1. На основании полученных значений рН рассчитать концентрацию водородных ионов в растворах кислот по уравнению $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$.

2. Степень диссоциации этих растворов определить по формуле $\alpha = [\text{H}^+] / c$, где c – молярная концентрация электролита.

Электролит	ΔE , В	pH	$[H^+]$	α	$K_{\text{дисс}}$	Примечание
Буфер № 1 Буфер № 2 Буфер № 3 Буфер № 4	+	+	-	-	-	По тангенсу угла наклона прямой $\Delta E = f(\text{pH})$ определяется калибровочный коэффициент m .
0,1 н. HCl 0,01 н. HCl 0,1 н. CH ₃ COOH 0,01 н. CH ₃ COOH	-	+	+	+	+	В растворах кислот измеряется только значение pH, прочие величины рассчитываются.
0,1 н. CH ₃ COONa	-	+	+	-	-	Рассчитываются экспериментальное и теоретическое значения $[H^+]$.
0,1 н. Na ₂ CO ₃ 0,1 н. CuSO ₄ 0,1 н. ZnSO ₄ 0,1 н. NiSO ₄ 0,1 н. CoSO ₄	-	+	+	-	-	В растворах всех прочих солей измеряется только значение pH.

Примечание: «+» – измерение или расчет проводится,
«-» – измерение или расчет не проводится.

3. На основании полученных значений pH рассчитать константу диссоциации уксусной кислоты в 0,1 н. и 0,01 н. растворах по формуле:

$$K_{\text{дисс}} = [H^+] \cdot [CH_3COO^-] / [CH_3COOH] = [H^+]^2 / (c - [H^+]). \quad (27)$$

4. Сравнить с табличным значением $K_{\text{дисс}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Изучение гидролиза солей в водных растворах

1. Вычислить концентрацию водородных ионов в 0,1 н. растворе CH₃COONa, исходя из измеренного значения pH.

2. Рассчитать значение $[H^+]$ в 0,1 н. растворе CH₃COONa по формуле:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{в}} \cdot K_{\text{д.к.}} / c_{\text{соли}}} \quad (28)$$

и сравнить со значением, полученным путем измерения рН.

Задания:

1. Объяснить причину изменения степени диссоциации уксусной кислоты при изменении ее концентрации.
2. Записать уравнения гидролиза исследованных солей в молекулярной и ионной форме и объяснить полученные значения рН для водных растворов CH_3COONa , Na_2CO_3 , CuSO_4 , NiSO_4 , CoSO_4 , ZnSO_4 .
3. Рассчитать константу гидролиза соли CH_3COONa по формуле (23).

Литература

1. Угай Я.А. Общая химия. — Л.: Химия, 1986 и след. гг.
2. Глинка Н.Л. Общая химия. – Л, Химия, 1986 г.
3. Новиков А.Ф., Попков О.С. и др. Пособие по самостоятельному изучению разделов курса "Общая химия" для студентов инженерных специальностей (Конденсированное состояние вещества. Основы теории протекания химических процессов). Учебное пособие. Изд. ЛИТМО, 1989 г.
4. Электронный учебник по курсу химии, глава 8 "Растворы и другие дисперсные системы", раздел 8.3. Центр дистанционного обучения СПб.ГУИТМО, 2006 г, www.de.ifmo.ru.

Лабораторная работа № 9

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Теоретическая часть

Базовым понятием химической кинетики является скорость химической реакции. Под скоростью реакции понимается изменение концентрации Δc одного из продуктов реакции (при этом скорость имеет знак "+") или реагирующих веществ (знак "-") за некоторый промежуток времени Δt :

$$v_{\text{ср}} = \pm \Delta c / \Delta t, \quad (1)$$

скорость реакции имеет размерность моль · л⁻¹ · с⁻¹. Это средняя скорость за данный промежуток времени.

Истинная, или мгновенная, скорость реакции в любой момент времени выражается в дифференциальной форме как:

$$v_{\text{ист}} = \pm dc / dt . \quad (2)$$

В ходе реакции концентрация продуктов непрерывно возрастает со временем, таким образом, скорость реакции есть производная от концентрации по времени, графически представляемая как тангенс угла наклона касательной к кривой изменения концентрации продукта со временем.

Скорость реакции на самых первых этапах ее протекания зависит от концентрации реагирующих веществ. Зависимость эта дается основным законом химической кинетики, а именно: законом действия масс (закон К.М. Гульдберга и П. Вааге). Этот закон записывается в виде так называемого кинетического уравнения. Так, для реакции общего вида: $aA + bB \rightarrow dD + fF$ кинетическое уравнение записывается следующим образом:

$$v = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n , \quad (3)$$

где k – константа скорости реакции; $[A]$ и $[B]$ – концентрации реагирующих веществ; m и n – частные порядки реакции по веществам A и B .

Формально, общий кинетический порядок реакции равен $(m + n)$ – это величина, которая связана с суммарным числом частиц, вступающих во взаимодействие в единичном элементарном акте. Частные порядки по каждому из реагирующих веществ и, следовательно, вид кинетического уравнения могут быть установлены только опытным путём. Для небольшого числа простейших химических реакций частные порядки совпадают со стехиометрическими коэффициентами в записи уравнения реакции, но такие совпадения представляют собой скорее исключение, чем правило.

В случае простых гомогенных реакций они могут быть описаны такой молекулярно-кинетической характеристикой, как молекулярность реакции. Молекулярность отражает общее число типов взаимодействующих частиц в элементарном акте. Молекулярность может совпадать с кинетическим порядком реакции только для самых простых взаимодействий частиц: разложение молекулы на две или более частиц либо соединение двух частиц в одну. В первом случае молекулярность будет равна единице, такие реакции называются мономолекулярными), а во втором – двум (бимолекулярные реакции). На огромном экспериментальном материале показано, что подавляющее большинство элементарных взаимодействий частиц в ходе химических реакций протекает либо по первому, либо по второму кинетическому порядку (реакции I и II порядков).

Реакция I порядка в общем виде записывается как:



Поскольку в реагентах имеется всего одна частица, зависимость скорости этой реакции от концентрации можно записать следующим образом:

$$v = dx / dt = k_I \cdot (a - x), \quad (4)$$

где x – текущая концентрация одного из продуктов реакции;

a – начальная концентрация вещества А.

Разделяя переменные и интегрируя это дифференциальное уравнение, получаем решение:

$$\ln [a / (a - x)] = k_I t, \quad (5)$$

отсюда: $k_I = (1/\tau) \cdot \ln [a / (a - x)]. \quad (6)$

Временная зависимость концентрации одного из продуктов является, как видно из приведенного выражения (5), экспоненциальной.

Время, в течение которого успевает прореагировать половина исходного вещества называется периодом полупревращения (в данном случае – полураспада). Если подставить в выражение (5) значение $x = 0,5a$, то период полураспада выразится, как:

$$t_{0,5} = (1/k_I) \cdot \ln 2 \quad (7)$$

График функции (5) в полулогарифмическом масштабе будет, очевидно, представлять собой прямую линию. Таким образом, если мы хотим установить, протекает ли данная реакция по I порядку, то нам необходимо экспериментально найти ряд значений концентрации продукта x в соответствующие моменты времени t от начала реакции и представить экспериментальные данные в полулогарифмическом масштабе, см. уравнение (5). В случае если экспериментальные точки укладываются на прямую линию, то порядок данной реакции соответствует первому. Если же нет, то необходимо искать другую закономерность.

Запись реакции II порядка в общем виде:



Кинетическое уравнение здесь может быть представлено как:

$$v = dx / dt = k_{II} (a - x) \cdot (b - x). \quad (8)$$

Для упрощения рассмотрения примем, что начальные концентрации реагентов А и В равны a . Тогда:

$$dx / dt = k_{II} (a - x)^2. \quad (9)$$

Решая это уравнение, получаем:

$$x / a \cdot (a - x) = k_{II} t, \text{ или } k_{II} = x / a \cdot t \cdot (a - x). \quad (10)$$

Или же: $t = x / a \cdot k_{II} \cdot (a - x). \quad (11)$

Очевидно, что период полупревращения здесь будет равен ($x = 0,5a$):

$$t_{0,5} = 1 / a \cdot k_{II}. \quad (12)$$

Зависимость (10) является линейной относительно времени t , если по оси ординат откладывать величину $x / a \cdot (a - x)$.

Подобным же образом в этих координатах представляются экспериментальные данные и проверяется их аппроксимация прямой. Если прямая получается, то это – реакция II порядка.

Итак, только эксперимент может дать ответ на вопрос о порядке химической реакции. Знание порядка реакции позволяет сделать обоснованные предположения об отдельных стадиях процесса и о промежуточных веществах. Обнаружение этих промежуточных веществ экспериментально подтверждает правильность принятых предположений.

Для получения верных выводов из кинетических экспериментов необходимо проводить их при строго определенной температуре. Между тем известно, что скорость химической реакции зависит от температуры. Как правило, скорость химической реакции возрастает с повышением температуры реакционной смеси. Для гомогенных реакций в большинстве случаев оказывается справедливым эмпирическое правило Я.Г. Вант-Гоффа.

Правило Вант-Гоффа формулируется так: При повышении температуры на $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ (или K) скорость большинства химических реакций возрастает в 2 – 4 раза. Конкретное значение такого увеличения называют температурным коэффициентом скорости реакции, его обозначают $\gamma_{10^{\circ}}$.

Температурный коэффициент скорости – это отношение констант скоростей реакции при двух температурах среды, отличающихся на 10° :

$$\gamma_{10^{\circ}} = k_{(T+10^{\circ})} / k_T . \quad (13)$$

При изменении температуры T на величину, кратную $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, то есть на $\Delta T = n \cdot 10^{\circ}$, справедливо выражение:

$$\gamma_{10^{\circ}}^n = k_{(T+n \cdot 10^{\circ})} / k_T . \quad (14)$$

В дальнейшем было установлено, что скорость химической реакции изменяется с температурой по экспоненциальному закону. Уравнением С. Аррениуса дается эта зависимость константы скорости реакции от температуры:

$$k_T = \hat{A} \cdot \exp(-\Delta E_a / RT) , \text{ или } (\ln k_T - \ln \hat{A}) = -\Delta E_a / RT , \quad (15)$$

где ΔE_a – энергия активации реакции, Дж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К;

T – температура, К;

\hat{A} – предэкспоненциальный множитель.

Предэкспоненциальный множитель \hat{A} в ряду прочих факторов пропорционален частоте эффективных соударений молекул, то есть таких столкновений, которые приводят к химическим реакциям при данной температуре

В уравнение Аррениуса (15) входит очень важная энергетическая характеристика процесса – энергия активации химической реакции ΔE_a .

Энергия активации химической реакции есть та избыточная энергия взаимодействующих частиц (по сравнению со средней при данной температуре), которая необходима для того, чтобы произошло химическое превращение. Чем выше энергия активации, тем медленнее протекает реакция при данной температуре. Для большинства химических реакций значения энергий активации находятся в пределах $40 \text{ кДж/моль} < \Delta E_a < 400 \text{ кДж/моль}$.

Для экспериментального определения энергии активации находят значения констант скорости при двух различных температурах, см. уравнение (15):

$$\ln k_{T_1} - \ln \hat{A} = -\Delta E_a / RT_1 \text{ и } \ln k_{T_2} - \ln \hat{A} = -\Delta E_a / RT_2. \quad (16)$$

Вычитая из второго выражения первое, после несложных преобразований, получаем:

$$\Delta \ln k_T = \ln k_{T_2} - \ln k_{T_1} = -\Delta E_a / R \cdot [(1/ T_2) - (1/ T_1)], \quad (17)$$

или:

$$\Delta E_a = R \cdot T_1 T_2 / (T_1 - T_2) \cdot \ln (k_{T_1} / k_{T_2}). \quad (18)$$

Для определения констант скоростей при двух температурах необходимо определить экспериментальными методами концентрации реагентов в соответствующие моменты времени и найти скорость химической реакции в изотермических условиях для каждой температуры.

Экспериментальная часть

Цель работы – исследование оптическим (фотоколориметрическим) методом кинетических характеристик реакции самоокисления – самовосстановления комплексного аниона марганец(III)–триоксалата.

В данной работе экспериментально определяются временные изменения концентрации окрашенного аниона при различных температурах, а затем аналитически и графически определяются скорости реакции, средняя константа скорости, порядок реакции и энергия активации для реакции разложения названного комплексного аниона.

На первом этапе составляется смесь растворов сульфата марганца и щавелевой кислоты, в которой происходит простое обменное взаимодействие:



При добавлении в исходную смесь сильного окислителя, перманганата калия KMnO_4 , в растворе образуется комплексный анион марганец(III) – триоксалат $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, сообщаящий раствору бурую окраску. Образовавшийся анион немедленно начинает распадаться, давая в продуктах соединения марганца с более высокой и с меньшей степенью окисления (реакция самоокисления – самовосстановления, или диспропорционирования):



Таким образом, эта реакция протекает по I порядку.

В отличие от реагента, продукты этой реакции представляют собой бесцветные соединения, так что оказывается возможным следить за скоростью этой реакции по уменьшению оптической плотности D раствора. Таким образом, здесь может быть использован фотоколориметрический метод исследования. В основу метода положено измерение оптического поглощения раствора, в котором протекает реакция. Характеристикой оптического поглощения служит оптическая плотность раствора на определенной длине волны λ падающего излучения:

$$D = \lg (I_0 / I_T), \quad (21)$$

где I_0 и I_T – интенсивности светового потока, падающего на кювету с раствором и проходящего через нее, соответственно, или:

$$D = \lg (1 / T), \quad (22)$$

где $T = I_T / I_0$ – оптическое пропускание.

Закон Бугера-Ламберта-Бера устанавливает прямую пропорциональность спектральной оптической плотности окрашенного раствора и концентрации придающего окраску вещества:

$$D = \varepsilon_\lambda \cdot d \cdot C, \quad (23)$$

где ε_λ – коэффициент молярного поглощения на той же длине волны λ ;
 d – толщина слоя вещества, проходимого светом;
 C – концентрация в растворе вещества, поглощающего свет.

Таким образом, регистрируя изменение оптической плотности раствора со временем, можно судить об изменении концентрации вещества и, следовательно, о скорости протекания реакции.

Поскольку в проводимой реакции исходное вещество окрашено, то начальной концентрации его a будет соответствовать оптическая плотность D_0 , то есть $a = D_0$. Соответственно, концентрации образующегося бесцветного продукта $x = D_0 - D_t$, и тогда $a - x = D_t$. Здесь D_0 и D_t – оптические плотности раствора исходного вещества в начальный $t = 0$ и в текущий момент времени t .

Если изучаемая реакция имеет I порядок, то в соответствии с уравнением (5) константа скорости этой реакции может быть определена как:

$$k_I = (1/t) \cdot \ln (D_0 / D_t). \quad (24)$$

В случае реакции II порядка, пользуясь уравнением (10), можно записать:

$$k_{II} = (1/t) \cdot [(D_0 - D_t) / D_0 \cdot D_t]. \quad (25)$$

Таким образом может быть установлен порядок реакции.

Энергия активации реакции может быть рассчитана по уравнению Аррениуса при двух температурах, см. уравнение (18). С этой целью на фотоколориметре снимают зависимости оптической плотности от времени при двух, а лучше при трех различных температурах раствора.

Оборудование и реактивы:

Для измерения оптической плотности в настоящей работе используется двухканальный фотоэлектрический колориметр ФЭК-56М (рис.1), а для поддержания температуры раствора – универсальный ультратермостат УТУ-2.

Принцип измерения оптической плотности с использованием ФЭК-56М основан здесь на компенсационном методе. Измерение оптической плотности раствора производят по отношению к воде. На приборе в левый канал на все время измерений помещается кювета с дистиллированной водой, в правый – кювета с раствором. Левый барабан является измерительным, правый – компенсационным.

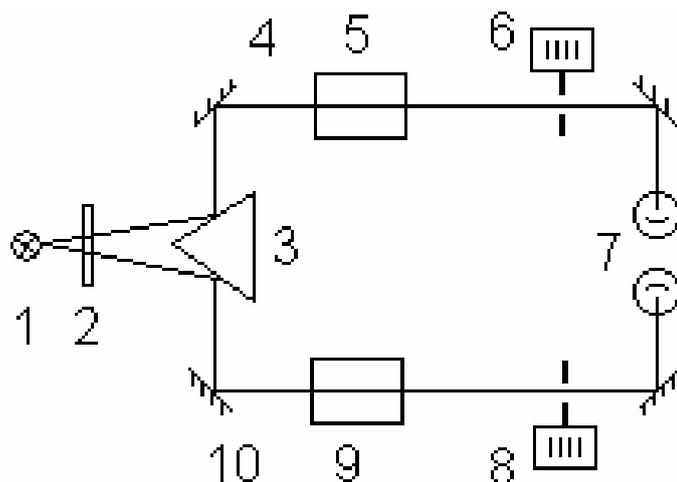


Рис. 1. Оптическая схема фотоэлектрического колориметра ФЭК-56М.

1 - источник света, 2 - светофильтр; 3 - призма 4,10 - зеркала;
5,9 - оптические кюветы; 6,8 - диафрагмы; 7 - фотоэлементы.

Порядок проведения работы:

За 30 мин. до начала измерений включают ультратермостаты и фотоколориметры.

Работа выполняется последовательно на двух или трех фотоэлектрических колориметрах. На первом фотоколориметре определяется кинетические характеристики химической реакции при комнатной температуре.

На втором и третьем фотоколориметрах, подсоединенных к ультратермостатам и снабженных приспособлениями для термостатирования,

определяются кинетические характеристики при температурах примерно на 10°C и на 20 °C выше комнатной, соответственно.

1. В левое и правое кюветные отделения помещают кюветы с дистиллированной водой. Поверхности кювет предварительно протирают для удаления загрязнений. На крышке прибора находится рычажок, с помощью которого световые пучки перекрываются шторками - положение "Закрыто";

2. Устанавливают "Электрический нуль" прибора при закрытых шторках. Для этого барашком с надписью "Нуль" на левой стенке прибора устанавливают стрелку микроамперметра на нуль.

3. Вращением большого левого барабана устанавливают нуль на шкале измерения оптической плотности (красная шкала). Открывают шторки и вращением правого барабана устанавливают стрелку микроамперметра на нуль (состояние "Оптический нуль"). Вращением барашка "Чувствительность" оптимизируют отклонение стрелки микроамперметра.

4. Затем шторки закрывают, вынимают из правого кюветного отделения кювету с водой, воду выливают.

5. В стаканчик с надписью "Смесь" наливают 2 мл 0,1 М раствора сульфата марганца $MnSO_4$ (раствор отбирают пипеткой с помощью груши) и 14мл 0,1 М раствора щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$ (мерным цилиндром). Во второй стаканчик наливают около 10мл 0,01 М раствора перманганата калия $KMnO_4$.

6. Из стаканчика с надписью "Смесь" отбирают 4 мл раствора и заливают в кювету. Кювету ставят в правое отделение фотоколориметра. Снова проверяют электрический и оптический нули.

7. При комнатной температуре начинают реакцию сразу, при повышенных - спустя 10 – 15 мин. Отбирают пипеткой 1 мл раствора $KMnO_4$ и добавляют в кювету. При этом происходит реакция с образованием окрашенного комплексного оксалат-аниона марганца, который сразу же начинает разлагаться с образованием бесцветных продуктов. Поэтому все дальнейшие операции надо проводить очень быстро.

8. Открывают шторки. Стрелка гальванометра отклоняется от нуля, так как нарушился баланс каналов фотоколориметра.

9. Вращением левого измерительного барабана против часовой стрелки устанавливают ближайшее значение оптической плотности (1,3; 1,2 или 1,1 и т.д.), так чтобы стрелка микроамперметра оказалась несколько левее от положения "Нуль". Оптическая плотность раствора начинает понижаться, и стрелка медленно двигается вправо. В момент прохождения стрелки через нулевое деление микроамперметра включают секундомер. Записывают первый отсчет по шкале оптической плотности. Этот момент времени принимается за начало реакции, а первое значение оптической плотности принимается как D_0 .

10. Устанавливают на шкале левого барабана значение оптической плотности на 0,1 меньше, чем начальное, стрелка микроамперметра снова оказывается слева от нуля. В момент прохождения стрелки микроамперметра через нуль снова фиксируют время по секундомеру (секундомер не выключать!).

Записывают значения D_t и t . Далее снова снижают значение оптической плотности на 0,1 и снова снимают отсчет. Опыт прекращают, когда оптическая плотность исследуемого раствора достигает значения 0,1 или 0,2.

11. После окончания измерений измеряют термометром точную температуру раствора в кювете и все результаты записывают в таблицу 2.

12. На втором и третьем приборах проводят те же измерения, но только при повышенных температурах. Сначала так же, как и в первом случае, устанавливают "Электрический нуль" и "Оптический нуль" прибора, затем отбирают 4 мл смеси ($MnSO_4 + H_2C_2O_4$) в кювету и помещают ее в приспособление для термостатирования, одновременно стаканчик с раствором $KMnO_4$ помещают в стакан термостата для нагревания раствора до нужной температуры и выдерживают его там 10 – 15 мин. Температуру смеси в кювете проверяют контрольным термометром, вставленным в специальное отверстие на крышке фотоколориметра. По достижении рабочей температуры в кювету быстро добавляют 1мл $KMnO_4$.

13. Открывают шторки и проводят измерения так же, как при комнатной температуре. Записывают температуру, результаты заносят в таблицу 2.

Обработка результатов

1. Для каждой из двух–трех температур построить графики зависимости оптической плотности (пропорциональной концентрации) от времени:

$$D_t = f(t).$$

2. Определить период полупревращения реагента, пользуясь формулой (7).

3. Для каждой из температур построить графики зависимости нижеследующей функции от времени, которая следует из формулы (5):

$$\ln(D_0 / D_t) = k_1 \cdot t. \quad (26)$$

Сделать вывод о порядке химической реакции (первый или второй порядок).

4. Найти константы скорости реакции, см. формулу (6), определить средние значения для каждой температуры, свести результаты в табл.1. Построить по этим данным график зависимости $\ln k_T$ от обратной температуры ($1/T$).

5. Рассчитать тангенс угла наклона полученной прямой:

$$\operatorname{tg} \alpha = [\Delta \ln(k_T)] / [\Delta(1/T)]. \quad (24)$$

и найти энергию активации по соответственно преобразованной формуле (18):

$$\Delta E_{\text{акт}} = R \cdot [\Delta \ln(k_T)] / [\Delta(1/T)] = R \cdot \operatorname{tg} \alpha \quad (\text{кДж/моль}). \quad (25)$$

Таблица 1

$T_1 = \dots$	$1/T_1 = \dots$	$D_{01} = \dots$
t, c	D_t	$k_1 = (1/t) \cdot \ln(D_0/D_t)$
		$k_{1 \text{ сред.}} = \dots$ $\ln(k_{1 \text{ сред.}}) = \dots$
$T_2 = \dots$	$1/T_2 = \dots$	$D_{02} = \dots$
t, c	D_t	$k_2 = (1/t) \cdot \ln(D_0/D_t)$
		$k_{2 \text{ сред.}} = \dots$ $\ln(k_{2 \text{ сред.}}) = \dots$
$T_3 = \dots$	$1/T_3 = \dots$	$D_{03} = \dots$
t, c	D_t	$k_3 = (1/t) \cdot \ln(D_0/D_t)$
		$k_{3 \text{ сред.}} = \dots$ $\ln(k_{3 \text{ сред.}}) = \dots$

Для удобства расчетов, в принципе, можно заполнять таблицу, строить графики, проводить расчеты и в десятичных логарифмах, в этом случае:

$$\Delta E_{\text{акт}} = 2,3 R \cdot [\Delta \lg(k_T)] / [\Delta(1/T)] = 2,3 R \cdot \text{tg } \alpha' \text{ (кДж/моль)}. \quad (26)$$

Литература.

1. Угай Я.А. Общая химия. — Л.: Химия, 1986 и след. гг.

2. Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая химия. — СПб.: Химия, 1997 г.
3. Новиков А.Ф., Попков О.С. и др. Пособие по самостоятельному изучению разделов курса "Общая химия" для студентов инженерных специальностей (Конденсированное состояние вещества. Основы теории протекания химических процессов). Учебное пособие. Изд. ЛИТМО, 1989 г.
4. Электронный учебник по курсу химии, глава 6. "Химическая кинетика и равновесие", разделы 6.1 и 6.2. Центр дистанционного обучения СПб.ГУИТМО, 2006 г, www.de.ifmo.ru.

Лабораторная работа № 11

ИЗУЧЕНИЕ ЦЕПНОЙ РЕАКЦИИ ФОТОХИМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

Теоретическая часть

Большинство химических реакций протекают в результате термической активации молекул. Это значит, что энергия активации сообщается молекулам со стороны других молекул в результате взаимных столкновений, обусловленных энергией движения молекул при данной температуре. Однако это не единственный способ активации. В принципе, она может быть обеспечена любым видом энергии, передаваемой молекуле: электромагнитным полем, бомбардировкой элементарными частицами, ударной волной, электрическим полем и т.д.

Особый интерес представляет активация молекул квантами света (фотонами). Реакции, протекающие под действием или при участии квантов света, называются фотохимическими.

К примеру, в обычных условиях реакция разложения йодистого водорода:



самопроизвольно не протекает, так как для нее $\Delta G^\circ = +11$ кДж/моль, энергия термической активации составляет $\Delta E_{\text{акт}} = 209$ кДж/моль. Такие энергии могут быть достигнуты только при очень высоких температурах (порядка 5000 К).

С другой стороны, можно обеспечить возбуждение молекулы HI квантами света ближнего ультрафиолетового диапазона:

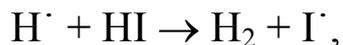


Требуемая для этого энергия составляет 410 кДж/моль, что соответствует длине волны 280 нм.

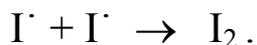
Возбужденная таким образом частица распадается затем на два радикала, обладающих высокой реакционной способностью:



Далее радикал взаимодействует с исходной молекулой:



а образовавшиеся радикалы – друг с другом:



Таким образом, протекающая реакция является многоступенчатой.

Любая фотохимическая реакция проходит три стадии:

- 1) первичное поглощение света молекулой и ее возбуждение;
- 2) реакции возбужденных частиц;
- 3) вторичные реакции промежуточных частиц без участия квантов света, так называемые «темновые реакции».

Учение о фотохимических процессах основывается на двух законах фотохимии.

Первый закон сформулирован в первой половине XIX века, он утверждает, что только поглощаемый веществом свет способен вызвать фотохимическую реакцию (ни в коем случае не отраженный или пропущенный). Этот закон известен также как закон Гротгуса-Дрейпера.

Второй закон, закон Штарка-Эйнштейна, формулируется так: Один квант света поглощается только одной молекулой, или: одна молекула может поглотить лишь один квант. Соответственно, один моль молекул поглощает точно $6,02 \cdot 10^{23}$ квантов света – моль квантов, иначе называемый 1 Эйнштейн.

В связи со вторым законом было введено понятие так называемого квантового выхода фотохимической реакции:

$$\gamma = N_{\text{молекул}} / N_{\text{hv}}, \quad (1)$$

где $N_{\text{молекул}}$ – число молекул продукта реакции,

N_{hv} – число поглощенных квантов.

Очевидно, что квантовый выход для первой стадии фотохимического процесса всегда равен $\gamma = 1$. Однако, как говорилось ранее, вторая и третья стадии реакции проходят уже без участия квантов света, так что суммарная фотохимическая реакция может иметь квантовый выход как более, так и менее единицы. В частности, в приведенной выше реакции, как это следует из ее записи, один квант приводит к превращению двух частиц HI, следовательно, здесь $\gamma = 2$.

По значению квантового выхода можно судить о механизме фотохимической реакции. Так, если $\gamma \gg 1$, то эта реакция цепная, то есть происходит лавинообразное накопление продуктов реакции (см. ниже).

Если $\gamma \ll 1$, то это – фотосенсибилизированные реакции. К фотосенсибилизированным реакциям относят реакции, в которых поглощающее свет вещество (фотосенсибилизатор) в результате более или менее сложных процессов обеспечивает взаимодействие других, не

поглощающих свет веществ, при этом сам сенсibilизатор остается без изменений.

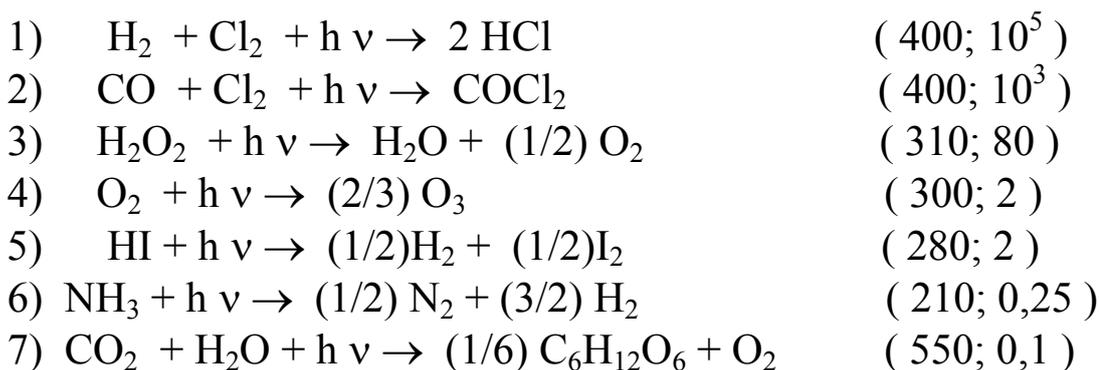
Иногда практически более удобным оказывается кинетический подход, при котором рассматривают скорость возрастания числа молекул продукта либо по скорости реакции $v = d c_{\text{прод}} / d t$, либо по изменению числа прореагировавших частиц со временем, тогда квантовый выход следует также рассчитывать по скорости поглощения системой квантов света:

$$\gamma = \frac{d N_{\text{молекулы}} / d t}{d N_{h\nu} / d t} . \quad (2)$$

Данный подход и будет использован в дальнейшем в настоящей работе.

Фотохимическую реакцию принято характеризовать двумя основными параметрами: квантовым выходом и длиной волны так называемого актиничного излучения, то есть излучения, кванты которого обладают энергией, достаточной для инициирования реакции.

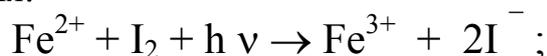
Ниже даны примеры некоторых фотохимических реакций, в скобках приведены длины волн актиничного излучения в нм и значения квантового выхода:



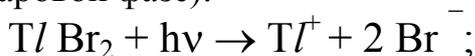
Как видно из этих примеров, реакции могут очень сильно отличаться друг от друга по величине квантового выхода, начиная с реакции соединения водорода с хлором на свету (1), имеющей взрывной характер, до весьма медленно протекающей реакции фотосинтеза в зеленых растениях (7).

Видно также, что фотохимические реакции отличаются по характеру происходящих превращений. Очевидно, что реакции 1), 2), 7) являются реакциями фотосинтеза, то есть соединения веществ под действием квантов света, в то время как 3), 4), 5), 6) суть реакции фотолиза, или фотораспада.

Кроме этих двух типов, можно назвать еще реакции фотохимического окисления – восстановления:



фотоионизации молекул (в паровой фазе):



а также фотогидролиз, фотодимеризация, фотоконденсация, фотополимеризация, фотосенсибилизированные реакции и многие другие.

Цепные реакции.

Реакции с высокими значениями квантового выхода протекают по так называемому цепному механизму, когда на второй стадии фотохимической реакции образуется достаточно большое количество возбужденных частиц и радикалов, так что в стадию темновых реакций оказывается вовлечено очень большое число молекул исходного реагента. Квантовый выход цепных реакций всегда много больше единицы.

Цепные фотохимические реакции – химические реакции, в которых появление активной частицы – свободного радикала вызывает большое число (цепь) превращений неактивных молекул вследствие регенерации активной частицы в каждом элементарном акте реакции (в каждом звене цепи). Свободные радикалы, в отличие от молекул, обладают свободными ненасыщенными валентностями, что облегчает их взаимодействие с исходными молекулами. При элементарном акте взаимодействия свободного радикала с молекулой происходит разрыв одной из валентных связей в молекуле, так что в результате реакции образуется новый свободный радикал, взаимодействующий с другой исходной молекулой, вновь образуя при этом свободный радикал. В результате повторения этих циклов развивается цепная реакция. Если система неспособна к подобной регенерации, то цепная реакция не развивается.

Цепная фотохимическая реакция протекает через следующие стадии:

- 1) Реакция зарождения цепи. Образование активных частиц, необходимых для зарождения цепи, происходит при разрыве одной из связей в молекуле и всегда связано с затратой энергии.
- 2) Реакции роста цепей.
- 3) Реакции обрыва цепей. Реакции развития цепи прекращаются, и цепь обрывается в результате уничтожения свободных радикалов за счет их соединения в молекулу.

Длина цепи, то есть число циклов, а значит, и число прореагировавших за время развития цепи первичных молекул, приближенно определяется отношением скорости реакции развития цепи к скорости реакции обрыва. Различные радикалы и атомы обладают различной активностью, поэтому вещества имеют разную скорость развития цепи и, следовательно, различную длину цепи. В тех случаях, когда радикалы весьма активны и быстро реагируют с молекулами, длина цепи даже при комнатной температуре может быть очень большой. Например, при окислении бензальдегида длина цепи достигает десятков тысяч молекул, при соединении хлора с водородом – сотен тысяч, при хлорировании этилена и в некоторых реакциях полимеризации – многих миллионов молекул. В других случаях, когда ведущие цепь радикалы малоактивны, их взаимодействие с исходными молекулами протекает столь же медленно, как и реакции рекомбинации (концентрации свободных радикалов обычно очень малы по сравнению с концентрациями исходных веществ, а значит, мала и скорость их рекомбинации, определяемая квадратом концентрации радикалов – числом столкновений радикалов друг с другом. В

таких случаях цепь может даже совсем отсутствовать, если рекомбинация радикалов происходит с большей скоростью, чем реакции развития цепи. Длина цепи определяется из фотохимических экспериментов.

Экспериментальная часть

Цель работы состоит в нахождении скорости протекания цепной фотохимической реакции и определении ее квантового выхода.

Изучаемая реакция

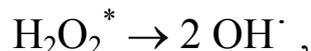
В качестве объекта изучения в данной работе предлагается реакция фотохимического разложения перекиси водорода, суммарная запись которой дается уравнением:



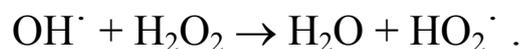
Эта реакция многостадийная с разветвлением цепи. На первой стадии происходит возбуждение молекулы квантом ультра-фиолетового излучения, что и дает начало зарождению цепи:



На второй стадии происходит разложение возбужденных частиц на радикалы:



которые вступают во взаимодействие с исходным реагентом уже на стадии темновых реакций:



Далее происходит развитие цепи с образованием дополнительных радикалов:



которые в свою очередь атакуют исходные молекулы.

Реакция стимулируется воздействием квантов света на промежуточные частицы с появлением новых активных радикалов, ускоряющих реакцию:



В качестве продукта реакции выделяется молекулярный кислород.

Одновременно с реакциями развития цепей проходят и реакции, приводящие к их обрыву.

К ним относятся:

- столкновения радикалов с образованием неактивной молекулы:
 $\text{OH}^\cdot + \text{OH}^\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2;$
- столкновения радикалов и возбужденных частиц со стенками реакционного сосуда;
- взаимодействие активных частиц с неактивными примесями.

Оборудование и реактивы:

1. Волюметрическая установка (рис. 1), источник ультрафиолетового излучения, секундомер.
2. 30% -ный раствор перекиси водорода в кварцевой колбе.

Порядок выполнения работы:

1. Под руководством лаборанта или преподавателя ознакомиться с работой на установке.

2. Проверить герметичность соединений в установке. Для этого, открыв кран 3 на атмосферу, установить уровень жидкости в бюретке 5 на нулевое деление медленно поднимая уравнильный сосуд 4. Перекрыть кран 3, затем опустить вниз сосуд 4 и подождать ~ 1 мин. Уровень жидкости в бюретке 5 должен понизиться в первый момент, а затем остановиться. Если жидкость продолжает опускаться, то система негерметична. С помощью лаборанта следует устранить дефекты и повторить проверку герметичности.

3. Включить под руководством лаборанта ртутно-кварцевую лампу 6. Через ~ 3 мин после включения лампы установить напротив кварцевой колбы 1 в защитном колпачке. Снять защитный колпачок и одновременно включить секундомер.

4. Первый отсчет записать после выделения $0,5 - 1 \text{ см}^3$ кислорода, затем объем выделившегося газа измерять через каждые две минуты. При отсчете объема O_2 , необходимо выравнивать уровни жидкости в сосуде 5 и бюретке 4 при этом давление газа внутри системы равно атмосферному.

5. Опыт прекратить, когда выделится $30 - 50 \text{ см}^3$ газа. Выключить лампу, открыть кран 3 на атмосферу.

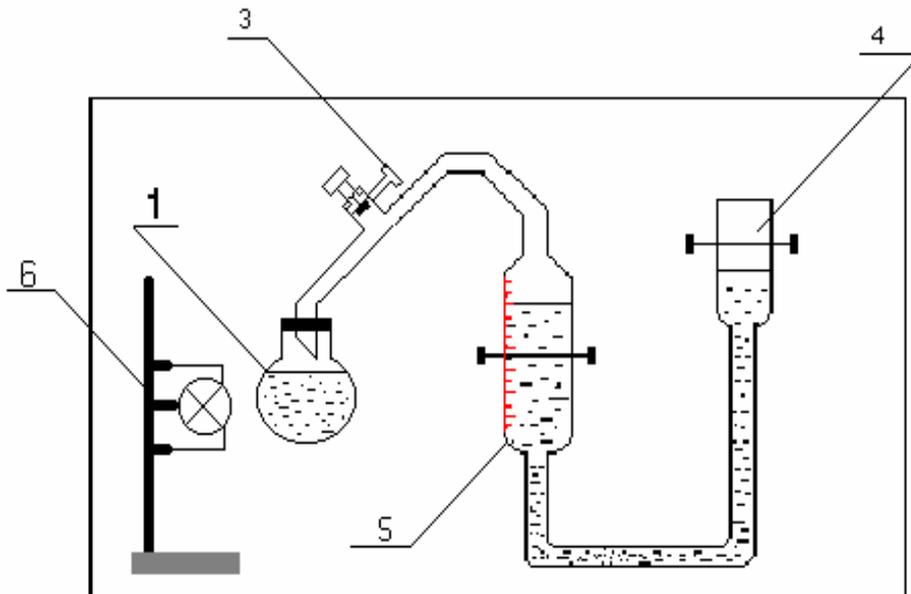


Рис. 1. Волюметрическая установка.

Обработка результатов

1. Построить кинетическую кривую для изучаемой реакции, найти константы в выражении для начального периода зависимости скорости от времени.

Скорость в различные моменты времени рассчитать по формуле:

$$v_{ij} = \frac{a_{\tau_j} - a_{\tau_i}}{\tau_j - \tau_i}, \quad (3)$$

интервал времени $(\tau_j - \tau_i)$ взять равным 2 мин.

2. Зависимость скорости фотохимической реакции от времени выражается уравнением:

$$v = A \cdot \exp(\varphi \cdot \tau). \quad (4)$$

Для определения констант A и φ построить график зависимости v_{ij} от τ . Начальный участок полученной зависимости аппроксимировать экспоненциальной кривой. На восходящей ветви полученной кривой (см. рис. 2) взять ряд значений $v(\tau)$ в различные моменты времени и вычертить второй график в координатах $\lg [v(\tau)] = f(\tau)$. Величина φ определяется как тангенс угла наклона полученной прямой к оси (τ) , а $\lg A$ – как отрезок, отсекаемый прямой на оси $\lg [v(\tau)]$ при значении $\tau = 0$.

По значению логарифма найти предэкспоненциальный множитель A в уравнении (17).

Полученные результаты представить в виде табл. 1.

Таблица 1

Номер измерения	Время от начала реакции, мин	Показания бюретки, мл	Объем газа, см ³	Скорость реакции, см ³ ·мин ⁻¹	$\lg v(\tau)$

1. Определить по графику максимальную скорость реакции v_{\max} в см³/мин, перевести ее в единицы моль/с, считая выделяемый кислород идеальным газом.

2. Найти величину $d N_{\text{молекул}} / d t$.

3. Найти количество поглощаемых раствором квантов в единицу времени $d N_{\text{hv}} / d t$, исходя из следующих рассуждений. Каждый квант несет энергию, соответствующую $E_{\text{кв}} = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$. В стационарном режиме работы источника общая энергия квантов, испускаемых источником излучения в единицу времени, есть мощность излучения:

$$P = E / t = N_{\text{hv}} \cdot h\nu / t = N_{\text{hv}} \cdot h \cdot c / \lambda \cdot t. \quad (5)$$

Если коэффициент поглощения веществом света на актиничной длине волны близок к единице, то, с определенной степенью приближения, эта мощность представляет собой мощность источника излучения на данной длине волны. Следует учесть также концентрацию раствора перекиси водорода $C_{H_2O_2} = 0,3$, ибо только поглощаемый ею свет вызывает фотохимическую реакцию:

$$P_{\text{погл}} = C_{H_2O_2} \cdot P. \quad (6)$$

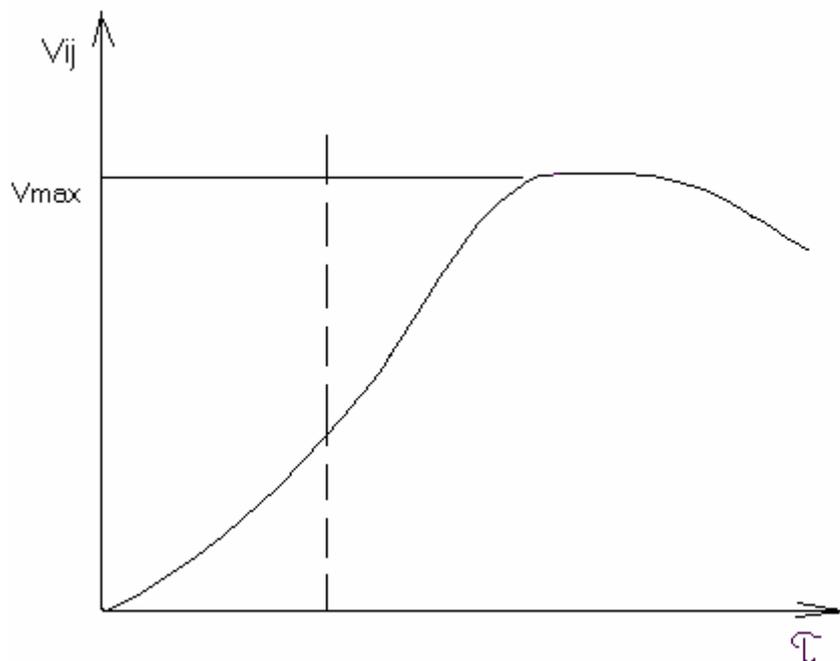


Рис. 2. Зависимость скорости реакции разложения перекиси водорода от времени.

5. Рассчитать квантовый выход по формуле, подставив в нее названные величины:

$$\gamma = \frac{d N_{\text{молекул}} / dt}{N_{hv} / t} = \frac{v_{\text{max}} \cdot N_A \cdot h \cdot c}{C_{H_2O_2} \cdot P \cdot \lambda}. \quad (7)$$

При расчете принимать длину актиничного излучения для данной фотохимической реакции соответственно реакции 3) на стр. 65, а значение удельной мощности, испускаемой источником на данной длине волны $P_{\text{уд}} = 3$ мВт/см². Для нахождения значения мощности P необходимо измерить площадь сечения раствора (в см²), облучаемого источником.

Литература

1. Новиков А.Ф., Попков О.С. и др. Пособие по самостоятельному изучению разделов курса "Общая химия" для студентов инженерных специальностей (Конденсированное состояние вещества. Основы теории протекания химических процессов). Учебное пособие. Изд. ЛИТМО, 1989 г.

2. Успенская М.В. Пособие по самостоятельному изучению раздела «Фотохимия» по курсу "Общая химия" для студентов инженерных специальностей / Учеб.пособ./ СПб ГИТМО (ТУ), 1999 г.

3. Электронный учебник по курсу химии, глава 7, раздел 7.2.4: "Цепные фотохимические реакции". Центр дистанционного обучения СПб.ГУИТМО, 2006 г., www.de.ifmo.ru.

Лабораторная работа № 12

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЕЛ ПЕРЕНОСА ИОНОВ

Теоретическая часть

Совокупность окислительно-восстановительных процессов, происходящих на электродах при пропускании электрического тока через расплавы и растворы электролитов, называют электролизом. При этом на катоде происходят процессы восстановления, на аноде – окисления.

Согласно закону Фарадея, для любого данного электродного процесса количество превращенного вещества пропорционально количеству прошедшего через электролизер электричества ($Q = I \cdot \tau$) и электрохимическому эквиваленту этого вещества (\mathcal{E} / F):

$$m = \mathcal{E} \cdot I \cdot \tau / F, \quad (1)$$

где m – количество выделившегося вещества, г;

\mathcal{E} – эквивалентная масса вещества, г/моль;

τ – продолжительность электролиза, с;

I – сила тока, А;

F – число Фарадея, равное 96 484 Кл/моль.

При электролизе ионы в растворе переносят электрический заряд. Через каждый электрод проходят одинаковые количества электричества, но каждый вид ионов в электролизере переносит неодинаковую долю общего количества электричества.

Доля общего количества электричества, переносимая ионами данного типа, носит название числа переноса ионов и обозначается t_k или t_a для катионов и анионов, соответственно.

Скорости движения катионов u_k и анионов u_a в растворе в общем случае не одинаковы, они-то и определяют числа переноса:

$$t_k = \frac{u_k}{u_k + u_a}; \quad t_a = \frac{u_a}{u_k + u_a}. \quad (2)$$

Очевидно, что $t_k + t_a = 1.$ (3)

Если разделить пространство между электродами на три части: катодное пространство, среднее и анодное, то при электролизе в каждом из них будут протекать различные процессы. На аноде, имеющем положительный знак, будут разряжаться анионы, превращаясь в процессе окисления в нейтральные частицы. Поэтому в анодном пространстве концентрация анионов будет ниже, чем в среднем. На отрицательном катоде протекает процесс восстановления положительно заряженных катионов, и концентрация их в катодном пространстве понижается. В результате концентрации электролита в анодном и катодном пространстве изменяются. В первом приближении отношение убыли концентраций катионов и анионов в соответствующих пространствах равно отношению абсолютных скоростей анионов и катионов:

$$\frac{\Delta c_k}{\Delta c_a} = \frac{v_a}{v_k} . \quad (4)$$

Экспериментальное определение чисел переноса ионов основано на определении прошедшего через раствор количества электричества и измерения остаточной концентрации электролита в катодном и анодном пространстве.

Электролиз проводится с применением нерастворимых в электролите электродов, например, платиновых. Возьмем частный случай, когда в растворе находится один электролит и ионы, которые переносят электричество, восстанавливаются на катоде (катионы) и окисляются на аноде (анионы).

До электролиза концентрация электролита в этих пространствах была одинакова. В результате прохождения через электролит определенного количества электричества происходит изменение концентрации электролита в катодном и анодном пространствах. По закону Фарадея, прохождение через электролит электрического заряда $Q = I \cdot \tau$ вызывает разложение n молей эквивалента электролита: $n = m / \mathcal{E} = I \cdot \tau / F$, где m – масса вещества, подвергшегося химическому превращению; \mathcal{E} – эквивалентная масса вещества; I – сила тока, А; τ – продолжительность электролиза, с; F – число Фарадея.

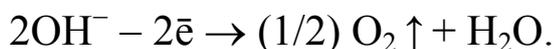
Так как количество эквивалентов катионов и анионов равно количеству эквивалентов электролита, то можно записать, что убыль электролита в катодном пространстве равна: $\Delta n_k = n \cdot t_a$, а в анодном пространстве $\Delta n_a = n \cdot t_k$. Следовательно:

$$t_a = \Delta n_k / n; \quad t_k = \Delta n_a / n . \quad (5)$$

Таким образом, число переноса аниона равно отношению убыли электролита у катода к количеству разложенного электролита. Для катиона – соответственно.

Для нахождения изменений количества электролита в приэлектродных пространствах необходимо учитывать характер протекающих на электродах процессов, природу электролита и материал электродов.

В частности, при электролизе серной кислоты с применением платиновых электродов электрический ток обеспечивается переносом катионов водорода H^+ и сульфат-анионов SO_4^{2-} . Ионы SO_4^{2-} из катодного пространства перемещаются к аноду, однако окисляются на аноде не они, а ионы гидроксидов OH^- с выделением кислорода, ибо стандартный потенциал в случае окисления OH^- выше, чем в случае SO_4^{2-} :



Таким образом, анодное пространство обедняется ионами OH^- , и здесь начинают преобладать ионы H^+ , определяя тем самым повышение кислотности среды. С другой стороны, ионы H^+ перемещаются к катоду и восстанавливаются на нем с выделением водорода:



обеспечивая понижение концентрации H^+ и, соответственно, кислотности раствора.

При этом:
$$\Delta n_a = \Delta n_k. \quad (6)$$

Таким образом, при электролизе серной кислоты с платиновыми электродами фактически происходит разложение воды на водород и кислород.

Число переноса аниона находят по отношению изменения концентрации катионов (водорода) у катода или у анода к общему количеству разложенного электролита n :

$$t_{SO_4^{2-}} = \Delta n_{H^+} / n. \quad (7)$$

Изменения концентрации ионов водорода в анодном или катодном пространствах электролизера могут быть найдены по измерениям количества раствора щелочи (источник ионов OH^-), необходимого для нейтрализации определенного количества кислоты (ионов H^+) – это так называемый метод титрования кислоты щелочью.

Экспериментальная часть

Цель работы – определение чисел переноса ионов H^+ и SO_4^{2-} в водном растворе серной кислоты по измерениям изменений концентрации ионов H^+ в анодном и катодном пространствах.

Для определения чисел переноса используют электролизер определенной формы, разделенный на три пространства (рис.1,а), который включается последовательно с медным кулонометром (рис. 1,б), устройством, служащим для измерения общего количества перенесенного ионами электричества.

При последовательном включении через оба устройства проходит одно и то же количество электричества, и следовательно, в них происходит разложение одного и того же количества эквивалентов электролита.

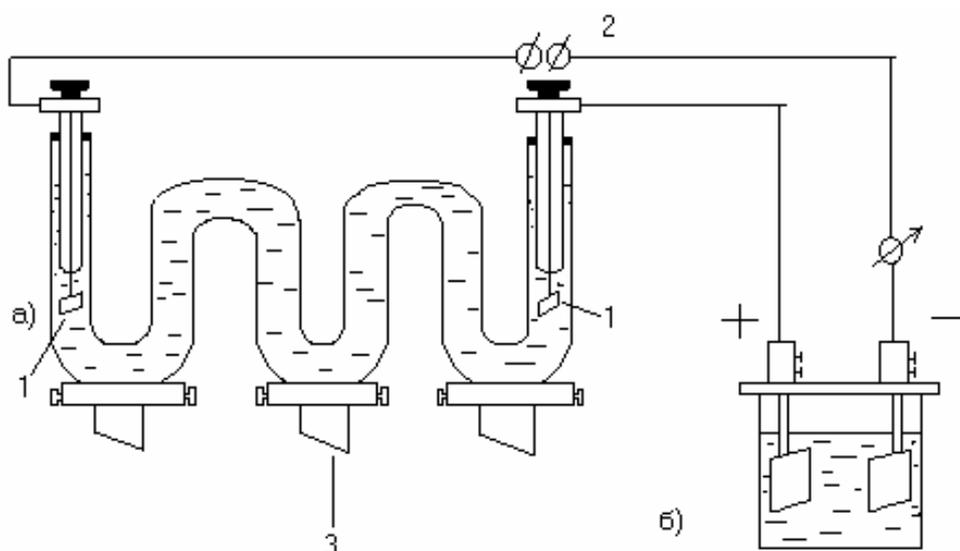
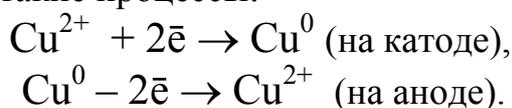


Рис. 1. Схема установки для определения чисел переноса ионов.

Медный кулонометр состоит из двух медных электродов – пластинок, погруженных в раствор медного купороса CuSO_4 . На границе электрод–электролит здесь протекают такие процессы:



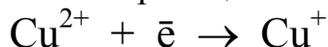
На катоде медь осаждается в виде металлической пленки, а на аноде растворяется, переходя в виде ионов в раствор. Общее количество эквивалентов разложенного электролита n определяется по привесу катода за счет выделившейся на нем меди:

$$n = m_{\text{Cu}} / \mathcal{E}_{\text{Cu}} \text{ (моль),} \quad (8)$$

где m_{Cu} – масса выделившейся меди, г;

$\mathcal{E}_{\text{Cu}} = 31,77$ г/моль – ее эквивалентная масса.

На точность показаний кулонометра влияет частичное растворение медных электродов в кислом растворе, особенно в присутствии кислорода воздуха, и образование закиси меди за счет реакции на катоде:



в нейтральном растворе при малых плотностях тока.

Для повышения точности показаний кулонометра, в качестве электролита в нем используется раствор следующего состава: 150 г/л раствора медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 50 г/л раствора H_2SO_4 и 50 г/л этанола $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. При этом плотность тока на катоде (сила тока, отнесенная к единице поверхности катода) должна находиться в пределах от 2 до 20 mA/cm^2 . В противном случае на электроде осаждается черный рыхлый порошок меди.

Порядок выполнения работы:

1. Перед началом работы катод кулонометра необходимо очистить наждачной бумагой, промыть дистиллированной водой, затем ацетоном, подождать, пока он высохнет на воздухе, и взвесить на аналитических весах с точностью до миллиграмма.

2. Заполнить кулонометр раствором электролита H_2SO_4 так, чтобы при погружении в него медных электродов они были полностью покрыты жидкостью, затем кулонометр накрыть крышкой с вмонтированными в нее электродами.

3. Платиновые электроды (1) электролизера промыть, вставить их в электролизер, заполненный 0,2 н. раствором серной кислоты.

4. В соответствии с рис. 9 собрать цепь.

5. Пропускать через электролизер ток силой 20 мА в течение 1,5 часов.

6. По окончании времени электролиза взвесить, предварительно промыв и высушив его, катод кулонометра.

7. Слить электролит из среднего пространства (через кран 3) в чистый мерный цилиндр. Измерить объем жидкости с точностью до 0,5 мл, то же проделать с электролитом из катодного и анодного пространства.

8. Содержимое каждой колбы перемешать, затем отобрать из них мерной пипеткой 2 – 3 пробы по 10 мл. Перенести пробы в колбы Эйленмейера, добавить в них по 10 мл дистиллированной воды и титровать 0,2 н. раствором NaOH в присутствии индикатора – фенолфталеина. Момент нейтрализации титрования фиксируется по появлению устойчивой светло-розовой окраски раствора.

9. По результатам титрования нескольких проб кислоты в каждом пространстве найти среднеарифметический расход KOH (или NaOH), который затем будет использован для расчета чисел переноса ионов.

Обработка результатов

1. При электролизе раствора серной кислоты H_2SO_4 число переноса анионов SO_4^{2-} равно отношению изменения концентрации ионов водорода у анода или у катода к общему количеству разложенного электролита n :

$$t_{SO_4^{2-}} = \Delta n_H^+ / n. \quad (9)$$

2. Убыль кислоты в катодите Δn_H^+ рассчитывается по формуле:

$$\Delta n_H^+ = [(V_{cp} - V_{кат}) \cdot v_{кат} \cdot C_{щел} \cdot 10^{-3}] / 10 \text{ (моль)}. \quad (10)$$

3. Прибыль кислоты в анолите равна:

$$\Delta n_H^+ = [(V_{ан} - V_{cp}) \cdot v_{ан} \cdot C_{щел} \cdot 10^{-3}] / 10 \text{ (моль)}, \quad (11)$$

где V_{cp} – средний объем щелочи, израсходованной на титрование среднего пространства;

$V_{кат}$ и $V_{ан}$ – средние объемы щелочи, израсходованной на титрование, соответственно, катодного и анодного пространства (католита и анолита), мл;

$V_{\text{кат}}$, $V_{\text{ан}}$ – объемы католита и анолита, мл;

$C_{\text{шел}}$ – концентрация раствора щелочи, моль/л;

10 – объемы проб католита и анолита, взятых для титрования, мл;

10^{-3} – коэффициент для перевода мл в л.

Итак, расчет числа переноса катиона производится по католилу и анолилу, затем рассчитывается их среднее арифметическое значение t_{H^+} .

4. Число переноса аниона SO_4^{2-} рассчитывается по формуле:

$$t_{\text{SO}_4^{2-}} = 1 - t_{\text{H}^+}. \quad (12)$$

Общее количество разложенного электролита n находится в соответствии с формулой (8).

Прибавка массы катода равна массе осажденной меди: $m_{\text{Cu}} = m_2 - m_1$, где m_1 и m_2 – массы электрода до и после электролиза, г.

Результаты эксперимента рекомендуется свести в табл.1.

Таблица 1

Объем раствора КОН, израсходованного на титрование, мл	Номер пробы			Средние объемы
	1	2	3	
Среднего слоя				$V_{\text{ср}} =$
Католита				$V_{\text{кат}} =$
Анолита				$V_{\text{ан}} =$
Убыль катионов H^+ в католите Δn_{H^+} , моль				
Прибыль катионов H^+ в анолите Δn_{H^+} , моль				
Количество эквивалентов разложенного электролита, n , моль				
Число переноса аниона H^+ : По католилу – По анолилу –				
Среднее значение числа переноса t_{H^+}				
Число переноса $t_{\text{SO}_4^{2-}}$				

Литература

1. Киреев В.А. Курс физической химии, М, Химия, 1975 г.
2. Практикум по физической химии./ Под ред. Н. К. Воробьева – М.: Химия, 1975 г.
3. Электронный учебник по курсу химии, глава 9. "Электрохимические системы", раздел 9.3. Центр дистанционного обучения СПб ГУИТМО, 2006 г., www.de.ifmo.ru.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Важнейшие физико-химические постоянные

Атомная единица массы	1 а.е.м. = $1,66 \cdot 10^{-27}$ кг $6,023 \cdot 10^{26}$ а.е.м. = 1 кг
Заряд электрона	$1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл
Масса электрона	$9,11 \cdot 10^{-31}$ кг
Масса протона	$1,673 \cdot 10^{-27}$ кг
Универсальная газовая постоянная	8,31 Дж/(моль · К)
Молярный объем идеального газа	22,4 л/моль
Постоянная Больцмана	$1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К
Постоянная Планка	$6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж · с
Постоянная Фарадея	96 484 Кл/моль
Скорость света	$2,998 \cdot 10^8$ м/с
Число Авогадро	$6,023 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Радиус первой боровской орбиты	$5,29 \cdot 10^{-11}$ м
Постоянная Ридберга (по волновому числу)	$1,097 \cdot 10^7$ м ⁻¹
Постоянная Ридберга (по энергии)	$1,313 \cdot 10^6$ Дж/моль = $= 2,18 \cdot 10^{-18}$ Дж = 13,62 эВ

Некоторые важные соотношения

$$0 \text{ } ^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}; \quad 25 \text{ } ^\circ\text{C} = 298,15 \text{ K}$$

$$RT \text{ (при } 298,15 \text{ K)} = 2,48 \text{ кДж/моль}$$

$$1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 96,486 \text{ кДж/моль} = 8065,5 \text{ см}^{-1}$$

$$1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$$

$$1 \text{ Дебай} = 3,335 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$$

$$1000 \text{ см}^{-1} = 1,986 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} = 11,96 \text{ кДж/моль} = 0,124 \text{ эВ}$$

$$1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па} = 760 \text{ мм. рт. ст.}$$

$$1 \text{ мм. рт. ст.} = 133,3 \text{ Па}$$

$$1 \text{ Дж} = 10^7 \text{ эрг}$$

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м} = 0,1 \text{ нм}$$

**Стандартные энтальпии образования $\Delta H^{\circ}_{298,f}$ (кДж/моль)
и энтропии S°_{298} (кДж/моль·К) некоторых веществ**

Вещество	$\Delta H^{\circ}_{298,f}$	S°_{298}	Вещество	$\Delta H^{\circ}_{298,f}$	S°_{298}
Na ₂ O (т)	- 416,0	72,8	Zn(OH) ₂ (т)	- 642,5	96,6
K ₂ O(т)	- 363,2		HNO ₃ (г)	- 133,9	266,3
^{CuO(г)}	-162,0	43,5	^{HNO₃(ж)}	- 173,3	155,7
Cu ₂ O(т)	-173,2	100,9	NaNO ₂ (т)	- 359,6	
^{MgO(г)}	- 601,7	26,8	NaNO ₃ (т)	- 466,9	116,4
CaO(т)	- 635,5	39,7	KNO ₂ (т)	- 370,5	
SrO(т)	- 592,2	54,4	KNO ₃ (т)	- 492,9	133,0
BaO(т)	- 553,6	70,3	H ₂ SO ₄ (ж)	- 811,7	
Al ₂ O ₃ (т)	-1635	51,0	Na ₂ SO ₃ (т)	- 1090,9	146,1
CO ₂ (г)	- 393,5	213,6	Na ₂ SO ₄ (т)	- 1385,1	149,6
CO(г)	- 110,5	197,4	K ₂ SO ₃ (т)	- 1117,2	
SiO ₂ (т)	- 905,4	43,2	K ₂ SO ₄ (т)	- 1434,4	
ZnO(т)	- 348,1	43,9	BaSO ₄ (т)	- 1465,9	132,3
NO(г)	90,4	210,4	CaSO ₄ (т)	- 1424,4	108,4
NO ₂ (г)	33,9	240,4	NaF(т)	- 569,3	58,6
^{N₂O₄(г)}	9,7	304,4	KF(т)	- 562,8	66,6
SO ₂ (г)	- 296,5	248,1	NaCl(т)	- 411,2	72,4
SO ₃ (г)	- 395,2	256,2	KCl(т)	- 436,1	82,7
H ₂ O(г)	- 241,8	188,7	HF(г)	- 268,7	173,5
H ₂ O (ж)	- 285,8	69,9	HCl (г)	- 92,3	186,7
H ₂ O (т)	- 291,8		HBr(г)	- 36,2	198,4
Cl ₂ O(г)	75,7		HI(г)	25,9	206,3

$\text{ClO}_2(\text{r})$	104,6		$\text{H}_2\text{S}(\text{r})$	- 20,1	205,6
$\text{Cl}_2\text{O}_7(\text{r})$	271,9		$\text{NH}_3(\text{r})$	- 46,2	192,5
$\text{Cl}_2\text{O}_7(\text{ж})$	320,9		$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{r})$	- 315,5	94,5
$\text{FeO}(\text{r})$	- 263,8	60,8	$\text{CH}_4(\text{r})$	- 74,9	186,2
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{r})$	- 821,4	87,5	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{r})$	226,9	200,9
$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{r})$	- 1117,7		$\text{C}_2\text{H}_4(\text{r})$	52,3	219,6
$\text{NaOH}(\text{r})$	- 426,9		$\text{H}(\text{r})$	218,0	114,6
$\text{KOH}(\text{r})$	- 426,0		$\text{H}_2(\text{r})$	0,0	130,6
$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{r})$	- 568,5		$\text{O}(\text{r})$	247,6	38,5
$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{r})$	- 824,6		$\text{O}_2(\text{r})$	0,0	205,0

Приложение 3

Стандартные электродные потенциалы металлов, E_0 , В					
Восст.	Окисл.	E_0	Восст.	Окисл.	E_0
Li	Li^+	- 3.04	Ta	Ta^{++}	- 1.00
K	K^+	- 2.92	V	V^{++}	- 0.88
Rb	Rb^+	- 2.92	Zn	Zn^{++}	- 0.76
Cs	Cs^+	-2.92	Cr	Cr^{+++}	- 0.74
Ba	Ba^{++}	- 2.90	Ga	Ga^{+++}	- 0.52
Sr	Sr^{++}	- 2.89	Fe	Fe^{++}	- 0.44
Ca	Ca^{++}	- 2.87	Cd	Cd^{++}	- 0.40
Na	Na^+	- 2.71	In	In^{+++}	- 0.34
La	La^{+++}	- 2.52	Co	Co^{++}	- 0.28
Ce	Ce^{+++}	- 2.48	Ni	Ni^{++}	- 0.25
Nd	Nd^{++}	- 2.44	Mo	Mo^{+++}	- 0.20
Sm	Sm^{+++}	- 2.41	Sn	Sn^{++}	- 0.14
Gd	Gd^{+++}	- 2.40	Pb	Pb^{++}	- 0.13

Y	Y ⁺⁺⁺	- 2.37	H ₂	2H ⁺	0.00
Mg	Mg ⁺⁺	- 2.34	Sb	Sb ⁺⁺⁺	+ 0.20
Lu	Lu ⁺⁺⁺	- 2.31	Bi	Bi ⁺⁺⁺	+ 0.23
Sc	Sc ⁺⁺⁺	- 2.08	Ge	Ge ⁺⁺	+ 0.25
Be	Be ⁺⁺	- 1.85	Cu	Cu ⁺⁺	+ 0.34
Hf	Hf ⁺⁺⁺⁺	- 1.70	2Hg	(2Hg) ⁺⁺	+ 0.79
Al	Al ⁺⁺⁺	- 1.70	Ag	Ag ⁺	+ 0.80
Ti	Ti ⁺⁺	- 1.63	Hg	Hg ⁺⁺	+ 0.86
Zr	Zr ⁺⁺	- 1.53	Pt	Pt ⁺⁺	+ 1.20
Nb	Nb ⁺⁺	-1.10	Au	Au ⁺⁺⁺	+ 1.50
Mn	Mn ⁺⁺	- 1.05			

Приложение 4

Стандартные электродные потенциалы неметаллов

Окисл. форма	Восстан. форма	Реакция	E°, В
Se	H ₂ Se	H ₂ Se → Se + 2H ⁺ + 2 ē	- 0,40
CrO ₄ ⁻²	Cr(OH) ₃	Cr(OH) ₃ + 5OH ⁻ → CrO ₄ ⁻² + 4 H ₂ O + 3ē	- 0,13
H ⁺	H ₂ (г)	H ₂ → 2H ⁺ + 2ē	0,0
SO ₄ ⁻²	SO ₃ ⁻²	H ₂ SO ₃ → SO ₄ ⁻² + 2 ē + 4H ⁺	+ 0,22
AgCl	Ag	Ag + Cl ⁻ → AgCl + ē	+0,222
O ₂	OH ⁻	4 OH ⁻ → O ₂ + 2 H ₂ O + 4 ē	+ 0,40
MnO ₄ ⁻	MnO ₄ ⁻²	MnO ₄ ⁻² → MnO ₄ ⁻ + ē	+ 0,56
MnO ₄ ⁻	MnO ₂ (т)	MnO ₂ + 4OH ⁻ → MnO ₄ ⁻ + 3 ē + 2 H ₂ O	+ 0,57
ClO ₃ ⁻	Cl ⁻	Cl ⁻ + 6OH ⁻ → ClO ₃ ⁻ + 6 ē + 3 H ₂ O	+ 0,62
I ₂	2I ⁻	2I ⁻ → I ₂	+ 0,62
O ₂	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ → O ₂ + 2 ē + 2H ⁺	+ 0,68
NO ₃ ⁻	NO ₂	NO ₂ + H ₂ O → NO ₃ ⁻ + ē + 2 H ⁺	+ 0,81
NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	NH ₄ ⁺ + 3 H ₂ O → NO ₃ ⁻ + 8 ē + 10 H ⁺	+0,87

NO_3^-	NO	$\text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + 3 \bar{e} + 4 \text{H}^+$	+ 0,96
NO_2^-	NO	$\text{NO}_2^- + \bar{e} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,99
Br_2	2Br^-	$2\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2 \bar{e}$	+ 1,07
IO_3^-	I_2	$\text{I}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10 \bar{e}$	+ 1,19
O_2	H_2O	$2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4 \bar{e}$	+ 1,23
$\text{MnO}_2(\text{T})$	Mn^{+2}	$\text{Mn}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + 2 \bar{e} + 4\text{H}^+$	+ 1,28
HBrO	Br^-	$\text{Br}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HBrO} + \text{H}^+ + 2 \bar{e}$	+ 1,34
Cl_2	2Cl^-	$2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \bar{e}$	+ 1,36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$	2Cr^{+3}	$2 \text{Cr}^{+3} + 7 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} + 6 \bar{e} + 14 \text{H}^+$	+ 1,36
ClO_4^-	Cl^-	$\text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ClO}_4^- + 8 \bar{e} + 8\text{H}^+$	+ 1,38
2ClO_4^-	Cl_2	$2 \text{ClO}_4^- + 14 \bar{e} + 16\text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$	+ 1,39
ClO_3^-	Cl^-	$\text{Cl}^- + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ClO}_3^- + 6 \bar{e} + 6\text{H}^+$	+ 1,45
2ClO_3^-	Cl_2	$2 \text{ClO}_3^- + 10 \bar{e} + 12\text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	+ 1,47
HClO	Cl^-	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2 \bar{e} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+ 1,49
MnO_4^-	Mn^{+2}	$\text{Mn}^{+2} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_4^- + 5 \bar{e} + 8\text{H}^+$	+ 1,52
PbO_2	PbSO_4	$\text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_2^{-2}$	+ 1,69
H_2O_2	H_2O	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \bar{e} + 2\text{H}^+$	+ 1,77
$\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$	SO_4^{-2}	$\text{SO}_4^{-2} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{-2} + 2 \bar{e}$	+ 2,01
F_2	2F^-	$2\text{F}^- \rightarrow \text{F}_2 + 2 \bar{e}$	+ 2,85

В 2007 году СПбГУ ИТМО стал победителем конкурса инновационных образовательных программ вузов России на 2007–2008 годы. Реализация инновационной образовательной программы «Инновационная система подготовки специалистов нового поколения в области информационных и оптических технологий» позволит выйти на качественно новый уровень подготовки выпускников и удовлетворить возрастающий спрос на специалистов в информационной, оптической и других высокотехнологичных отраслях экономики.

КАФЕДРА ФИЗИКИ И ТЕХНИКИ ОПТИЧЕСКОЙ СВЯЗИ (КАФЕДРА ХИМИИ)

Кафедра химии входила в состав первых 14 кафедр ЛИТМО, сформированных в 1930 году. В 30–60 годах кафедра работала в рамках факультета точной механики, возглавлял тогда кафедру известный русский ученый-химик профессор С.А. Щукарев.

С момента второго рождения инженерно-физического факультета в 1976 г. кафедра вошла в его состав. В 1974–76 годы на кафедру были приглашены И.К. Мешковский, О.С. Попков и Ю.П. Тарлаков из ЛТИ им. Ленсовета, А.Ф. Новиков из ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, затем В.И. Земский, а позднее В.Ф. Пашин – из ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Заведующим кафедрой был избран И.К. Мешковский. В те годы на кафедре была предложена и реализована новая учебная программа по курсу “Химия”, которая базировалась на новейших достижениях науки и методики преподавания. На кафедре стали развиваться, в основном, три научно-технологических направления: создание новых композиционных оптических материалов; разработка химических сенсоров; технология оптического волокна.

В 1982 г. кафедра первой в стране стала осуществлять подготовку специалистов по волоконной оптике и была переименована в кафедру “Физической химии, волоконной и интегральной оптики”. В настоящее время, наряду с общеобразовательной химической подготовкой студентов всех специальностей университета, кафедра, получившая наименование “Физика и техника оптической связи”, готовит специалистов в области систем и элементов оптической связи, технологии оптического волокна, волоконных световодов и жгутов, фотонных сенсоров.

Благодаря работам заведующего кафедрой, академика Российской Академии инженерных наук профессора И.К. Мешковского, профессоров В.И. Земского и А.Ф. Новикова возникла научная школа в области фотоники дисперсных и нелинейных сред. Созданы новые наноконпозиционные оптические материалы на основе пористого силикатного стекла с внедренными в поры молекулами органических и неорганических веществ, на основе которых впервые были созданы активные элементы твердотельных перестраиваемых лазеров на красителях, а также разработано множество волоконно-оптических и фотонных химических сенсоров. Доцентом Г.Б. Дейнекой выполнены работы высокого уровня по компьютерному моделированию физических и химических процессов. Кафедра осуществляет научные разработки совместно со многими зарубежными фирмами и университетами.

В настоящее время на кафедре под руководством профессора М.В. Успенской активно развивается научно-техническое направление в области физики и химии сорбирующих полимерных материалов и наноконпозитов. В частности, на основе акриловых супервлагоабсорбентов разработан ряд новых материалов многофункционального назначения: сенсоры, жидкие линзы, раневые повязки, искусственные почвы для сельского хозяйства, огнестойкие конструкционные элементы и др.

В связи с переходом отечественных предприятий на международные стандарты продукции, повышением требований к охране окружающей среды и внедрением сложных аналитических автоматизированных систем контроля качества и мониторинга, с 2008 года в рамках направления «Техническая физика» кафедра проводит подготовку магистров и бакалавров по новой специальности «Приборы и процессы нефтепереработки и ТЭК».

За годы своего существования кафедра подготовила около 200 инженеров, многие из них стали специалистами высокого класса и руководителями научных и производственных предприятий и подразделений.

Александр Федорович Новиков,
Майя Валерьевна Успенская.

Методические указания к лабораторному практикуму по курсу химии.
Учебное пособие.

В авторской редакции

Компьютерная верстка

М.В. Успенская

Дизайн

М.В. Успенская

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Лицензия ИД № 00408 от 05.11.99

Подписано к печати

Отпечатано на ризографе заказ № тираж 1000

Редакционно-издательский отдел
Санкт-Петербургского государственного
университета информационных технологий,
механики и оптики
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49



Александр Федорович Новиков,
Майя Валерьевна Успенская.

Методические указания к лабораторному практикуму по курсу химии.

Часть I. – Учебное пособие.

В авторской редакции

Компьютерная верстка

М.В. Успенская

Дизайн

М.В. Успенская

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Лицензия ИД № 00408 от 05.11.99

Подписано к печати

Отпечатано на ризографе заказ № тираж 1000 экз.