

для
высшей
школы

Практикум по физической химии



541.1
П 691

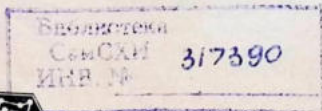


Практикум по физической химии

Под редакцией В. В. БУДАНОВА
и Н. К. ВОРОБЬЕВА

ИЗДАНИЕ ПЯТОЕ, ИСПРАВЛЕННОЕ

*Допущено Министерством
высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов химико-технологических
специальностей высших
учебных заведений*



МОСКВА
•ХИМИЯ•
1986

Авторы: А. Н. Александрова, В. В. Буданов, В. Н. Васильева,
Н. К. Воробьев, В. П. Гостикин, В. Л. Киселева,
К. С. Краснов, Л. В. Курицын, С. Н. Побединский,
Л. К. Филиппенко.

Рецензент: Проф., докт. хим. наук Л. В. Пучков.

УДК 541.1(076.5)

Практикум по физической химии/Под ред. В. В. Буданова, Н. К. Воробьева. — 5-е изд., испр. — М.: Химия, 1986. — 352 с., ил.

Пятое издание (4-е изд. вышло в 1975 г.) дополнено новыми лабораторными работами, основанными на применении таких физико-химических методов, как хроматография, электронография, масс-спектрометрия, спектрофотометрия растворов. Каждой работе предпослано теоретическое введение. Большое внимание уделено учебно-исследовательским работам (УИРС).

Предназначено для студентов химико-технологических и технологических специальностей вузов (технология неорганических веществ, электрохимических производств, лаков и красок, органических красителей и полупроводников, пластмасс, химических волокон, силикатов, полупроводниковых материалов). Может быть полезна для преподавателей вузов и начинающих исследователей, работающих в различных областях теоретической и прикладной химии.

Табл. 16. Ил. 143. Библиогр. список: 24 назв.

П 1805000000—073
050(01)—86 73—86

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие к пятому изданию	8
Глава 1. Определение точности физико-химических измерений	10
Происхождение и классификация погрешностей измерений	10
Определение систематических погрешностей	12
Определение случайных погрешностей	16
Глава 2. Применение графических и аналитических методов в физической химии	22
Правила составления таблиц и построения графиков	22
Расчеты, проводимые с помощью графиков	24
Глава 3. Строение молекул, электрические и оптические свойства . .	30
<i>Теоретическая часть</i>	30
Электрический дипольный момент и поляризуемость	31
Молярная поляризация	32
Рефракция	33
Расчет дипольных моментов из экспериментальных данных	36
<i>Экспериментальная часть</i>	38
Рефрактометрия	38
Работа 1. Аддитивность рефракции	45
Работа 2. Рефракция смеси двух жидкостей	46
Работа 3. Анализ бинарной смеси	47
Работа 4. Определение рефракции растворенного вещества	47
Работа 5. Определение концентрации раствора по показателю преломления	48
Дипольный момент и поляризуемость молекул	48
Работа 6. Определение дипольного момента по измерению поляризации раствора	51
Работа 7. Определение дипольного момента по измерению констант чистых жидкостей	53
Работа 8. Определение атомной поляризуемости неполярной молекулы	53
Глава 4. Строение молекул. Молекулярные спектры	54
<i>Теоретическая часть</i>	54
Происхождение спектров	55
Инфракрасные колебательные спектры двухатомных молекул	57
Инфракрасные колебательные спектры многоатомных молекул	59
Колебательные спектры комбинационного рассеяния	60
Электронные спектры двухатомных молекул газов	63
Спектры поглощения жидкостей и растворов	66
<i>Экспериментальная часть</i>	72
Спектры комбинационного рассеяния	72
Работа 1. Изучение спектра комбинационного рассеяния органического соединения	79
Работа 2. Качественный анализ смеси ароматических углеводов	81
Работа 3. Определение характеристических частот в спектрах комбинационного рассеяния органических соединений	83
Работа 4. Применение спектров комбинационного рассеяния для оценки значения константы диссоциации азотной кислоты	84

Электронные спектры поглощения газов	
Работа 5. Определение энергии диссоциации молекул брома и иода	
Спектры поглощения жидкостей и растворов	
Работа 6. Спектр поглощения окрашенного вещества	
Работа 7. Проверка закона Бугера — Беера	
Работа 8. Влияние межмолекулярного взаимодействия на электронные спектры	
Работа 9. Прочность химической связи и электронные спектры поглощения	
Работа 10. Исследование сольватации ионов меди Cu^{2+} в водных растворах с помощью спектров поглощения	
Работа 11. Спектрофотометрическое определение константы диссоциации одноцветного индикатора	

Глава 5. Термохимия

Теоретическая часть

Экспериментальная часть

Работа 1. Определение теплоты растворения соли	
Работа 2. Определение теплоты гидратообразования соли	
Работа 3. Определение теплоты нейтрализации	
Работа 4. Определение тепловых эффектов гетерогенно-каталитических реакций гидрирования в жидкой фазе	
Работа 5. Определение теплот сгорания органических веществ	

Глава 6. Равновесие реакции в газовой фазе

Теоретическая часть

Понятие о химическом равновесии

Уравнение изотермы химической реакции

Зависимость константы равновесия от температуры

Экспериментальная часть

Работа 1. Изучение равновесия реакции $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	
Работа 2. Изучение равновесия реакций дегидрирования спиртов в газовой фазе: $\text{R}_1\text{—CHON—R}_2 = \text{R}_1\text{—CO—R}_2 + \text{H}_2$	

Глава 7. Давление насыщенных паров

Теоретическая часть

Однокомпонентные системы

Двухкомпонентные системы

Определение активности растворителя

Определение активности растворенного вещества в растворе неэлектролита

Определение активности электролита в растворе

Экспериментальная часть

Работа 1. Определение давления насыщенного пара легколетучей жидкости

Работа 2. Определение активностей растворителя и растворенного вещества в растворе неэлектролита

Работа 3. Определение коэффициента активности и активности электролита

Глава 8. Гетерогенные равновесия

Основные понятия

Равновесия пар — жидкий раствор в бинарных системах с неограниченной взаимной растворимостью жидкостей

Теоретическая часть

Идеальные растворы

Неидеальные растворы

Диаграммы состояния p — состав, T — состав	159
Определение состава равновесных фаз и их количественного соотношения по диаграммам состояния	160
Экспериментальная часть	162
Работа 1. Исследование равновесия пар — жидкий раствор в бинарных системах с неограниченной взаимной растворимостью жидкостей	162
Равновесия жидкость — жидкость в системах с ограниченной растворимостью жидкостей	164
Двухкомпонентные системы	164
Теоретическая часть	164
Экспериментальная часть	165
Работа 2. Исследование равновесия жидкость — жидкость в двухкомпонентной системе с ограниченной растворимостью жидкостей	165
Трехкомпонентные системы	167
Теоретическая часть	167
Экспериментальная часть	168
Работа 3. Исследование равновесия жидкость — жидкость в трехкомпонентной системе с одной областью расслоения	168
Равновесия кристаллы — жидкий раствор в бинарных системах	170
Теоретическая часть	170
Системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и взаимной нерастворимостью в твердом состояниях (неизоморфные смеси)	170
Системы без образования химических соединений	170
Системы с образованием устойчивых химических соединений	172
Системы с образованием неустойчивых химических соединений	173
Системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и ограниченной взаимной растворимостью в твердом состояниях	175
Системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях (изоморфные смеси)	176
Экспериментальная часть	177
Работа 4. Исследование равновесия кристаллы — жидкий раствор в бинарных системах органических веществ	177
Работа 5. Исследование равновесия кристаллы — жидкий раствор в бинарных системах металлов или неорганических веществ	180
Глава 9. Кинетика гомогенных химических реакций	182
Теоретическая часть	182
Скорость реакции	182
Кинетическая классификация реакций	183
Определение порядка реакции	185
Метод квазистационарных концентраций	187
Влияние температуры на константу скорости реакции	189
Гомогенные каталитические реакции в растворах	190
Влияние ионной силы на скорость реакции	191
Измерение скорости реакции	191
Экспериментальная часть	192
Работа 1. Определение порядка реакции окисления иодид-ионов ионами трехвалентного железа	192
Работа 2. Изучение скорости омыления сложных эфиров в присутствии ионов водорода	196
Работа 3. Изучение скорости реакции иодирования ацетона	198
Работа 4. Изучение скорости разложения мурексида в кислой среде	199
Работа 5. Изучение скорости реакции малахитового зеленого с ионами гидроксида в присутствии солей	201
Работа 6. Изучение влияния состава водноорганического растворителя на кинетику гидролиза монозамещенного бензолсульфохлорида	203
Работа 7. Полярнографическое исследование кинетики восстановления	

ния комплексоната железа (III) гидроксиметилсульфинатом натрия (ронгалитом)	206
Работа 8. Колориметрическое исследование кинетики и механизма восстановления нитроазокрасителя (НАК) гидроксиметилсульфинатом натрия в щелочной среде	210
Глава 10. Кинетика гетерогенных и гетерогенно-каталитических реакций	214
<i>Теоретическая часть</i>	214
Стадии гетерогенно-каталитических реакций	221
Энергия активации гетерогенно-каталитических реакций	222
<i>Экспериментальная часть</i>	222
Кинетика жидкофазных гетерогенно-каталитических реакций	223
Работа 1. Изучение кинетики восстановления нитросоединений водородом в жидкой фазе на никеле Ренея	228
Работа 2. Изучение кинетики гетерогенно-каталитического разложения пероксида водорода в жидкой фазе	232
Кинетика газофазных гетерогенно-каталитических реакций	232
Работа 3. Изучение кинетики реакции дегидрирования изопропилового спирта	235
Глава 11. Электропроводность электролитов	235
<i>Теоретическая часть</i>	235
Удельная электропроводность	238
Эквивалентная электропроводность	240
<i>Экспериментальная часть</i>	240
Измерение электропроводности растворов электролитов	241
Измерение сопротивления растворов электролитов с помощью реохордного моста переменного тока Р-5066	246
Работа 1. Измерение сопротивления растворов электролитов различной концентрации и определение константы электролитической диссоциации или коэффициента электропроводности	247
Работа 2. Определение температурного коэффициента электропроводности раствора электролита	248
Работа 3. Кондуктометрическое титрование	252
Глава 12. Числа переноса ионов	252
<i>Теоретическая часть</i>	252
Понятие о числах переноса	254
Расчет чисел переноса на основании экспериментальных данных	255
<i>Экспериментальная часть</i>	259
Работа 1. Определение чисел переноса ионов H^+ и SO_4^{2-} в растворе серной кислоты	261
Работа 2. Определение чисел переноса ионов K^+ и Cl^- в растворе хлорида калия	262
Глава 13. Электродвижущие силы	262
<i>Теоретическая часть</i>	262
Гальванический элемент	266
Типы электродов. Равновесный электродный потенциал	274
<i>Экспериментальная часть</i>	274
Компенсационный метод измерения э. д. с. гальванического элемента	277
Измерение э. д. с. гальванического элемента с помощью потенциометра постоянного тока	279
Работа 1. Измерение э. д. с. элемента Якоби — Даниэля	279
Работа 2. Определение потенциала отдельного электрода	280
Работа 3. Определение произведения растворимости труднорастворимой соли серебра Ag_2B	

Работа 4. Измерение температурного коэффициента э. д. с. гальванического элемента и расчет термодинамических величин . . .	281
Работа 5. Термодинамика топливного элемента	284
Работа 6. Определение стандартного окислительно-восстановительного потенциала	290
Работа 7. Определение водородного показателя	292
Работа 8. Определение коэффициента активности измерением электродвижущих сил гальванических элементов	301
Работа 9. Потенциометрическое титрование	303
Глава 14. Кинетика электродных процессов	309
<i>Теоретическая часть</i>	<i>309</i>
Скорость электрохимической реакции. Электродная поляризация . .	309
Электрохимическое перенапряжение	310
Диффузионное перенапряжение	312
Электролитическое осаждение металлов	315
Анодное растворение и пассивность металлов	316
Температурно-кинетический метод определения природы электродной поляризации	318
<i>Экспериментальная часть</i>	<i>320</i>
Методика измерения потенциалов поляризованных электродов . . .	320
Принцип действия и устройство потенциостата П-5848	324
Работа 1. Перенапряжение при электролитическом выделении водорода	327
Работа 2. Перенапряжение при катодном выделении и анодной ионизации меди в растворах простых солей	329
Работа 3. Перенапряжение при электролитическом выделении никеля	330
Работа 4. Перенапряжение при электролитическом осаждении меди из растворов комплексных солей	330
Работа 5. Изучение кинетики электрохимических реакций температурно-кинетическим методом	331
Работа 6. Анодная пассивность никеля	332
Работа 7. Определение коэффициентов диффузии ионов с применением вращающегося дискового электрода	333
Работа 8. Поляризационные явления в химических источниках электрического тока (ХИТ)	336
Приложения	340
Литература	347
Предметный указатель	348

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЯТОМУ ИЗДАНИЮ

За десятилетие, прошедшее с момента выхода в свет четвертого издания «Практикума по физической химии» (1975 г.), получили дальнейшее развитие как теоретический аппарат, так и экспериментальные методы физической химии, подверглись заметным изменениям учебные планы и программа данной дисциплины для химико-технологических и технологических специальностей вузов. По этой причине при подготовке нового издания учебное пособие подверглось существенной переработке.

Цель практикума — закрепить знания теоретических основ физической химии и привить студентам навыки экспериментальной работы. В настоящее время нельзя назвать ни одного раздела физической химии, который не был бы теснейшим образом связан с развитием отраслей химической технологии. При отборе лабораторных работ авторы стремились показать эту взаимосвязь теории и практики. Поэтому в практикуме преимущественно нашли отражение те экспериментальные методы физической химии, которые в той или иной мере могут быть использованы в научной и инженерной деятельности будущего специалиста в области прикладной химии.

Учитывая все возрастающую роль в учебном процессе научных исследований в практикуме наряду с «классическими» лабораторными работами описаны работы, созданные на базе установок, применяемых в научных исследованиях кафедры. В этих работах могут быть выполнены задания как чисто учебного, так и учебно-исследовательского характера. Новые лабораторные работы, включенные в практикум, относятся к таким интенсивно развивающимся разделам физической химии, как термехимия, термодинамика растворов, кинетика сложных гомогенных и гетерогенно-каталитических реакций, электрохимия.

Новое издание практикума содержит ряд справочных таблиц; необходимые для расчетов по лабораторным работам справочные данные можно также найти в общедоступном «Кратком справочнике физико-химических величин» под редакцией А. А. Равделя и А. М. Пономаревой, 8-е изд. 1983 г., обозначенного в тексте «Справочник Р.»

В пятом издании заново написаны главы «Давление насыщенного пара», «Гетерогенные равновесия», «Кинетика гомогенных реакций», «Кинетика электродных процессов». Существенно переработаны главы «Кинетика гетерогенных реакций» и «Электродвижущие силы». Внесены дополнения и изменения и в остальные главы практикума. В конце книги приведен список литературы, которую можно рекомендовать для углубленного изучения материала и для использования описанных в практикуме методов в научной работе студентов.

Работа в авторском коллективе была распределена следующим образом: Александровой А. Н. написаны гл. 7 и работа 7 в гл. 9; Будановым В. В. написаны главы 1, 2 и работа 7 в гл. 3; Васильевой В. Н. написана гл. 8; Воробьевым Н. К. — главы 6 (за исключением работы 2), 11, 12 и 13 (за исключением работы 5); Гостикиным В. П. — гл. 10 (за исключением работы 2); Киселевой В. Л. — гл. 14; Красновым К. С. — главы 3 (за исключением работы 7) и 4; Курицыным Л. В. — гл. 9 (за исключением работы 7); Побединским С. Н. — работа 2 в гл. 10 и работа 5 в гл. 13; Филиппенко Л. К. — гл. 5 и работа 2 в гл. 6.

Авторы выражают глубокую признательность проф. Л. В. Пучкову и коллективу преподавателей кафедры физической химии Ленинградского технологического института им. Ломоносова за внимательный просмотр рукописи и полезные критические замечания.

ГЛАВА I

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЧНОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

ПРОИСХОЖДЕНИЕ И КЛАССИФИКАЦИЯ ПОГРЕШНОСТЕЙ ИЗМЕРЕНИЙ

Физическая химия является наукой о количественных закономерностях химических форм движения материи. Поэтому в ней определяющая роль принадлежит измерениям числовых значений величин, характеризующих различные свойства систем и процессов. Известно, что любое измерение может быть произведено с определенной точностью, которая обусловлена погрешностью измерения.

Под погрешностью измерения величины x будем подразумевать разность между ее истинным значением a и результатом измерения a_i :

$$\Delta a = a - a_i \quad (1.1)$$

где Δa — абсолютная погрешность измерения.

Величина

$$\delta a = \Delta a / a \quad (1.2)$$

называется относительной погрешностью. Последняя может быть выражена в долях единицы или в процентах.

Физико-химический эксперимент можно представить в виде схемы, состоящей из трех основных элементов: объект исследования, прибор, экспериментатор. Несовершенство работы двух последних элементов этой схемы вызывает появление так называемой систематической погрешности $\Delta_{\text{сист}}$. Она может быть обусловлена дефектом измерительного прибора (постоянное смещение шкалы, невыверенный разновес, неверно откалиброванная мерная колба и т. п.); разрешающей способностью, т. е. чувствительностью прибора; разрешающей способностью органов чувств экспериментатора. Кроме того, источниками систематических погрешностей могут быть приближенный характер уравнений и неточные значения констант, используемых в расчетах. Значение систематической погрешности остается постоянным в серии повторных измерений.

Опыт показывает, что многократные измерения одной и той же величины часто дают отличающиеся друг от друга результаты. Это объясняется тем, что строгого постоянства всех условий опыта при повторных измерениях обеспечить не удастся. Всегда имеет место незначительная вибрация измерительных устройств, колебание температуры, атмосферного давления, коле-

бание силы трения в движущихся частях приборов и т. д. Изменение внешних условий влияет на все элементы вышеприведенной схемы: на объект исследования, прибор и исследователя. В результате этого появляются так называемые случайные погрешности измерений $\Delta_{\text{случ}}$. При повторных измерениях значение случайной погрешности колеблется.

Разделение погрешностей измерений на систематические и случайные, как и любая классификация, весьма условно. Допустим, что экспериментатор располагает несколькими приборами, для которых значение погрешности, обусловленной их дефектами, неизвестно. Проведя серию измерений с этими приборами, получим ряд отличающихся друг от друга результатов. Погрешность этих результатов здесь уже выступает как случайная.

От погрешностей измерений следует отличать промахи. Последние вызваны недостаточным вниманием экспериментатора. Например, неправильным отсчетом по шкале прибора, неверным взятием навесок, объемов растворов и т. п.

Если допустить, что систематическая и случайная погрешность взаимонезависимы, общую погрешность измерения можно выразить следующим образом:

$$\Delta = \Delta_{\text{сист}} + \Delta_{\text{случ}} \quad (1.3)$$

При измерениях с помощью приборов, обладающих низкой чувствительностью, обычно получают совпадающие результаты. При этом $\Delta_{\text{случ}}$ будет ничтожно мала по сравнению с $\Delta_{\text{сист}}$. Ясно, что в данном случае нет необходимости в проведении многократных измерений. Для того чтобы исключить промахи, достаточно ограничиться двумя-тремя измерениями. Проводя измерение с помощью чувствительных приборов, мы уменьшаем систематическую погрешность, при этом заметно увеличивается вклад случайной погрешности. В последнем случае возникает необходимость в проведении многократных измерений, что нужно для расчета случайной погрешности. Поясним это следующим примером.

Принцип измерения электродвижущей силы гальванического элемента состоит в ее уравнивании (компенсации) внешним напряжением, которое известно. В момент компенсации сила тока в цепи должна быть равна нулю. Последнюю определяют с помощью гальванометра. Если в распоряжении экспериментатора имеется гальванометр малой чувствительности (например, 10^{-6} А/деление), э.д.с. элемента удастся определить с точностью до второго знака после запятой. При этом повторные измерения каждый раз дают одно и то же значение, например 0,10 В, поскольку изменение компенсирующего напряжения в третьем знаке после запятой (от 0,095 до 0,105 В) не вызывает смещения стрелки гальванометра от нулевого деления шкалы. В этой ситуации случайная погрешность ничтожно мала по сравнению с систематической погрешностью, которая обуслов-

лена чувствительностью измерительного устройства и равна $\pm 0,005$ В.

Если в качестве нуль-инструмента использовать более совершенный гальванометр (чувствительностью 10^{-9} А/деление), можно получить следующие результаты повторных измерений э.д.с. (в В): 0,1035; 0,1034; 0,1033; 0,1038; 0,1030. Изменение компенсирующего напряжения в третьем и даже в четвертом знаке после запятой здесь уже будет влиять на отклонение стрелки гальванометра от нулевой отметки. Изменение внешнего напряжения в пятом знаке в пределах $\pm 0,00005$ В не регистрируется гальванометром. В данном случае колебание результатов измерений будет обусловлено случайной погрешностью. Систематическая погрешность будет относительно невелика.

На современном этапе развития физической химии все большую роль играют исследования, выполненные с высокой точностью на прецизионной аппаратуре. Поэтому вопрос о расчете погрешностей измерений приобретает все возрастающее значение. При оценке погрешностей необходимо одинаковое внимание уделять расчету как систематических, так и случайных погрешностей. Следует отметить, что строгая математическая теория погрешностей измерений еще далека от своего завершения, и часто строгие расчеты в силу своей громоздкости неприменимы в практических целях. В связи с этим исследователь вынужден прибегать к приближенным методам расчета. Для того чтобы было возможно сравнение результатов, полученных различными авторами, необходимо выбрать единую методику расчета погрешностей. Ниже рассматриваются приемы расчетов, являющихся общепринятыми в настоящее время.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИСТЕМАТИЧЕСКИХ ПОГРЕШНОСТЕЙ

В предыдущем параграфе были названы источники систематических погрешностей, т. е. их составляющие. Рассмотрим способы определения этих составляющих и вклад каждой из них в общую систематическую погрешность.

Погрешности, обусловленные дефектом прибора, обычно находят путем сравнения показаний данного прибора с другим не имеющим дефекта. Если найденное таким способом отклонение будет непостоянно по длине шкалы прибора, строят график в координатах: отклонение (с учетом знака) — показания прибора. С помощью этого графика находят значение отклонения для каждого результата измерений. Если погрешность, обусловленную дефектом прибора, путем прямого сравнения показаний двух приборов определить не представляется возможным, применяют различные косвенные методы. Примером применения таких методов является градуировка проволоки реохорда, градуировка мерных колб и бюреток и т. д. Для того чтобы не допустить погрешностей в последующих расчетах, необходимо результат каждого измерения заносить в рабочий

журнал с учетом поправки на дефект прибора, если таковая имеет место.

Современная измерительная аппаратура, как правило, снабжена устройствами, облегчающими отсчет по шкале прибора. Поэтому систематическая погрешность, обусловленная разрешающей способностью органов чувств исследователя, в подавляющем большинстве случаев пренебрежимо мала по сравнению с другими составляющими. В связи с этим после учета поправок на дефект прибора основной вклад в систематическую погрешность будет вносить погрешность, обусловленная чувствительностью прибора, которую иногда называют приборной погрешностью. Значение этой погрешности часто обозначается как класс точности прибора и выражается в процентах от максимального значения шкалы. При этом предполагается, что отклонения от истинного значения как в положительную, так и в отрицательную сторону равновероятны. Если, например, амперметром класса точности 0,5 измерена сила тока 2,1 А, а максимальное значение шкалы 10,0 А, то это значит, что истинное значение силы тока находится в пределах от 2,15 до 2,05 А. Если параллельные измерения дают совпадающие значения (случайная погрешность ничтожно мала), результат измерения можно выразить так: $I = (2,1 \pm 0,05) \text{ А}$.

Таким образом, исходя из сказанного, под систематической погрешностью будем подразумевать, в основном, приборную погрешность, обусловленную чувствительностью измерительных устройств.

В физико-химических исследованиях выполняют как прямые, так и косвенные измерения. В последних конечная величина вычисляется по формуле, в которую входят значения одного или нескольких параметров, найденных прямыми измерениями по показаниям приборов. В этом случае возникает необходимость расчета погрешности конечной величины по погрешностям отдельных параметров, входящих в формулу. Эта задача решается с помощью математического аппарата теории приближенных вычислений.

Пусть определяемая величина y будет функцией переменных $x_1, x_2, x_3, \dots, x_k$, значения которых находятся прямыми измерениями:

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_k) \quad (1.4)$$

Обозначим абсолютные систематические погрешности переменных через $\Delta x_1, \Delta x_2, \Delta x_3, \dots, \Delta x_k$. По этим значениям необходимо вычислить абсолютную систематическую погрешность Δy .

Применяя основные положения дифференциального исчисления, выразим полный дифференциал функции y :

$$dy = \sum_{i=1}^{i=k} \frac{\partial f}{\partial x_i} dx_i \quad (1.5)$$

где $\partial f/\partial x_i$ — частная производная функция по соответствующему аргументу x_i .

Обычно систематические погрешности измеряемых величин много меньше собственных значений этих величин, т. е. $\Delta x_1 \ll x_1$, $\Delta x_2 \ll x_2$, $\Delta x_3 \ll x_3, \dots$, $\Delta x_k \ll x_k$ и $\Delta y \ll y$. Это дает основание с достаточным приближением бесконечно малые величины в уравнении (1.5) заменить конечными изменениями:

$$\Delta y = \sum_{i=1}^{i=k} \frac{\partial f}{\partial x_i} \Delta x_i \quad (1.6)$$

Уравнением (1.6) удобно пользоваться, когда функция (1.4) является многочленом. Если же она представляет собой произведение аргументов, взятых в различных степенях, целесообразно предварительно провести логарифмирование функции, а затем, учитывая, что $d \ln y = dy/y \approx \Delta y/y$, вычислить относительную погрешность, выраженную в долях единицы, по уравнению

$$\delta y = \frac{\Delta y}{y} = \sum_{i=1}^{i=k} \frac{\partial \ln f}{\partial x_i} \Delta x_i \quad (1.7)$$

Пересчет относительной погрешности на абсолютную и обратно легко произвести, помня, что $\Delta y = y \delta y$.

После взятия частных производных перед отдельными слагаемыми в уравнениях (1.6) и (1.7) могут появиться как плюсы, так и минусы. Расчет ведут для самого неблагоприятного случая, т. е. когда знаки перед каждым слагаемым будут одинаковы. Такое допущение позволяет вычислить максимальное значение систематической погрешности.

Рассмотрим расчет систематической погрешности косвенных измерений на примере определения константы скорости k мономолекулярной реакции, протекающей в растворе. Если наблюдение за ходом реакции проводилось с помощью фотоэлектроколориметра, то для расчета константы скорости можно использовать уравнение

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{A_0}{A_\tau} \quad (1.8)$$

где τ — время, с; A_0 и A_τ — начальное и текущее значения оптической плотности раствора соответственно.

При определении времени обычным секундомером оценим систематическую погрешность измерения времени $\Delta \tau = \pm 1$ с. Чувствительность применяемого фотоэлектроколориметра $\Delta A = \pm 0,01$.

Допустим, что получены следующие экспериментальные данные: в начальный момент ($\tau=0$) $A_0=0,50$; при $\tau=60$ с $A_\tau=0,40$; при $\tau=430$ с $A_\tau=0,10$.

Прологарифмировав выражение (1.8), получим

$$\ln k = -\ln \tau + \ln [\ln (A_0/A_\tau)]$$

Преобразуем последнее уравнение по формуле (1.7):

$$\begin{aligned} \frac{\Delta k}{k} &= \frac{1}{\ln (A_0/A_\tau)} \frac{\partial (\ln A_0 - \ln A_\tau)}{\partial A_0} \Delta A_0 + \\ &+ \frac{1}{\ln (A_0/A_\tau)} \frac{\partial (\ln A_0 - \ln A_\tau)}{\partial A_\tau} \Delta A_\tau + \frac{1}{\tau} \Delta \tau \end{aligned}$$

Записывая все слагаемые правой части со знаком плюс и учитывая, что $\Delta A_0 = \Delta A_\tau = \Delta A$, окончательно получим

$$\delta k = \frac{2}{\ln (A_0/A_\tau)} \left(\frac{1}{A_0} + \frac{1}{A_\tau} \right) \Delta A + \frac{\Delta \tau}{\tau} \quad (1.9)$$

В этом уравнении первое слагаемое правой части представляет собой погрешность, обусловленную погрешностью измерения оптической плотности (δA), второе — погрешностью измерения времени ($\delta \tau$). По имеющимся экспериментальным данным с помощью уравнений (1.8) и (1.9) можно вычислить, что при $\tau = 60$ с $k_{60} = 37,32 \cdot 10^{-4}$, $\delta k_{60} = \delta A + \delta \tau = 19,6 + 1,7 = 21,3\%$; при $\tau = 430$ с $k_{430} = 37,40 \cdot 10^{-4}$, $\delta k_{430} = \delta A + \delta \tau = 1,9 + 0,2 = 2,1\%$.

Анализ полученных результатов позволяет сделать ряд важных заключений.

1. Сопоставление величины δA и $\delta \tau$ показывает, что основной вклад в систематическую погрешность вносит погрешность измерения оптической плотности. Поэтому при усовершенствовании методики эксперимента необходимо главное внимание уделить повышению точности измерения данной величины.

2. Измерения, проведенные в начале процесса, дают менее точные результаты, чем в его конце, так как величина δA падает с увеличением промежутка времени τ .

Записывая результаты измерений, следует особое внимание обратить на правильное округление чисел. Количество значащих цифр в результате определяется значением абсолютной систематической погрешности. Так, в нашем примере $\Delta k_{430} = (2,1/100) \cdot 37,40 \cdot 10^{-4} = 0,786 \cdot 10^{-4} \approx 1,0 \cdot 10^{-4}$. Значение систематической погрешности гарантирует лишь цифру первого разряда с неопределенностью ± 1 , поэтому, записывая результат, цифры, стоящие после запятой, следует отбросить. Окончательно имеем: $k_{430} = (37 \pm 1) \cdot 10^{-4}$ с⁻¹.

В заключение отметим, что определение систематической погрешности не лишено субъективных элементов, так как не всегда чувствительность измерительных устройств удастся охарактеризовать по паспортным данным. Нередко последние определяется путем каких-либо предварительных измерений, как, например, в выше разобранном случае определения э.д.с. гальванического элемента, или основываясь на анализе возможностей

аппаратуры. При этом надо помнить, что лучше несколько преувеличить погрешность (безусловно, в разумных пределах), чем привести заниженное значение.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛУЧАЙНЫХ ПОГРЕШНОСТЕЙ

Если результаты большого числа измерений какой-либо физико-химической величины a отложить на числовой оси, как это показано на рис. 1.1, то можно заметить, что они будут располагаться произвольно по обе стороны от точки, обозначающей истинное значение величины a , равное $a_{\text{ист}}$. Учитывая это, можно в первом приближении принять за истинное среднее арифметическое значение величины:

$$a_{\text{ист}} = \bar{a} = \frac{\sum_{i=1}^n a_i}{n} \quad (1.10)$$

где n — число измерений.

В качестве меры случайной погрешности можно рассматривать среднее арифметическое отклонение, вычисленное по формуле

$$\Delta a = \pm \frac{\sum_{i=1}^n (\bar{a} - a_i)}{n} \quad (1.11)$$

Однако такой способ определения случайной погрешности пригоден лишь для грубо ориентировочной оценки. Более строгим и надежным способом определения этой величины является расчет, проведенный на основе теории вероятностей.

Результаты отдельных измерений являются случайными, так как не существует способов, которые бы могли однозначно предсказать их появление. Выберем на числовой оси произвольно два результата измерения a_i и a_k . Поскольку истинное значение величины $a_{\text{ист}}$ неизвестно, мы не можем с полной уверенностью полагать, что оно находится в интервале $a_i < a_{\text{ист}} < a_k$. Не исключено, что $a_{\text{ист}}$ будет больше или меньше обоих выбранных значений. Очевидно, чем шире выбранный интервал,

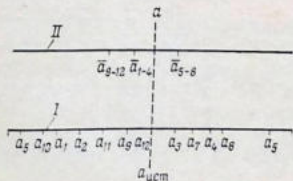


Рис. 1.1. Распределение результатов отдельных измерений (I) и выборочных значений средних арифметических (II) относительно истинного значения величины a .

тем больше вероятность попадания в него истинного значения величины. В математической статистике этот интервал называется доверительным интервалом, а вероятность того, что истинное значение измеряемой величины находится внутри этого интервала, называется доверительной вероятностью.

Поскольку результаты отдельных измерений являются случайными, среднее арифметическое значение тоже будет случайным. Действительно, разобьем результаты измерений (см. рис. 1.1) на отдельные группы (выборки): от a_1 до a_4 ; от a_5 до a_8 ; от a_9 до a_{12} и т. д. и вычислим для каждой группы среднее арифметическое ($\bar{a}_{1-4}$, $\bar{a}_{5-8}$, $\bar{a}_{9-12}$). Из рис. 1.1 видно, что групповые значения средних арифметических будут, так же как и результаты отдельных измерений, располагаться на числовой оси вокруг истинного значения данной величины, хотя их разброс и будет несколько меньше. Поэтому, как и в случае отдельных измерений, можно рассматривать доверительный интервал и доверительную вероятность для средних арифметических. Из сказанного вытекают два вывода:

1. В общем случае нельзя среднее арифметическое отождествлять с истинным значением величины.

2. При нахождении случайной погрешности необходимо определить две характеристики: доверительный интервал и соответствующую ему доверительную вероятность. Эта задача может быть решена методом Стьюдента.

В расчете важную роль играет среднее квадратичное отклонение среднего арифметического от истинного значения. Для определенной группы (выборки), состоящей из n измерений, эта величина выражается формулой:

$$s(\bar{a}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (\bar{a} - a_i)^2}{n(n-1)}} \quad (1.12)$$

Величина $s(\bar{a})$ характеризует степень разбросанности (дисперсию) результатов измерений относительно истинного значения. Будем далее именовать ее дисперсией. Из (1.12) видно, что чем больше число повторных измерений n , тем меньше дисперсия, т. е. тем ближе располагается среднее арифметическое значение к истинному значению измеряемой величины. Отклонение среднего арифметического от истинного значения можно выразить в долях от дисперсии $s(\bar{a})$:

$$t = \frac{\bar{a} - a_{\text{ист}}}{s(\bar{a})} \quad (1.13)$$

Эта величина называется коэффициентом Стьюдента.

Стьюдентом предложено уравнение, связывающее первую производную от доверительной вероятности P с коэффициентом

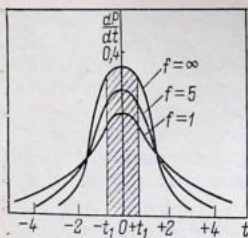


Рис. 1.2. График функции распределения Стьюдента для различных чисел степеней свободы f .

том t . Графики функции $dP/dt = f(t)$ приведены на рис. 1.2. Они показывают, что кривые имеют симметричную форму относительно оси ординат, проходящей через абсциссу $t=0$, причем крутизна кривых зависит от числа измерений (точнее, от числа степеней свободы, равного числу измерений без единицы: $f=n-1$).

Заштрихованная площадь под кривыми, равная $\int_{-t}^{+t} (dP/dt) dt$, дает величину доверительной вероятности, соответствующей отклонению $\pm t$. Из рис. видно, что чем больше число степеней свободы (число измерений), тем большая доверительная вероятность соответствует данному отклонению $\pm t$. При постоянной доверительной вероятности отклонение $\pm t$ уменьшается с ростом числа степеней свободы (т. е. с увеличением числа измерений). Значения коэффициентов Стьюдента t для соответствующих доверительных вероятностей P при различных числах степеней свободы f сведены в табл. В практике физико-химических измерений обычно расчеты проводят для доверительной вероятности $P=0,95$ и реже для $P=0,99$ или $0,999$, число измерений редко превышает 10—15. Значения величин t для указанных условий можно найти в табл. 1.1.

Найдя коэффициент Стьюдента в табл. 1.1, абсолютную погрешность вычисляют, пользуясь уравнением (1.13). Из этого

Таблица 1.1. Значения коэффициентов Стьюдента t

Число степеней свободы f	Значение t при доверительной вероятности P			
	0,95	0,98	0,99	0,999
1	12,71	31,82	63,66	636,62
2	4,30	6,97	9,98	31,60
3	3,18	4,54	5,84	12,94
4	2,78	3,75	4,60	8,61
5	2,57	3,37	4,03	6,86
6	2,45	3,14	3,71	5,96
7	2,37	3,00	3,50	5,41
8	2,31	2,90	3,36	5,04
9	2,26	2,82	3,25	4,78
10	2,23	2,76	3,17	4,59
11	2,20	2,72	3,11	4,44
12	2,18	2,68	3,06	4,32
13	2,16	2,65	3,01	4,22
14	2,15	2,62	2,98	4,14
15	1,96	2,33	2,58	3,29

Таблица 1.2. Результаты расчета случайной погрешности

№ измерения	Результаты отдельных измерений э. д. с. a_i , В	Результаты отдельных измерений, отсчитанные от «ложного нуля», a_i^*	$\bar{a} - a_i$	$(\bar{a} - a_i)^2 \cdot 10^3$
1	0,1035	0,0005	-0,0001	1,0
2	0,1034	0,0004	0,0000	0,0
3	0,1033	0,0003	+0,0001	1,0
4	0,1038	0,0008	-0,0004	16,0
5	0,1030	0,0000	+0,0004	16,0
$\bar{a} = 0,1034$ $\bar{a}^* = 0,0004$ («ложный нуль» 0,1030)				$\Sigma(\bar{a} - a_i)^2 = 34,0 \cdot 10^{-8}$

уравнения следует, что

$$\Delta a_{\text{случ}} = \bar{a} - a_{\text{ист}} = \pm t_s(\bar{a}) \quad (1.14)$$

Знак $\pm$ вытекает из симметричного характера студентова распределения. Окончательно результат измерения записывают так:

$$a = \bar{a} \pm \Delta a_{\text{случ}} \quad (1.15)$$

Приводя величину случайной погрешности, необходимо указывать доверительную вероятность и число степеней свободы, для которых произведен расчет.

Поясним расчет случайной погрешности на разобранном выше примере определения э. д. с. гальванического элемента. Промежуточные результаты расчета целесообразно записывать в таблице (табл. 1.2).

Для облегчения расчета среднего арифметического целесообразно выразить значения результатов наблюдений по отношению к так называемому «ложному нулю». В данном случае за «ложный нуль» принято число 0,1030. По формуле (1.12) вычисляем дисперсию $s(\bar{a})$:

$$s(\bar{a}) = \sqrt{\frac{34,0 \cdot 10^{-8}}{5(5-1)}} = 1,3 \cdot 10^{-4}$$

Использование «ложного нуля» позволяет производить вычисления с данными, имеющими малое количество значащих цифр.

Из табл. 1.1 для доверительной вероятности $P=0,95$ и числа степеней свободы $f=5-1=4$ находим значение $t=2,78$. Затем по выражению (1.14) вычисляем случайную погрешность:

$$\Delta a_{\text{случ}} = \pm 2,78 \cdot 1,3 \cdot 10^{-4} = \pm 3,61 \cdot 10^{-4} \text{ В}$$

Выше было найдено, что систематическая погрешность $\Delta a_{\text{сист}} =$

$= \pm 0,00005$ В. Согласно уравнению (1.3), общая погрешность будет равна

$$\Delta a = \pm (0,00005 + 0,000361) = \pm 0,000411 \text{ В}$$

Поскольку систематическая погрешность гарантирует значение числа, выражающего измеряемую величину, включительно по четвертый знак после запятой, в общей погрешности следует ограничиться этим же числом цифр. После округления имеем:

$$\Delta a = \pm 0,0004 \text{ В}$$

Окончательно результаты измерения э. д. с. записываются так:

$$E = (0,1034 \pm 0,0004) \text{ В}$$

Относительная погрешность измерений в данном случае будет равна

$$\delta E = \pm \frac{0,0004 \cdot 100}{0,1034} = \pm 0,3\%$$

При проведении косвенных измерений, т. е. при нахождении $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ по известным из опыта значениям $x_1, x_2, \dots, x_n$, задача расчета случайной погрешности осложняется.

Принимая во внимание, что погрешности аргументов малы по сравнению с их значениями, можно считать, что функция y подчиняется тому же закону распределения вероятностей погрешностей, что и отдельные аргументы. Это дает возможность, вычислив по результатам измерений ряд значений функции $y_1, y_2, y_3, \dots$, найти $\bar{y}$, а затем рассчитать случайную погрешность по формулам (1.12) и (1.14), подставляя в них вместо a_i значения функции y_i .

Существует второй способ расчета, дающий результаты, практически совпадающие с результатами первого способа. Если функция $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ является сложной и вычисление серии значений занимает много времени, можно рассчитать дисперсию функции по дисперсиям аргументов с помощью следующего уравнения:

$$s(\bar{y}) = \sqrt{\sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 s^2(\bar{x}_i)} \quad (1.16)$$

В этом случае $\partial f / \partial x_i$ имеет тот же смысл, что и в уравнении (1.6), величины $s(\bar{x}_i)$ находятся по результатам многократных измерений каждого аргумента по уравнению (1.12). При определении случайной погрешности по найденному значению $s(y)$ возникает неопределенность в выборе числа степеней свободы, знать которое необходимо для нахождения коэффициента Стьюдента t . Рекомендуется принять значение t при довери-

тельной вероятности $P=0,95$ для $f=\infty$, т. е. $t=2,0$. Таким образом

$$\Delta y_{\text{случ}} = \pm 2s(\bar{y}) \quad (1.17)$$

Окончательный результат с учетом суммарной погрешности записывают так:

$$y = \bar{y} \pm [2s(\bar{y}) + \Delta y_{\text{сист}}] \quad (1.18)$$

Здесь $\bar{y}$ вычисляют по средним арифметическим значениям аргументов:

$$\bar{y} = f(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_n) \quad (1.19)$$

Нередко физико-химическая величина вычисляется последовательно по нескольким уравнениям. В этом случае расчет суммарной погрешности проводят последовательно, применяя формулы (1.6), (1.7) и (1.16) к каждому уравнению. В качестве примера рассмотрим расчет систематической и случайной погрешностей энергии активации химической реакции E . Для расчета этой величины по опытным данным сначала по уравнению (1.8) вычисляют значения констант скорости реакции k_1 и k_2 для двух температур T_1 и T_2 , а затем полученные значения подставляют в уравнение, позволяющее найти конечную величину:

$$E = \frac{R \ln(k_2/k_1)}{1/T_1 - 1/T_2} \quad (1.20)$$

где R — универсальная газовая постоянная.

Первым шагом расчета погрешности является определение абсолютных систематических погрешностей констант скорости $\Delta k_1 = k_1 \delta k_1$ и $\Delta k_2 = k_2 \delta k_2$. Относительные погрешности δk_1 и δk_2 рассчитывают по выведенному ранее уравнению (1.9).

Второй шаг состоит в преобразовании уравнения (1.20) для расчета систематической относительной погрешности энергии активации. Логарифмируя (1.20), получаем:

$$\ln E = \ln R + \ln [\ln(k_2/k_1)] - \ln(T_2 - T_1) + \ln T_1 + \ln T_2 \quad (1.21)$$

Преобразуя уравнение (1.21) в соответствии с выражением (1.8), получим:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta E}{E} = & \frac{1}{\ln(k_2/k_1)} \frac{\Delta k_2}{k_2} + \frac{1}{\ln(k_2/k_1)} \frac{\Delta k_1}{k_1} + \\ & + \frac{1}{T_2 - T_1} \Delta T_1 + \frac{1}{T_1} \Delta T_1 + \frac{1}{T_2 - T_1} \Delta T_2 + \frac{1}{T_2} \Delta T_2 \end{aligned}$$

После несложных алгебраических преобразований окончательно будем иметь

$$\delta E_{\text{сист}} = \pm \left[\frac{1}{\ln(k_2/k_1)} \left(\frac{\Delta k_1}{k_2} + \frac{\Delta k_2}{k_2} \right) + \frac{(T_1^2 + T_2^2) \Delta T}{(T_2 - T_1) T_1 T_2} \right] \quad (1.22)$$

При выводе уравнения (1.22) принято допущение, что погрешность значения константы R ничтожно мала по сравнению с погрешностями остальных входящих в него величин. Подставив в (1.22) значения Δk_1 и Δk_2 , вычисленные ранее, и ΔT , которая определяется ценою деления термометра, находят $\delta E_{\text{сист}}$, а по ней вычисляют абсолютную погрешность $\Delta E_{\text{сист}} = E \delta E_{\text{сист}}$.

Расчет случайной погрешности энергии активации можно также провести в два этапа. Для этого необходимо сначала, пользуясь формулами (1.8) и (1.16), получить выражение для дисперсии константы скорости и вычислить по нему $s(\bar{k}_1)$ и $s(\bar{k}_2)$. Затем с помощью уравнения (1.16) преобразовать выражение для энергии активации (1.20) и вычислить по нему $\delta(\bar{E})$. Однако такой расчет будет довольно громоздким. На практике удобнее определять случайную погрешность энергии активации методом Стюдента непосредственно по серии значений этой величины, вычисленной с помощью формулы (1.20).

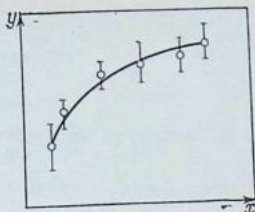
ГЛАВА 2

ПРИМЕНЕНИЕ ГРАФИЧЕСКИХ И АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ПРАВИЛА СОСТАВЛЕНИЯ ТАБЛИЦ И ПОСТРОЕНИЯ ГРАФИКОВ

Каждое экспериментальное исследование и в том числе лабораторная работа должны начинаться с составления плана эксперимента и формы для таблицы опытных данных. При этом нужно тщательно проанализировать, какие величины и в какой последовательности предстоит измерить и вычислить. В этой же последовательности результаты измерений и расчетов распределяют по столбцам таблицы в направлении слева направо. Вверху каждого столбца обязательно указывают наименование измеряемой величины и ее единицу измерения. Если в таблицу нужно занести величину вида $x = a \cdot 10^n$, то в строчках ограничиваются лишь проставлением значащей цифры a , а вверху столбца записывают обозначение $x \cdot 10^{-n}$, меняя знак у показателя степени на обратный. Например, если концентрация раствора $c = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, то в строчку записывают число 2,5, а вверху столбца $c \cdot 10^3$, так как $c \cdot 10^3 = 2,5$, то $c = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Таким же образом поступают и при обозначении подобных величин на осях координат графиков. Занося в таблицу результаты измерений, следует число значащих цифр определять с учетом систематической погрешности согласно правилам, изложенным в предыдущей главе.

Рис. 2.1. Нанесение значений случайных и систематических погрешностей на график.



Характер измерений и вычислений в различных экспериментах может быть самый разнообразный, поэтому невозможно сформулировать универсальные правила регистрации опытных данных. Однако никогда не следует забывать главный принцип: стремясь к краткости записи, необходимо регистрировать в лабораторном журнале все данные, требующиеся для того, чтобы другой исследователь мог воспроизвести результаты работы.

При исследовании какой-либо зависимости (например, давления насыщенного пара от температуры, электропроводности раствора от концентрации т. п.) результаты удобно выражать в виде графиков в прямоугольной системе координат. При этом, если изучаемая величина будет функцией нескольких переменных, опыты проводят при сохранении постоянства всех переменных, кроме одного. На оси абсцисс графика откладывают значение варьируемого параметра, а на оси ординат — функции. Сначала по значениям координат наносят точки, затем через них или около них проводят кривую с помощью лекала, изогнутой линейки или от руки.

При построении графиков необходимо учитывать точности экспериментальных и расчетных данных. Это достигается рациональным выбором масштаба, размеров графика и способов нанесения на него числовых значений исследуемых величин. Числовое значение функции, отвечающее данному значению аргумента, часто обозначают на графике кружком. Диаметр этого кружка должен соответствовать значению систематической погрешности функции. Если при каждом значении аргумента измерено несколько значений функции, можно вычислить не только систематическую, но и случайную погрешность. Значение погрешности в этом случае указывают на графике вертикальным отрезком длиной $2(\Delta_{\text{сист}} + \Delta_{\text{случ}})$, середина которого располагается в точке, отвечающей среднему арифметическому значению функции, как изображено на рис. 2.1.

График строят на миллиметровой бумаге. Необходимо стремиться к более полному использованию площади графика. В связи с этим точка пересечения оси абсцисс и оси ординат может иметь любые координаты (не обязательно $x=0$, $y=0$). Масштабы по осям могут быть различными, но при их выборе надо стремиться к тому, чтобы площадь рисунка по форме не слишком сильно отличалась от квадрата. В то же время для облегчения отсчетов необходимо, чтобы 1 см на бумаге соответствовал значащим цифрам числа, откладываемого на осях: 1, 2 или 5. Само же число может быть сколь угодно большим или

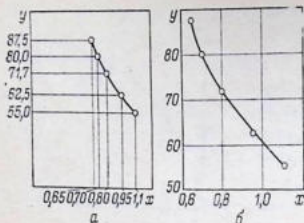


Рис. 2.2. Построение графиков:
а — неправильно; б — правильно.

малым, например, 1 см может соответствовать $5 \cdot 10^5$, $2 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-2}$ и т. д.

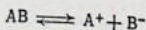
С помощью графика можно найти значения функции и аргумента, которые непосредственно опы-

том не определялись. Для этого достаточно любую точку на кривой спроектировать на оси координат. Если значение аргумента находится внутри изученного интервала, то операцию нахождения функции при данном промежуточном значении аргумента называют графической интерполяцией. Если же значение аргумента находится за пределами изученного интервала, определение функции проводят путем продолжения кривой за пределы интервала. Такая операция называется графической экстраполяцией. При выполнении графической экстраполяции предполагают, что как внутри исследованного интервала значений аргумента, так и за его пределами наблюдается одна и та же функциональная зависимость.

Типичной погрешностью в построении графиков является нанесение экспериментальных значений величин на оси координат. Это затрудняет проведение интерполяции и экстраполяции. Для быстрого и точного выполнения указанных операций необходимо на оси координат нанести равномерные шкалы с ценою деления, соответствующей округленному значению чисел с учетом изложенных выше правил выбора масштабов. Рис. 2.2 иллюстрирует рекомендации, связанные с построением графиков и выбором масштабов.

РАСЧЕТЫ, ПРОВОДИМЫЕ С ПОМОЩЬЮ ГРАФИКОВ

При математической обработке экспериментальных данных в физической химии широко используются графические методы расчетов. С их помощью можно решать разнообразные задачи. Важное место среди них занимает проверка применимости уравнений и вычисление констант, входящих в эти уравнения. Наиболее простой и распространенный способ решения этой задачи состоит в преобразовании уравнения к линейному виду с последующей проверкой соблюдения линейной зависимости. Например, для слабого электролита, диссоциирующего в растворе по схеме:



связь между опытными значениями эквивалентной электропро-

водности λ и концентрации раствора c выражается следующим уравнением:

$$K_{\text{дисс}} = \frac{\lambda^2 c}{\lambda_0^2 [1 - (\lambda/\lambda_0)]} \quad (2.1)$$

где $K_{\text{дисс}}$ (константа диссоциации) и λ_0 (эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении) — величины постоянные.

Умножая обе части уравнения на λ_0^2 и деля единицу на правую и левую части уравнения, получим:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{1}{\lambda_0^2 K_{\text{дисс}}} \lambda c \quad (2.2)$$

Нетрудно заметить, что выражение (2.2) является уравнением прямой

$$y = a + bx \quad (2.3)$$

в котором $y = 1/\lambda$; $a = 1/\lambda_0$; $b = 1/(\lambda_0^2 K_{\text{дисс}})$; $x = \lambda c$. Если точки, нанесенные на график в координатах $1/\lambda - \lambda c$, будут располагаться вблизи прямой линии (рис. 2.3), то можно сделать заключение, что уравнение (2.1) оправдывается и изучаемый электролит диссоциирует по вышеприведенной схеме. Постоянные уравнения (2.1) λ_0 и $K_{\text{дисс}}$ легко вычислить, определив отрезок a , отсекаемый продолжением прямой на оси ординат, и тангенс угла наклона продолжением прямой к оси абсцисс $\text{tg } \alpha = b$.

Многие физико-химические закономерности выражаются экспоненциальной зависимостью

$$u = Ae^{-B/v} \quad (2.4)$$

которая приводится к линейному виду путем логарифмирования:

$$\lg u = \lg A - \frac{B}{2,3} \frac{1}{v} \quad (2.5)$$

Уравнение (2.5) будет тождественно уравнению (2.3), если принять, что $\lg u = y$ и $1/v = x$. Если построить график в координатах $\lg u - 1/v$, то отрезок, отсекаемый на оси ординат, даст величину $\lg A$, а тангенс угла наклона прямой с положительным направлением оси абсцисс выразится величиной $-B/2,3$. Следует отметить, что определение константы a уравнения (2.3) непосредственно из графика возможно лишь в том случае, когда начало координат расположено в точках $x=0$ и $y=0$. Во всех остальных случаях определение постоянной a осуществляется следующим образом. На отрезке прямой, описывае-

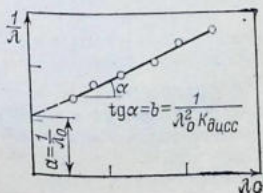


Рис. 2.3. График функции $1/\lambda - \lambda c$.

В зависимости от вида функции (2.7) и приема отыскания минимума функции (2.8) применяют различные программы для ЭВМ, которые можно составить, пользуясь специальными руководствами.

Сглаживание погрешностей измерений происходит также и при применении графических методов расчетов. Это достигается проведением прямой или кривой линии между экспериментальными точками. Чем больше экспериментальных данных имеется в нашем распоряжении, тем точнее это можно сделать. Для проведения прямой линии с целью нахождения физико-химических констант необходимо иметь не менее 4—5 точек, для проведения кривой число точек должно быть не менее 6—7.

При построении графиков и выполнении расчетов экспериментальные точки, для которых отклонение от среднего арифметического превышает $ts(a)$, должны быть отброшены как следствие промахов в измерении, так как вероятность таких случайных отклонений чрезвычайно мала. При должном навыке, если разброс данных не слишком велик, можно получить достаточно надежные значения констант, проводя прямую между точками на глаз. Однако в расчетах, требующих высокой точности, для нахождения констант следует пользоваться специальным методом наименьших квадратов.

Принцип этого метода отражает уравнение (2.8). В случае линейной зависимости согласно методу наименьших квадратов прямая проводится таким образом, чтобы сумма квадратов отклонений ординат экспериментальных точек от прямой линии была минимальной. Теория этого метода позволяет получить следующие выражения для постоянных линейного уравнения $y = a + bx$:

$$b = \frac{n \sum (x_i y_i) - \sum x_i \sum y_i}{n \sum (x_i^2) - (\sum x_i)^2} \quad (2.9)$$

$$a = \frac{\sum y_i - b \sum x_i}{n}$$

где n — число экспериментальных точек; x_i и y_i — координаты i -й точки.

Суммы в выражениях (2.9) вычисляются по всем значениям от 1 до n . Расчеты удобно проводить, занося промежуточные результаты в табл. 2.1. Вычислительная работа значительно облегчается применением цифровых вычислительных машин.

Несмотря на сглаживание погрешностей, которое имеет место при проведении прямой, значения постоянных линейного уравнения содержат некоторую погрешность. Если прямая проводилась по методу наименьших квадратов, эта погрешность может быть рассчитана по уравнениям регрессионного анализа. Ограничимся, как и выше, случаем, когда при каждом значении параметра x_i измерено только одно значение функции y_i .

Таблица 2.1. Результаты расчета по методу наименьших квадратов

№ опыта	x_i	y_i	x_i^2	$x_i y_i$	Значения постоянных a и b
1	2,0	0,603	4,0	1,204	$b = \frac{8 \cdot 146,944 - 94,0 \cdot 10,149}{8 \cdot 1380,0 - 94^2} = 0,075$
2	6,0	1,000	36,0	6,000	
3	8,0	1,041	64,0	8,330	
4	10,0	1,230	100,0	12,300	$a = \frac{10,749 - 0,075 \cdot 94}{8} = 0,462$
5	14,0	1,322	196,0	18,500	
6	16,0	1,681	256,0	26,890	
7	18,0	1,863	324,0	33,540	
8	20,0	2,009	400,0	40,180	
n	Σx_i	Σy_i	$\Sigma(x_i^2)$	$\Sigma(x_i y_i)$	$y = 0,462 + 0,075 x$
8	94	10,749	1380,0	146,944	

Допустим, что предположение о линейном характере изучаемой зависимости не вызывает никаких сомнений. Пусть связь между истинными значениями величин (истинная прямая) выражается уравнением:

$$\psi = \alpha + \beta x \quad (2.10)$$

а прямая, проведенная по методу наименьших квадратов, — уравнением

$$Y = a + bx \quad (2.11)$$

Эта прямая проходит близко к истинной, но полностью с нею никогда не совпадает.

Для расчета отклонений постоянных a и b от их истинных значений α и β вычислим среднее арифметическое значение параметра x_i :

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad (2.12)$$

где n — число экспериментальных точек.

Рассчитаем для каждого значения x_i отклонения ординат точек, расположенных на прямой, от ординат экспериментальных точек $Y_i - y_i$, а затем определим дисперсию значений y_i по следующему уравнению:

$$s(y) = \sqrt{\frac{\sum (Y_i - y_i)^2}{n - 2}} \quad (2.13)$$

Найдя $s(y)$, вычислим дисперсию постоянной b :

$$s(b) = \frac{s(y)}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2}} \quad (2.14)$$

Таблица 2.2. Граничные значения коэффициентов корреляции (r_{99}) для вероятности 99% и различного числа степеней свободы $f=n-2$

f	r_{99}	f	r_{99}	f	r_{99}	f	r_{99}
1	1,00	4	0,92	7	0,80	10	0,71
2	0,99	5	0,87	8	0,77	11	0,68
3	0,96	6	0,83	9	0,74	12	0,66

Принято считать это заключение достоверным, если сравнение произведено с граничными значениями $r_{гр}$, относящимися к доверительной вероятности 99%. Последние приведены в табл. 2.2.

Условие $|r_{выч}| > |r_{99}|$ означает, что вероятность соблюдения линейной связи между величинами y и x будет не менее 99%. Если при соблюдении этого условия окажется, что $r_{выч} > 0$, коэффициент b в уравнении прямой (2.3) будет величиной положительной; при $r_{выч} < 0$ $b < 0$.

В заключение отметим, что материал, изложенный в главах 1 и 2, далеко не исчерпывает вопросов, возникающих при обработке экспериментальных данных. Выше изложен лишь минимум сведений, с которыми должен быть знаком студент, приступающий к выполнению физико-химического практикума. Для более глубокого изучения способов математической обработки экспериментальных данных рекомендуем обращаться к специальной литературе.

ГЛАВА 3

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Строение молекул определяет химические свойства веществ и их реакционную способность, а также силы межмолекулярного взаимодействия, от которых зависит ряд физических свойств веществ.

Для определения строения молекул важно знать их основные электрические и оптические характеристики — электрический дипольный момент μ и полярizруемость α .

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ И ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ

Любая молекула представляет собой совокупность положительно заряженных ядер и отрицательно заряженных электронов. В нейтральной молекуле при суммарном заряде всех ядер, равном $+q$, заряд всех электронов равен $-q$. Если распределение в пространстве ядер и электронов таково, что электрические центры тяжести положительных и отрицательных зарядов не совпадают, молекула обладает постоянным электрическим дипольным моментом

$$\vec{\mu} = q\vec{l} \quad (3.1)$$

где $\vec{l}$ — длина диполя — расстояние между центрами тяжести электрических зарядов, вектор, направленный от отрицательного к положительному полюсу.

Такая молекула называется полярной. Мерой полярности служит электрический дипольный момент. Единицей его измерения в системе СИ является 1 Кл·м, а в гауссовой системе 1 СГСЭед. (1 Кл·м = $3 \cdot 10^{11}$ СГСЭед.). В справочной и научной литературе использовалась внесистемная единица, дебай: 1 Д = 10^{-18} СГСЭед. = $\frac{1}{3} \cdot 10^{-29}$ Кл·м.

Дипольный момент — векторная величина. Направление момента избирается от отрицательного к положительному полюсу. Однако в химической литературе традиционно принимается противоположное направление.

У двухатомных молекул, построенных из одинаковых атомов, и у многоатомных молекул, обладающих высокой симметрией, центры тяжести разноименных электрических зарядов совпадают ($l=0$). Такие молекулы не обладают постоянным дипольным моментом ($\mu=0$) и называются неполярными.

Если неполярную молекулу поместить в электрическое поле (создаваемое конденсатором или полярной молекулой, ионом и т. п.), то возникает явление поляризации, состоящее в смещении зарядов (деформационная поляризация). Электроны, обладающие незначительной массой, сильно сдвигаются в сторону положительной обкладки конденсатора, положительного иона и т. п., ядра же атомов, более тяжелые, несколько смещаются в противоположном направлении. Центры тяжести положительных и отрицательных зарядов теперь уже совпадать не будут, и возникает индуцированный электрический дипольный момент, пропорциональный напряженности поля $\vec{E}$:

$$\vec{\mu}_{\text{инд}} = \alpha_d \epsilon_0 \vec{E} \quad (\text{СИ}) \quad (3.2)$$

$$\vec{\mu}_{\text{инд}} = \alpha_d \vec{E} \quad (\text{СГСЭ}) \quad (3.2a)$$

Под $\vec{E}$ понимается макроскопическое поле, являющееся результатом суперпозиции поля, создаваемого внешними источни-

Таблица 2.2. Граничные значения коэффициентов корреляции (r_{99}) для вероятности 99% и различного числа степеней свободы $f=n-2$

f	r_{99}	f	r_{99}	f	r_{99}	f	r_{99}
1	1,00	4	0,92	7	0,80	10	0,71
2	0,99	5	0,87	8	0,77	11	0,68
3	0,96	6	0,83	9	0,74	12	0,66

Принято считать это заключение достоверным, если сравнение произведено с граничными значениями $r_{гр}$, относящимися к доверительной вероятности 99%. Последние приведены в табл. 2.2.

Условие $|r_{выч}| > |r_{99}|$ означает, что вероятность соблюдения линейной связи между величинами y и x будет не менее 99%. Если при соблюдении этого условия окажется, что $r_{выч} > 0$, коэффициент b в уравнении прямой (2.3) будет величиной положительной; при $r_{выч} < 0$ $b < 0$.

В заключение отметим, что материал, изложенный в главах 1 и 2, далеко не исчерпывает вопросов, возникающих при обработке экспериментальных данных. Выше изложен лишь минимум сведений, с которыми должен быть знаком студент, приступающий к выполнению физико-химического практикума. Для более глубокого изучения способов математической обработки экспериментальных данных рекомендуем обращаться к специальной литературе.

ГЛАВА 3

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Строение молекул определяет химические свойства веществ и их реакционную способность, а также силы межмолекулярного взаимодействия, от которых зависит ряд физических свойств веществ.

Для определения строения молекул важно знать их основные электрические и оптические характеристики — электрический дипольный момент μ и поляризуемость α .

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ И ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ

Любая молекула представляет собой совокупность положительно заряженных ядер и отрицательно заряженных электронов. В нейтральной молекуле при суммарном заряде всех ядер, равном $+q$, заряд всех электронов равен $-q$. Если распределение в пространстве ядер и электронов таково, что электрические центры тяжести положительных и отрицательных зарядов не совпадают, молекула обладает постоянным электрическим дипольным моментом

$$\vec{\mu} = q\vec{l} \quad (3.1)$$

где $\vec{l}$ — длина диполя — расстояние между центрами тяжести электрических зарядов, вектор, направленный от отрицательного к положительному полюсу.

Такая молекула называется полярной. Мерой полярности служит электрический дипольный момент. Единицей его измерения в системе СИ является 1 Кл·м, а в гауссовой системе 1 СГСЭед. (1 Кл·м = $3 \cdot 10^{11}$ СГСЭед.). В справочной и научной литературе использовалась внесистемная единица, дебай: 1 Д = 10^{-18} СГСЭед. = $1/3 \cdot 10^{-29}$ Кл·м.

Дипольный момент — векторная величина. Направление момента избирается от отрицательного к положительному полюсу. Однако в химической литературе традиционно принимается противоположное направление.

У двухатомных молекул, построенных из одинаковых атомов, и у многоатомных молекул, обладающих высокой симметрией, центры тяжести разноименных электрических зарядов совпадают ($l=0$). Такие молекулы не обладают постоянным дипольным моментом ($\mu=0$) и называются неполярными.

Если неполярную молекулу поместить в электрическое поле (создаваемое конденсатором или полярной молекулой, ионом и т. п.), то возникает явление поляризации, состоящее в смещении зарядов (деформационная поляризация). Электроны, обладающие незначительной массой, сильно сдвигаются в сторону положительной обкладки конденсатора, положительного иона и т. п., ядра же атомов, более тяжелые, несколько смещаются в противоположном направлении. Центры тяжести положительных и отрицательных зарядов теперь уже совпадать не будут, и возникает индуцированный электрический дипольный момент, пропорциональный напряженности поля $\vec{E}$:

$$\vec{\mu}_{\text{инд}} = \alpha_d e_0 \vec{E} \quad (\text{СИ}) \quad (3.2)$$

$$\vec{\mu}_{\text{инд}} = \alpha_d \vec{E} \quad (\text{СГСЭ}) \quad (3.2a)$$

Под $\vec{E}$ понимается макроскопическое поле, являющееся результатом суперпозиции поля, создаваемого внешними источни-

ками, и поля зарядов, входящих в состав молекул. Величина ϵ_0 в формуле (3.2) — электрическая постоянная. ($\epsilon_0 = \frac{1}{4\pi \cdot 9 \cdot 10^9} \text{Ф/м}$).

Коэффициент пропорциональности α_d называют деформационной поляризуемостью. Она может быть представлена как сумма двух слагаемых:

$$\alpha_d = \alpha_{эл} + \alpha_{ат} \quad (3.3)$$

где $\alpha_{эл}$ и $\alpha_{ат}$ — электронная и атомная поляризуемости молекулы соответственно.

Электронная поляризуемость зависит от смещения электронов, атомная — от смещения атомных ядер и атомных групп. Чем более удалены внешние электроны молекулы (атома) от ядер, тем выше электронная поляризуемость. Смещение атомных ядер, тяжелых по сравнению с электронами, невелико, и $\alpha_{ат}$ составляет 5—10% от $\alpha_{эл}$. Поэтому приближенно $\alpha_d = \alpha_{эл}$.

Полярные молекулы в электрическом поле также испытывают деформационную поляризацию. Кроме того, под влиянием поля они ориентируются вдоль силовых линий поля, стремясь тем самым принять устойчивое положение, отвечающее минимуму потенциальной энергии. Это явление, называемое ориентационной поляризацией, дает макроскопический эффект, эквивалентный увеличению поляризуемости на величину $\alpha_{ор}$, называемую ориентационной поляризуемостью:

$$\alpha_{ор} = \frac{\mu^2}{3kT} \quad (3.4)$$

де k — постоянная Больцмана; T — температура, К.

Ориентационная поляризуемость обычно на порядок выше, чем α_d . Из уравнения (3.4) следует, что $\alpha_{ор}$ уменьшается с ростом T , так как тепловое движение препятствует ориентации молекул.

Полная поляризуемость α является суммой трех величин:

$$\alpha = \alpha_{эл} + \alpha_{ат} + \alpha_{ор} \quad (3.5)$$

Как следует из уравнений (3.2) и (3.4), в обеих системах единиц поляризуемость α имеет размерность объема.

МОЛЯРНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

В электрическом (электромагнитном) поле молекулы вещества поляризуются, и макроскопическое поле в веществе оказывается в ϵ раз меньше, чем оно было бы в вакууме, если бы заряды на проводниках, создающие поле, и сами проводники остались неизменными. Безразмерная величина ϵ — диэлектрическая проницаемость вещества характеризует влияние среды на взаимодействие зарядов. Величина ϵ входит в уравнение закона Кулона и может быть измерена сравнительно просто.

Диэлектрическая проницаемость связана с поляризуемостью молекул уравнением Клаузиуса — Мосотти:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4}{3} \pi N \alpha \quad (3.6)$$

где N — число молекул в единице объема.

Умножив обе части равенства (3.6) на отношение молекулярной массы вещества M к его плотности ρ , получим

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha = P \quad (3.6')$$

где N_A — постоянная Авогадро.

Функция P называется молярной поляризацией и имеет размерность объем/моль. Она характеризует поляризованность (интенсивность поляризации) $\vec{P}$ в объеме 1 моль при напряженности поля $\vec{E}$, равной единице ($\vec{P} = \sum p_i / V$).

Из уравнений (3.3), (3.4), (3.5) и (3.6') получаем уравнение Дебая:

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha_d + \frac{4}{9} \cdot \frac{\pi N_A \mu^2}{kT} = P_d + P_{ор} \quad (3.7)$$

Полная поляризация наблюдается только в статическом поле и поле низкой частоты. В поле высокой частоты диполи не успевают ориентироваться. Поэтому, например, в поле инфракрасного излучения возникает электронная и атомная поляризация, а в поле видимого света — только электронная поляризация ($P_{эл} = 4/3 \pi N_A \alpha_{эл}$), так как благодаря высокой частоте колебаний поля смещаются только легкие частицы — электроны. Для неполярных веществ $P_{ор} = 0$ и $P = P_d \approx P_{эл}$.

РЕФРАКЦИЯ

Электромагнитная теория Максвелла для прозрачных неполярных веществ приводит к соотношению

$$\epsilon = n^2 \quad (3.8)$$

где n — показатель преломления.

Для полярных веществ $\epsilon > n^2$.

Подставив в уравнение (3.6') величину n^2 вместо ϵ и $\alpha_{эл}$ вместо α [при выводе уравнения (3.8) учитывается только $\alpha_{эл}$], получим:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha_{эл} = P_{эл} = R \quad (3.9)$$

Величину $R = (n^2 - 1/n^2 + 2) M/\rho$ называют молярной рефракцией.*

Из уравнения (3.9) следует, что величина R , определяемая через показатель преломления вещества, служит мерой электронной поляризуемости его молекул.

В физико-химических исследованиях пользуются также удельной рефракцией:

$$r = \frac{R}{M} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho} \quad (3.10)$$

Удельная рефракция имеет размерность объема, отнесенного к массе вещества ($\text{см}^3/\text{г}$), а молярная — объема, отнесенного к количеству вещества ($\text{см}^3/\text{моль}$). Обычно, для простоты указывают см^3 , помня, однако, что речь идет об удельной или молярной рефракции. Весьма приближенно можно рассматривать молекулу как сферу радиуса r_m с проводящей поверхностью. Можно показать, что в этом случае

$$\alpha_{\text{эл}} = r_m^3 \quad (3.11)$$

Тогда из уравнения (3.9) получим:

$$R = \frac{4}{3} \pi r_m^3 N_A \quad (3.12)$$

Таким образом, молярная рефракция равна собственному объему молекул 1 моль вещества.

Для неполярных веществ $R \approx \Pi$, для полярных R меньше Π на величину ориентационной поляризации.

Как следует из уравнения (3.9), величина молярной рефракции определяется только поляризуемостью и поэтому не зависит от температуры и агрегатного состояния вещества. Таким образом, рефракция является характеристической константой вещества.

Аддитивность рефракции. Рефракция — мера поляризуемости молекулярной электронной оболочки.

Можно предположить, что поляризуемость молекулы приближенно равна сумме поляризуемостей составляющих ее атомов или ионов и, соответственно, молярная рефракция равна сумме атомных или ионных рефракций.** Рассчитывая рефракцию молекулы через рефракции составляющих ее частиц, следует учитывать также валентные состояния атомов и особенно их расположения, для чего вводят слагаемые — инкременты

* Показатель преломления n зависит от длины волны λ и равенство (3.9) строго справедливо для $\lambda = \infty$. Экстраполяция n к n_∞ проводится обычно по формуле Коши: $n = n_\infty + b/\lambda$. Константы n_∞ и b определяют, измерив n при двух разных λ , например λ_F и λ_C линий спектра водорода. В большинстве случаев определяют не R_∞ , а R_D измерив n_D для желтой D линии натрия.

** Под атомной (ионной) рефракцией понимают рефракцию 1 моль атомов (ионов).

двойной связи —C=C— , тройной связи $\text{—C}\equiv\text{C—}$ и др., а также поправки на особое положение отдельных атомов и групп в молекуле:

$$R = \sum R_A + \sum R_i \quad (3.13)$$

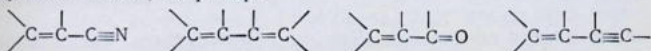
где R_A и R_i — соответственно атомные рефракции и инкременты связей. Значения R_A и R_i приведены в Справочнике Р (см. табл. 91).

Уравнение (3.13) выражает правило аддитивности молярной рефракции. Физически более обоснован способ расчета рефракции как суммы рефракций не атомов, а связей (C—H , O—H , N—H , C=O и т. д.), поскольку поляризуются светом именно валентные электроны, образующие связь. Оба метода приводят практически к одинаковым результатам.

Молярную рефракцию соединений, построенных из ионов, рассчитывают как сумму ионных рефракций.

Правило аддитивности (3.13) может быть использовано для установления строения молекул: сравнивают R , найденную из данных опыта, с рассчитанной по уравнению (3.13) для предполагаемой молекулярной структуры. Совпадение значений служит подтверждением предполагаемого строения. Расхождения до $0,2\text{—}0,4 \text{ см}^3$ относят за счет возможных погрешностей опыта и неточности самих аддитивных констант. У ионных соединений небольшие отклонения от аддитивности связаны с взаимной поляризацией ионов.

Наблюдаемое в ряде случаев явление экзальтации рефракции состоит в значительном превышении экспериментального значения R по сравнению с вычисленным по уравнению (3.13). Экзальтация указывает на наличие в молекуле сопряженных кратных связей, например:



В молекулах с такими связями π -электроны могут свободно перемещаться вдоль этой системы сопряженных связей. Они легко смещаются под действием поля, благодаря чему молекула обладает повышенной поляризуемостью, и наблюдается экзальтация рефракции. Если экспериментальное значение оказывается меньше рассчитанного по аддитивности, то либо неверна брутто-формула вещества, либо допущены погрешности при измерении.

Рефракция растворов. Аддитивность имеет место и для рефракции жидких смесей (растворов). Рефракция смеси равна сумме рефракций компонентов, отнесенных к их долям в смеси*.

Для молярной рефракции бинарной смеси можно написать:

$$R = x_1 R_1 + (1 - x_1) R_2 \quad (3.14)$$

* Исключение составляют смеси с сильным межмолекулярным взаимодействием, приводящим к ассоциации.

аналогично для удельной рефракции:

$$r = g_1 r_1 + (1 - g_1) r_2 \quad (3.15)$$

где индексы 1 и 2 относятся к компонентам; x_1 и g_1 — доли первого компонента, молярная в уравнении (3.14) и массовая в уравнении (3.15) соответственно.

Формулы (3.14) и (3.15) используются для определения состава смесей и рефракции компонентов.

Рефракция и размеры молекул. Рефракцию можно использовать для вычисления средней электронной поляризуемости молекулы или иона [см. уравнение (3.9)] и эффективного радиуса частицы [см. уравнение (3.12)]. Следует помнить, что полученное значение r_m верно лишь как первое приближение.

Дисперсия молярной рефракции. Дисперсией называется зависимость рефракции или показателя преломления света от длины волны. При нормальной дисперсии показатель преломления n возрастает с уменьшением длины волны. Дисперсию можно характеризовать разностью значений рефракции ($R_\alpha - R_\beta$) при двух различных длинах волн α и β . Однако чаще мерой дисперсии служит безразмерная величина — относительная дисперсия

$$\omega_{FCD} = \frac{n_F - n_C}{n_D - 1} \cdot 10^3 \quad (3.16)$$

где n_F , n_C и n_D — показатели преломления, измеренные для линий F ($\lambda = 486,1$ нм) и C ($\lambda = 656,3$ нм) водорода и линии D натрия ($\lambda = 589,3$ нм).

Относительная дисперсия ω_{FCD} очень чувствительна к присутствию и положению кратных связей в молекуле, например для парафинов $\omega_{FCD} \approx 17$, а для ароматических соединений $\omega_{FCD} = 30^*$. Это позволяет по дисперсии и показателю преломления определить принадлежность углеводорода к тому или иному классу соединений. Для этого пользуются специальной классификационной таблицей (см. Б. В. Иоффе. Рефрактометрические методы в химии. Л., Химия, 1983).

РАСЧЕТ ДИПОЛЬНЫХ МОМЕНТОВ ИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Для определения дипольных моментов молекул используют уравнение Дебая (3.7) в форме

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = P_d + \frac{4}{9} \pi N_A \frac{\mu^2}{kT} \quad (3.17)$$

* Чувствительность эта обусловлена тем, что парафины поглощают свет в дальней, а ароматические соединения в ближней ультрафиолетовой области. Так как показатель преломления быстро возрастает вблизи полосы поглощения, разность n_F и n_C , а с ней и дисперсия становится у ароматических соединений относительно большой.

Первый метод определения сводится к измерению диэлектрической проницаемости ϵ и показателя преломления n_D при постоянной температуре. Измерив ϵ , рассчитывают стоящую в левой части равенства полную поляризацию. Величину деформационной поляризации заменяют на практически равную ей R_D — рефракцию, рассчитанную по показателю преломления n_D для желтой D-линии натрия.

Дипольный момент рассчитывают по уравнению, полученному из равенства (3.7) при замене Π_d на R_D :

$$\mu = 4,3 \sqrt{(\Pi - R_D) T \cdot 10^{-32}} \text{ (Кл·м);} \quad (3.18)^*$$

$$\mu = 0,0128 \sqrt{(\Pi - R_D) T} \text{ (Д)}$$

Вычислить дипольный момент по уравнению (3.18) можно, когда исследуемое вещество находится в состоянии газа или разбавленного раствора в неполярном растворителе. (В последнем случае расчет будет менее точен.) Для чистых полярных жидкостей этот способ расчета неприменим, поскольку не учитывается электростатическое взаимодействие полярных молекул и их ассоциация.

Молекулы полярных веществ, находящиеся в состоянии разбавленных растворов в неполярных растворителях, удалены друг от друга и ассоциированы в очень малой степени. Вследствие этого поляризацию раствора можно принять равной сумме поляризаций растворителя и растворенного вещества.

Связь между поляризацией раствора Π и поляризациями растворителя Π_1 и растворенного вещества Π_2 выражается уравнением

$$\Pi = \Pi_1 x_1 + \Pi_2 x_2$$

или

$$\Pi_2 = \frac{\Pi - \Pi_1 x_1}{x_2} \quad (3.19)$$

где x_1 и x_2 — соответственно молярные доли растворителя и растворенного вещества.

Измеряют диэлектрические проницаемости и плотности раствора и чистого растворителя. Тогда

$$\Pi = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M_1 x_1 + M_2 x_2}{\rho}; \quad \Pi_1 = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \cdot \frac{M_1}{\rho_1}$$

Найдя Π и Π_1 , рассчитывают Π_2 . Аналогично определяют рефракцию, и по формуле (3.18) находят μ .

* Точность этого выражения тем выше, чем меньшую долю от Π составляет Π_d , т. е. чем больше измеряемый дипольный момент. Если $\rho_{ор} < 1 \text{ см}^3$, необходимо учитывать также атомную поляризацию. Строго говоря, в (3.18) надо подставлять не Π , а Π_∞ — значение Π , экстраполированное на бесконечное разбавление. Такую экстраполяцию выполняют, сделав 3—4 измерения ϵ для растворов разной концентрации.

Менее точно можно рассчитать дипольные моменты молекул по величинам диэлектрической проницаемости и показателям преломления чистых жидкостей.

Хорошие результаты для чистых полярных жидкостей дают уравнения, выведенные с учетом взаимодействия диполей, например уравнение Онзагера:

$$\mu^2 = \frac{9kT}{4\pi N_A} \cdot \frac{M}{\rho} \cdot \frac{(\epsilon - n^2)(2\epsilon - n^2)}{\epsilon(n^2 + 2)^2} \quad (3.20)$$

или уравнение Сыркина:

$$\mu^2 = \frac{9kT}{4\pi N_A} \cdot \frac{[(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2) - (n^2 - 1)/(n^2 + 2)] \cdot M/\rho}{1 - [(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)]^2} \quad (3.21)$$

Обе формулы неприменимы к жидкостям, в которых имеется ассоциация за счет водородных связей (например, вода, спирт).

Второй, более точный метод определения μ состоит в измерении диэлектрической проницаемости диэлектрика в газообразном состоянии или в разбавленном растворе при нескольких температурах.

Уравнение Дебая (3.17) можно представить в виде уравнения прямой $P = A + B/T$, где $A = P_d$ и $B = 4/9\pi N_A \mu^2/k$ — константы, не зависящие от температуры.

Измерив ϵ при нескольких температурах, строят график $P = f(1/T)$. Прямая отсекает на оси абсцисс отрезок $A = P_d$. Тангенс угла наклона равен B . Отсюда находят дипольный момент (в Д)

$$\mu = 0,0128 \sqrt{B} \quad (3.22)$$

Из $A = P_d$ рассчитывают деформационную поляризуемость α_d . Если известна $R_\infty = 4/3\pi N_A \alpha_{эл}$, то отсюда определяют $\alpha_{ат} = \alpha_d - \alpha_{эл}$.

Дипольные моменты многоатомных молекул приближенно равны геометрической сумме моментов отдельных связей и атомных групп в молекуле. Сравнивая экспериментальное значение дипольного момента с рассчитанным по правилу векторной суммы, можно судить о справедливости предполагаемого расположения групп в молекуле, величине валентных углов и т. п.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

РЕФРАКТОМЕТРИЯ

Экспериментальное определение рефракции вещества сводится к измерению его показателя преломления и плотности.

* Дипольные моменты определяются по формуле (3.20) с точностью до $1/4$ Д.

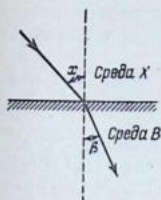


Рис. 3.1. Преломление луча на границе двух прозрачных сред.

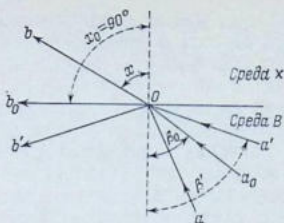


Рис. 3.2. Схема направления лучей при полном внутреннем отражении:

a_0b_0 — ход лучей при предельном угле; $a'b'$ — ход лучей при полном внутреннем отражении.

Измерение показателя преломления. Когда свет пересекает границу раздела двух прозрачных сред X и B (рис. 3.1), между углом падения x и углом преломления β имеет место соотношение (закон преломления света)

$$\sin x / \sin \beta = n_{BX} = n_B / n_X \quad (3.23)$$

Здесь n_{BX} — величина постоянная, называемая относительным показателем преломления среды B по отношению к среде X ; если в качестве среды X выбран вакуум, то показатель преломления n_{BX} называют абсолютным показателем преломления и обозначают n_B^* . Среда с большим показателем преломления называется оптически более плотной. Допустим, что $n_B > n_X$. Тогда

$$\sin x / \sin \beta = n_B / n_X > 1 \quad (3.24)$$

Если луч будет идти из среды B по направлению к среде X , то при некотором угле $\beta = \beta_0$ угол x примет значение $x_0 = 90^\circ$. При этом луч, дойдя до поверхности раздела, далее пойдет вдоль этой поверхности:

$$\sin 90^\circ / \sin \beta_0 = 1 / \sin \beta_0 = n_B / n_X \quad (3.25)$$

Если направить луч в среде B под углом $\beta' > \beta_0$, то он вообще не попадает в среду X , отразившись от поверхности раздела (рис. 3.2). Это явление называется полным внутренним отражением. Угол β_0 носит название предельного угла.

На измерении предельного угла основано действие рефрактометров — приборов, применяемых для измерения показателя преломления жидкостей и твердых тел. В лабораторном практикуме обычно применяются рефрактометры двух типов.

К первому относятся рефрактометр типа Аббе и его отечественная модель — ИРФ-22, а также рефрактометр РЛ. Эти приборы приспособлены для быстрого определения показателей

* $n_B = 1,0027n$ по воздуху.

преломления малых количеств жидкостей. Их важнейшая особенность состоит в использовании «белого» света, дневного или электрического, причем отсчет по прибору дает показатель преломления, равный показателю n_D , измеренному для монохроматического света желтой линии D в спектре натрия. При известном навыке отсчеты воспроизводятся с точностью до $2 \cdot 10^{-4}$ для показателя преломления и средней дисперсии.

Ко второму типу (тип рефрактометра Пульфриха) относится модель ИРФ-23. Отличительной особенностью этих рефрактометров является использование источников света с линейчатым спектром и измерительных призм с преломляющим углом 90° . На этих приборах можно измерять показатель преломления с точностью до $1 \cdot 10^{-4}$, однако по сравнению с рефрактометрами первого типа они сложнее в обращении и требуют специальных источников света. Шкала здесь градуирована в углах и нужно производить пересчет на показатель преломления. Однако с помощью этих приборов можно определять показатель преломления при разных длинах волн и измерять дисперсию с точностью до $3 \cdot 10^{-5}$, что приближает их к прецизионным рефрактометрам.

При измерениях показателя преломления обязательно термостатирование с точностью до $\pm 0,2^\circ$, для чего в приборах всех типов через нагревательное приспособление (рубашки призм) подают воду от термостата.

Рефрактометр типа Аббе. На этом приборе можно измерять показатель преломления жидкостей в интервале 1,3—1,7.

Главной частью прибора являются две прямоугольные призмы, сложенные диагональными плоскостями, между которыми помещается небольшое количество жидкости (1—2 капли).

Перед началом работы поверхности обеих призм осторожно протирают мягкой тряпочкой или фильтровальной бумагой, не нажимая, чтобы не повредить полированную поверхность измерительной призмы, затем наносят на нее каплю — другую исследуемой жидкости. Плоскости призм прижимаются друг к другу, и жидкость растекается между ними тонким слоем (0,1—0,2 мм).

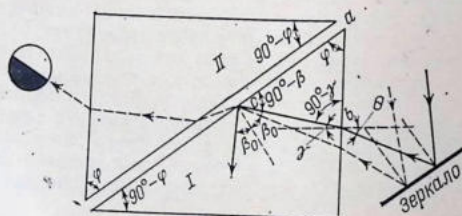
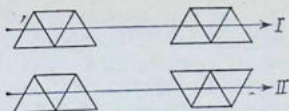


Рис. 3.3. Схема хода лучей в призмах рефрактометра типа Аббе.

Рис. 3.4. Схема двух крайних положений призмы компенсатора.



Грань одной из призм освещается рассеянным светом, отраженным от зеркала. Лучи света проходят через призму, слой жидкости, вторую призму и, выходя наружу, попадают в зрительную трубу (рис. 3.3).

Поворачивая призмы относительно источника света, можно добиться такого их положения, что часть лучей, вошедших в первую призму, испытает полное внутреннее отражение на границе раздела призма — слой жидкости и вследствие этого не попадет ни во вторую призму, ни в зрительную трубу. Другая часть лучей, падающих на границу раздела призма — слой жидкости под углами, меньшими предельного, попадет в зрительную трубу, в результате чего одна часть поля зрения окажется неосвещенной, другая — освещенной.

Призмы поворачивают до тех пор, пока граница раздела света и тени не совпадет с находящимся в поле окуляра крестом нитей*. Тогда с помощью связанного с призмами указателя, расположенного на неподвижной шкале рефрактометра, отсчитывают показатель преломления. В модели ИРФ-22 стеклянная шкала, скрытая в корпусе, вращается одновременно с призмным блоком. Она подсвечивается зеркалом и проектируется в поле зрения трубы, в котором видны граница светотени, крест, деление шкалы и ее визирный штрих.

Согласно формуле (3.25) показатель преломления исследуемой жидкости n_x связан с показателем преломления призмы соотношением

$$n_x = n_B \sin \beta_0 \quad (3.26)$$

Очевидно, что n_x должен быть меньше показателя преломления измерительной призмы. Устройство прибора позволяет по шкале рефрактометра прочесть непосредственно значения n_x .

Наше рассуждение и применение уравнения (3.25) основаны на допущении, что мы пользовались монохроматическим светом. При использовании «белого» света для измерения показателя преломления резкой границы света и тени в поле зрения не будет, так как вследствие дисперсии появится ряд границ различных цветов (спектр).

Устранение этого явления (ахроматизация) производится с помощью компенсатора (рис. 3.4), расположенного в нижней части зрительной трубы.

Компенсатор состоит из двух призм Амичи, которые могут вращаться вокруг общей оси в противоположных направлениях.

* Если поле зрения остается темным при всех положениях, то это указывает на плохое заполнение жидкостью пространства между призмами.

Призма Амичи склеена из трех частей, подобранных так, что желтые лучи не меняют направления, проходя через призму. Белый свет, пройдя через компенсатор при положении призм I (см. рис. 3.4), разложится в спектр (суммарная угловая дисперсия максимальна), а при положении призм II остается неразложенным (суммарная дисперсия равна нулю). Когда на компенсатор попадает разложенный на составные части свет, можно избрать такое относительное положение призм компенсатора, при котором их суммарная дисперсия равна по величине и противоположна по знаку дисперсии светового пучка, прошедшего через призмный блок рефрактометра. Тогда суммарная дисперсия системы блок—компенсатор станет равной нулю. Разложенный ранее пучок при этом вновь соберется в белый луч, направление которого совпадет с неизменным направлением желтого луча. В поле зрения появится резкая граница, положение которой соответствует лучу определенной длины волны — желтой *D*-линии натрия, несмотря на то, что поле зрения освещено белым светом.

Отсчет по шкале производят до тысячных долей, десятитысячные доли оцениваются на глаз. При известном навыке отсчеты воспроизводятся с точностью до $(1 \div 2) \cdot 10^{-4}$. По окончании отсчета поверхности призм протирают, как описано выше, промывают спиртом или эфиром, вновь вытирают и оставляют призмы раскрытыми на 2—3 мин для просушки.

Рефрактометр ИРФ-23. Главной частью прибора является прямоугольная призма, одна из граней которой расположена горизонтально, другая — вертикально*. К горизонтальной грани приклеен цилиндрический сосуд, заполняемый испытуемой жидкостью. Свет падает на сосуд с жидкостью через собирающую линзу, наблюдение ведут в зрительную трубу. Угол между горизонталью и направлением выходящего луча измеряют при помощи шкалы. Схема хода лучей в рефрактометре ИРФ-23 показана на рис. 3.5. Луч *a* монохроматического света направляется в призму параллельно горизонтальной поверхности раздела жидкость — стекло. Пройдя через жидкость и призму, луч выходит, образуя со своим первоначальным направлением угол *i*. В призме угол между перпендикуляром к поверхности раздела и направлением луча составляет β_0 градусов. Направление лучей было бы таким же, если бы луч *a'* входил в призму со стороны ее вертикальной грани (справа) и, покидая призму, попадал последовательно в жидкость и в воздух, выходя параллельно горизонтальной поверхности раздела жидкость — стекло. Отсюда следует, что угол β_0 — предельный. Величины углов β_0 и *i* связаны формулой

$$n_x = \sqrt{n_B^2 - \sin^2 i} \quad (3.27)$$

* Прибор имеет три сменные измерительные призмы с интервалами измерений показателя преломления 1,30—1,60; 1,55—1,70; 1,65—1,78.

где n_x — показатель преломления жидкости, $n_x = n_B \sin \beta_0$; n_B — показатель преломления призмы (указывается в паспорте прибора).

Для определения угла i крест нитей, расположенный в фокальной плоскости окуляра трубы, наводят на верхнюю границу спектральной полосы (не на середину!) и производят отсчет. Отсчетное устройство состоит из микроскопа со спиральным микрометром. Для наводки витков спирали микрометра на градусные штрихи лимба (шкалы) служит маховичок, расположенный под окуляром микроскопа. В поле зрения микроскопа видны одновременно: два-три градусных штриха лимба, обозначенных на рис. 3.6 цифрами «11», «12», «13», неподвижная вертикальная шкала десятых долей градуса с делениями от «0» до «10», круговая шкала для отсчета сотых и тысячных долей градуса и десять двойных витков спирали. Для производства отсчета подводят двойной виток спирали, вращая маховичок так, чтобы градусный штрих оказался точно посередине между двумя линиями витка. Номер этого градусного штриха дает целое число градусов (здесь 12°). Десятые доли определяют числом целых делений неподвижной вертикальной шкалы, пройденных градусным штрихом (здесь 2). Сотые и тысячные градуса отсчитываются против вертикального индекса по круговой шкале (здесь 72). Десятитысячные оцениваются на глаз. На рис. 3.6 окончательный отсчет будет $12,2726^\circ$. Отсчет повторяют 5—6 раз и берут среднее значение.

Осветитель отсчетного устройства используют также и при установке нулевой точки.

Перед измерением определяют нулевую точку. Обычно, когда оптическая ось зрительной трубы перпендикулярна вертикальной грани призмы, отсчет по шкале дает вместо нуля небольшой угол θ , называемый нулевой точкой призмы. Эту величину надо вычитать из показаний шкалы.

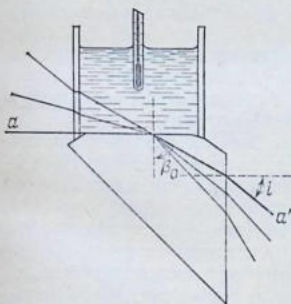


Рис. 3.5. Схема хода лучей в рефрактометре ИРФ-23.

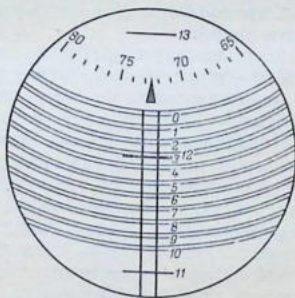


Рис. 3.6. Поле зрения спирального микрометра.

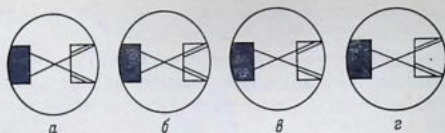


Рис. 3.7. Определение нулевой точки:

а или б — труба установлена перпендикулярно к призме; в или г — труба наклонена по отношению к призме.

Для определения θ освобождают арретир, поворачивают зрительную трубу с лимбом, пока нулевой градусный штрих лимба не расположится в начале отсчетного микрометра, а в поле зрения трубы не появится ярко освещенное окно с изображением креста. Затем лимб арретируют. Вращают микрометрический винт, добиваясь симметричного расположения креста и его изображения, как показано на рис. 3.7, и производят отсчет.

После измерения исследуемую жидкость извлекают из стаканчика с помощью пипетки. Чтобы не повредить полированной поверхности призмы, на носик пипетки насаживают резиновую трубку. Носик опускают к передней поверхности призмы, не касаясь им полированной входной грани. Затем кювету таким же образом несколько раз промывают и сушат током воздуха.

Как указывалось выше, для работы с рефрактометром ИРФ-23 используются источники света с линейчатым спектром. Обычно ими служат разрядные трубки с водородом или гелием и натриевые или ртутные лампы. Разрядная трубка устанавливается в специальном зажиме перед конденсором так, чтобы капиллярная часть ее располагалась на оптической оси конденсора. Трубку включают только на время измерений, так как продолжительное непрерывное употребление снижает яркость линий.

Натриевые или ртутные лампы устанавливают на расстоянии 30—50 см за рефрактометром так, чтобы их свет отражался от специальной призмы, вводимой поворотом кронштейна, и падал на верхнюю часть измерительной призмы.

Определение плотности жидкости. Для определения плотности можно воспользоваться капиллярным пикнометром. Промытый хромовой смесью, водой и высушенный пикнометр взвешивают на аналитических весах. Рекомендуется перед взвешиванием выдержать пустой пикнометр минуту — две в термостате, вытереть досуха чистой тряпкой и оставить около весов на 10 мин. После взвешивания пикнометр заполняют водой и закрывают пробкой. Пикнометр ставят в термостат, в специальное гнездо, и выдерживают 15—20 мин при той температуре, при которой будет определяться показатель преломления. Если при этом объем воды увеличится, избыток ее сливают, если

уменьшится, в пикнометр добавляют ее до метки. Затем пикнометр извлекают из термостата и через 10 мин взвешивают. Аналогично производят заполнение и взвешивание пикнометра с испытуемой жидкостью.

Плотность жидкости рассчитывают по уравнению

$$\rho = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \rho_{H_2O} \quad (3.28)$$

где m_0 — масса пустого пикнометра; m_1 — масса пикнометра с водой; m_2 — масса пикнометра с исследуемой жидкостью; ρ_{H_2O} — плотность воды, г·см⁻³.

Проверка шкалы рефрактометра. Перед выполнением работы проверяют шкалу рефрактометра по стандартному веществу по указанию преподавателя. При этом выявляется систематическая погрешность прибора, и в результаты последующих измерений вводится соответствующая поправка.

Измерения и вычисления. Все измерения, требуемые для определения рефракции, производят с максимальной точностью.

Работа 1. Аддитивность рефракции

Цель работы. Экспериментальное изучение аддитивности рефракции.

Порядок выполнения работы. Измеряют показатель преломления и плотность органической жидкости при одной и той же температуре. Вещество выбирают по указанию преподавателя.

По уравнению (3.9) вычисляют мольную рефракцию и сравнивают со значением R , рассчитанным по правилу аддитивности. Рефракции атомов и связей берут из таблицы (см. Справочник Р., табл. 91). Ионные рефракции приведены в табл. 3.1.

Допустим, что опытным путем найдены рефракции толуола, молекула которого состоит из 7 атомов углерода, 8 атомов во-

Таблица 3.1. Ионные рефракции (в см³/моль)
(R_D , газ, R_D , раств по Фаянсу; R_D , крист по Бокио и Бацанову)

Ионы	R_D , газ	R_D , раств	R_D , крист	Ионы	R_D , газ	R_D , раств	R_D , крист
Li ⁺	0,08	—0,32	0,20	NH ₄ ⁺	4,13	4,31	3,87
Na ⁺	0,47	0,20	0,47	NH ₃	5,63	5,33	—
K ⁺	2,25	2,25	2,25	NO ₃ ⁻	11,01	11,01	10,69
Rb ⁺	3,79	3,79	3,79	CN ⁻	8,68	8,68	8,36
Cs ⁺	6,53	6,53	6,53	CNS ⁻	17,78	17,78	16,49
Ca ²⁺	1,40	0,71	1,40	S ²⁻	22,70	—	13,40
Sr ²⁺	2,58	1,89	2,58	SO ₄ ²⁻	14,72	14,72	14,60
Ba ²⁺	4,73	4,37	4,73	F ⁻	2,44	2,60	3,37
H ⁺	0	—0,61	0	Cl ⁻	9,06	9,06	8,68
H ₂ O	3,76	3,71	3,7 (лед)	Br ⁻	12,66	12,66	11,86
HO ⁻	4,76	5,15	4,44	I ⁻	19,22	19,22	17,70
O ²⁻	6,95		6,28				

дорода и имеет три двойные связи. Отсюда:

$$R = 7 \cdot 2,418 + 8 \cdot 1,110 + 3 \cdot 1,733 = 31,005 \text{ см}^3/\text{моль}$$

С целью достижения наибольшей точности результатов необходимо произвести несколько измерений как плотности жидкости, так и ее показателя преломления.

Данные измерений заносят в таблицу:

№ измерения	Масса пустого пикнометра	Масса пикнометра с водой	Масса пикнометра с жидкостью	Плотность ρ	Показатель преломления n	$\frac{R}{n^2-1} \times \frac{n^2+2}{M} \times \frac{1}{\rho}$	$r = \frac{R}{M}$

Вычисляют относительную и абсолютную погрешности в определении $r = R/M$ и сравнивают среднее экспериментальное значение $r_{\text{оп}}$ с вычисленным по справочной таблице. Разность между $r_{\text{оп}}$ и $r_{\text{выч}}$ должна быть меньше средней погрешности. Большое расхождение будет указывать на неправильность измерений и наличие некоторой систематической погрешности. При наличии в молекуле сопряженных связей большая разность ($R_{\text{оп}} - R_{\text{выч}}$) может также указывать на экзальтацию рефракции. По указанию преподавателя рассчитывают, исходя из рефракции соединения, поляризуемость и эффективный радиус молекулы.

Работа 2. Рефракция смеси двух жидкостей

Цель работы. Изучение аддитивности рефракции смеси.

Порядок выполнения работы. Приготавливают смесь двух органических жидкостей. Процентный состав ее указывается преподавателем приблизительно, но взятые количества компонентов взвешиваются с необходимой точностью, затем точно рассчитываются концентрации. После приготовления раствора определяют его плотность, показатель преломления и рассчитывают удельную рефракцию.

По табличным данным рассчитывают удельные рефракции компонентов и по уравнению (3.15) — теоретическое значение рефракции смеси. Полученное значение рефракции сравнивают с экспериментальным. Результаты работы заносят в таблицу:

№ опыта	Масса пикнометра	Масса пикнометра с водой	Масса пикнометра с раствором	Плотность раствора ρ	Показатель преломления раствора n	Рефракция раствора $r_{\text{оп}}$	Рефракция 1-го компонента r_1	Рефракция 2-го компонента r_2	Рефракция раствора $r_{\text{выч}}$	$r_{\text{оп}} - r_{\text{выч}}$

Работа 3. Анализ бинарной смеси

Цель работы. Определение количественного состава смеси по рефракции.

Порядок выполнения работы. Получают у руководителя жидкую смесь двух известных веществ. Измеряют показатель преломления смеси, определяют ее плотность и рассчитывают удельную рефракцию r . Удельные рефракции компонентов r_1 и r_2 определяют по табличным значениям ρ и n компонентов (ρ и n компонента должны относиться к одной и той же температуре). На основании уравнения (3.15) рассчитывают состав смеси:

$$g_1 = (r - r_2)/(r_1 - r_2); \quad g_2 = 1 - g_1$$

где g_1 и g_2 — массовые доли компонентов.

Результаты опытов сводят в таблицу, аналогичную приведенной в работе 2.

Работа 4. Определение рефракции растворенного вещества

Цель работы. Определение рефракции растворенного вещества по рефракции раствора и растворителя и процентному составу раствора.

Порядок выполнения работы. Рефракция кристаллического вещества (например, глюкозы) может быть определена из рефракции его раствора. В этой задаче известными величинами будут: a — процентное содержание вещества в растворе, r — удельная рефракция раствора и r_1 — удельная рефракция растворителя. Рефракция растворенного вещества r_2 вычисляется следующим образом.

Подставив в уравнение (3.15)

$$g_2 = a/100 \quad \text{и} \quad g_1 = (100 - a)/100$$

и решая уравнение относительно r_2 , получим:

$$r_2 = [100r - (100 - a)r_1]/a$$

Определив a и r , как в работе 2, и вычислив по табличным данным r_1 , рассчитывают r_2 . Если известна молекулярная масса, то вычисляют молярную рефракцию. Результаты заносят в таблицу:

№ опыта	Масса пикнометра	Масса пикнометра с водой	Масса пикнометра с раствором	Плотность раствора	Показатель преломления	r раствора	r_1 растворителя	r_2 или R_2

Если растворенное вещество — соль, полученное значение сопоставляют по указанию преподавателя с величиной R_2 , рассчитанной по сумме рефракций свободных ионов, и с R_2 , рассчитанной по ρ и n_D кристаллической соли (плотности и показателя преломления кристаллов см.: Справочник химика. Изд. 3-е. Т. I и II. Л., «Химия», 1971).

Примечание. Концентрация раствора не должна быть слишком мала (не ниже 4%), иначе возможна большая погрешность в определении n_D при небольших погрешностях в ρ и n_D .

Работа 5. Определение концентрации раствора по показателю преломления

Цель работы. Использование рефрактометрических измерений для определения концентрации раствора.

Порядок выполнения работы. На практике определять концентрацию раствора можно по величине показателя преломления, если известна зависимость последнего от концентрации. Показатели преломления многих растворов (бинарных систем), имеющих промышленное значение, измерены в широком диапазоне концентраций и табулированы.

Для определения концентрации раствора строят по табличным данным градуировочный график и, измерив показатель преломления исследуемого раствора при той же температуре, что указана в таблицах, графической интерполяцией находят концентрацию раствора.

Если табличных данных нет, готовят ряд растворов известной концентрации, измеряют их показатели преломления и по полученным данным строят градуировочный график. Этот метод использован, например, в работе по определению состава пара двухкомпонентной системы.

Дипольный момент и поляризуемость молекул

Принцип измерения диэлектрической проницаемости. Экспериментальное определение дипольных моментов может быть выполнено путем измерения диэлектрической проницаемости растворов и чистых жидкостей. Для этой цели применяются диэлькометры различной конструкции. В лабораторном практикуме достаточно надежные результаты могут быть получены с помощью прибора для измерения межэлектродных емкостей Е8-1. Принцип измерения основан на применении мостовой схемы, изображенной на рис. 3.8. Схема состоит из конденсатора переменной емкости C_x , эталонного конденсатора C_2 , сопротивлений R_1 и R_2 , конденсатора переменной емкости C , подключенного параллельно сопротивлению R_2 .

На диагональ моста BD подается напряжение от генератора высокой частоты Γ 465 кГц. Если схема не сбалансирована, между точками А и Б возникает напряжение, которое через

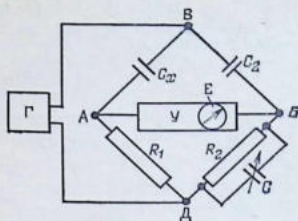


Рис. 3.8. Принципиальная схема прибора Е8-1.

усилитель $У$ подается на сетку измерительной электронной лампы. Чем меньше напряжение между точками A и B , тем больше анодный ток лампы. При балансе схемы напряжение на диагонали BA равно нулю и анодный ток максимален. При этом отклонение стрелки индикаторного прибора E от нулевой отметки будет наибольшим. Определение измеряемой емкости сводится к установлению баланса схемы, что достигается изменением угла поворота пластин конденсатора переменной емкости C .

Внешняя панель прибора Е8-1 изображена на рис. 3.9.

Перед проведением измерений прибор включают в сеть при помощи тумблера 4. Прибор прогревают, выдерживая его во включенном состоянии в течение 10 мин, затем переключатель «множитель» 3 поворачивают в положение 1. Все дальнейшие операции проводят, не меняя положения этого переключателя. После прогрева прибора следует убедиться, что в отсутствие измеряемой емкости показания барабана и лимба 8 находятся в нулевом положении. Для этого регулятор «чувствительность» 7 поворачивают в крайнее левое положение (минимальная чувствительность), затем вращением лимба 8 добиваются макси-

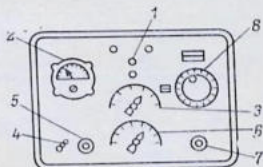


Рис. 3.9. Внешняя панель прибора Е8-1:

1 — выводные клеммы для включения измерительного конденсатора; 2 — индикаторный гальванометр; 3 — переключатель поддиапазонов «множитель»; 4 — тумблер для включения прибора в сеть; 5 — сигнальная лампочка; 6 — ручка «компенсация потерь» R_2 ; 7 — регулятор «чувствительность»; 8 — барабан и лимб конденсатора переменной емкости.

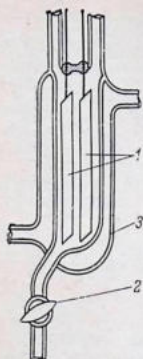


Рис. 3.10. Измерительный конденсатор:

1 — электроды; 2 — кран для слива жидкости; 3 — термостатирующая рубашка.

мального отклонения стрелки индикаторного прибора 2. Увеличивают чувствительность поворотом регулятора 7 вправо и опять добиваются максимального отклонения стрелки индикаторного прибора 2.

При этом поворотом ручки «компенсация потерь» R_x 6 увеличивают по возможности отклонение стрелки индикаторного прибора. При максимальной чувствительности (регулятор «чувствительность» 7 в крайнем правом положении) вращением барабана 8 и ручки R_x 6 снова добиваются максимального отброса стрелки. В положении максимального отклонения стрелки производят отсчет емкости по барабану и лимбу 8. Величина измеряемой емкости находится путем суммирования показаний барабана с показаниями лимба. Для исправного прибора при отсутствии измеряемой емкости это показание должно быть равно 0.00.

После проверки установления нуля определяют емкость «пустого» сосуда C_0 (между пластинами измерительного конденсатора находится воздух). С этой целью измерительный сосуд (рис. 3.10), предварительно промытый бензолом и высушенный продуванием теплого воздуха, вставляют в выводные клеммы 1 прибора. Измерение емкости производят вышеописанным способом.

Не отсоединяя сосуда от прибора, с помощью пипетки заливают в него исследуемый раствор так, чтобы пластины конденсатора были полностью погружены в раствор. Определяют емкость C_x . Затем определяют емкость сосуда, заполненного чистым растворителем, C_1 .

При каждом измерении, проведенном с присоединением к прибору сосудов, отсчет дает значение суммарной емкости, складывающейся из собственной емкости измерительного сосуда C' и емкости соединительных проводов C_{Π} . На этом основании можно записать следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} C_0 &= C_0' + C_{\Pi} \\ C_1 &= C_1' + C_{\Pi} \\ C_x &= C_x' + C_{\Pi} \end{aligned} \quad (3.29)$$

Поскольку измерительный сосуд является плоским конденсатором, его емкость выражается известной формулой

$$C' = K\epsilon \quad (3.30)$$

где $K = S/4\pi d$ (S — площадь пластин конденсатора, d — расстояние между ними).

С учетом сказанного из (3.29) и (3.30) для одного и того же сосуда получаем

$$\begin{aligned}C_0 &= K\varepsilon_0 + C_{\Pi} \\C_1 &= K\varepsilon_1 + C_{\Pi} \\C_x &= K\varepsilon_x + C_{\Pi}\end{aligned}\quad (3.31)$$

где ε_0 , ε_1 и ε_x — соответственно диэлектрическая проницаемость воздуха ($\varepsilon_0=1$), растворителя и раствора.

Решая систему уравнений (3.31), получаем следующее выражение для расчета диэлектрической проницаемости раствора:

$$\varepsilon_x = 1 + \frac{(\varepsilon_1 - 1)(C_x - C_0)}{C_1 - C_0} \quad (3.32)$$

Уравнение (3.32) применимо не только для определения диэлектрической проницаемости растворов, но и чистой полярной жидкости. В последнем случае для получения величины C_1 измеряют емкость сосуда с любой неполярной жидкостью, диэлектрическая проницаемость которой (ε_1) точно известна.

Работа 6. Определение дипольного момента по измерению поляризации раствора

Цель работы. Определить дипольный момент вещества, измерив диэлектрическую проницаемость и плотность его растворов в неполярном растворителе.

Порядок выполнения работы. Готовят 4—5 растворов различных концентраций сливанием известных объемов полярной жидкости и бензола из бюретки. Объем каждого раствора равен 25 мл. Составы растворов рекомендуется подбирать таким образом, чтобы их диэлектрическая проницаемость не превышала 15,00. Этому условию удовлетворяют бензольные растворы ацетона, нитробензола, ортонитротолуола, хлороформа, пиридина, взятые в следующих концентрациях (в объемных процентах): 5; 10; 20; 40; 60.

Определяют плотность каждого раствора пикнометрическим методом [см. уравнение (3.28)] и диэлектрическую проницаемость с помощью прибора Е8-1. Все измерения выполняют при одной и той же температуре.

Зная плотность ρ_x и диэлектрическую проницаемость ε_x , вычисляют удельную поляризацию каждого раствора по формуле

$$p = \frac{\varepsilon_x - 1}{\varepsilon_x + 2} \cdot \frac{1}{\rho_x} \quad (3.33)$$

Применяя эту же формулу, рассчитывают удельную поляризацию растворителя p_1 по табличным значениям ε_2 и ρ_1 .

Величина p связана с удельными поляризациями растворителя p_1 и растворенного вещества p_2 следующим уравнением

$$p = g_1 p_1 + g_2 p_2$$

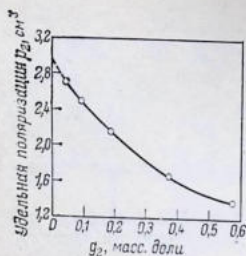


Рис. 3.11. График функции $p_2 = \varphi(g_2)$ для раствора ацетона в бензоле.

из которого получаем:

$$p_2 = (p - g_1 p_1) / g_2 \quad (3.34)$$

где g_1 и g_2 — массовые доли растворителя и растворенного вещества соответственно, которые вычисляются по экспериментальным значениям плотности растворов и их концентраций, выраженных в объемных процентах.

По полученным значениям p_2 и g_2 строят график функции $p_2 = \varphi(g_2)$ (рис. 3.11).

Экстраполяцией значений p_2 на $g_2 = 0$ по этому графику находят удельную поляризацию растворенного вещества при бесконечном разбавлении $p_{2\infty}$. Затем вычисляют молярную поляризацию

$$\Pi_{2\infty} = p_{2\infty} M_2 \quad (3.35)$$

где M_2 — молекулярная масса растворенного вещества.

По найденному значению $\Pi_{2\infty}$ с помощью уравнения (3.18) рассчитывают дипольный момент. Необходимое для этого расчета значение рефракции R_D определяют из таблиц или вычисляют по уравнению (3.9) по известному показателю преломления n и плотности ρ чистого вещества. Во всех расчетах используют табличные значения величин, относящиеся к температуре опыта. Результаты измерений и расчетов рекомендуется представить в таблице:

Состав раствора, % (об.)	Масса пикнометра с раствором, г	Плотность раствора, г/см ³	Состав раствора, масс. доли		Емкость измерительного конденсатора с раствором C_x	Диэлектрическая проницаемость раствора ϵ_x	Удельная поляризация раствора p_2
			g_1	g_2			

Дополнительно к таблице в рабочий журнал необходимо записать следующие данные:

1. Характеристики полярной жидкости:
молекулярная масса M_2
показатель преломления n_2
плотность ρ_2
2. Характеристики растворителя:
диэлектрическая проницаемость ϵ_1
плотность ρ_1
удельная поляризация p_1

3. Емкость измеряемого конденсатора:
«пустого» C_0
- с растворителем C_1
4. Масса пустого пикнометра m_0
5. Масса пикнометра с растворителем m_1
6. Температура опыта

Работа 7. Определение дипольного момента по измерению констант чистых жидкостей

Цель работы. Расчет дипольного момента жидкости по диэлектрической проницаемости и показателю преломления.

Порядок выполнения работы. Приближенное значение дипольного момента жидкости может быть рассчитано из диэлектрической проницаемости и показателя преломления чистой жидкости по уравнениям Онзагера (3.20) и Сыркина (3.21). Определяют по описанной выше методике диэлектрическую проницаемость, показатель преломления и плотность жидкости при одной и той же температуре. Экспериментальные данные и рассчитанные по уравнениям (3.20) или (3.21) значения μ^2 и μ заносят в таблицу:

Вещество	Диэлектрическая проницаемость ϵ	Показатель преломления n	Плотность ρ	Температура $^{\circ}\text{C}$	μ^2	μ	μ^2	μ
					(по Онзагера)		(по Сыркину)	

Результаты сравнивают с значением μ , определенным точными методами (см. Справочник Р., табл. 95; Справочник химика, Изд. 3-е. Т. I, Л., «Химия», 1971. см. с. 963).

В качестве объектов исследования можно предложить хлорбензол, пиридин, этиловый эфир, ацетон, нитрометан, о-толуидин, нитробензол. Могут быть взяты и другие вещества, за исключением жидкостей, в которых между молекулами образуются водородные связи.

Примечание. Если показатель преломления не представляется возможным определить, можно принять для n^2 округленное значение 2.

Работа 8. Определение атомной поляризуемости неполярной молекулы

Цель работы. Расчет атомной поляризуемости по диэлектрической проницаемости и показателю преломления жидкости.

Порядок выполнения работы. Для неполярных молекул различие между полярной поляризацией Π и молярной рефракции

ей R обусловлено атомной поляризацией:

$$\Pi = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A (\alpha_{эл} + \alpha_{ат}) \quad (a)$$

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha_{эл} \quad (б)$$

Разделив выражение (а) на выражение (б), получим:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} = 1 + \frac{\alpha_{ат}}{\alpha_{эл}} \quad (в)$$

Измерив диэлектрическую проницаемость жидкости ϵ и ее показатель преломления n при одной и той же температуре по методике, описанной выше, рассчитывают отношение поляризуемостей по уравнению (в).

В качестве объекта исследования применим тетрахлорид углерода и другие неполярные жидкости, у которых ϵ отличается от n^2 не менее, чем на 5—7%. Результаты работы заносят в таблицу:

Вещество	Диэлектрическая проницаемость	Показатель преломления	Температура	$\alpha_{ат}/\alpha_{эл}$

ГЛАВА 4

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СПЕКТРЫ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Изучение молекулярных спектров дает химику ценные сведения о строении и реакционной способности молекул.

На основе спектральных данных определяют такие структурные характеристики молекул, как межатомные расстояния, моменты инерции, дипольные моменты, поляризуемости, частоты колебаний, энергии диссоциации и др. Эти данные могут быть использованы для расчета термодинамических функций веществ и констант равновесия химических реакций. Спектральные методы все шире применяются для изучения кинетики химических процессов, для исследования химического равновесия, для количественного и качественного анализа.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ СПЕКТРОВ

Связь между спектром и строением атомов и молекул вскрывается квантовой механикой.

Для молекулы, так же как и для атома, строго определены допустимые значения энергии стационарных состояний E_1, E_2, E_3 и т. д. Наиболее низкий уровень энергии отвечает основному состоянию атома или молекулы, остальные — возбужденным состояниям.

Спектры возникают при переходе системы из одного стационарного состояния в другое. При этом система поглощает или испускает энергию в виде кванта, величина которого равна разности энергии двух состояний:

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (4.1)$$

где h — постоянная Планка; ν — частота кванта света.

В спектроскопии принято вместо частоты ν пользоваться волновым числом $\omega = \nu/c = 1/\lambda$, где c — скорость света, а λ — длина волны. Волновое число ω также называют частотой, но единицы измерений ν и ω различны: первая выражается в с^{-1} , вторая в см^{-1} .

Из формулы (4.1) следует, что частота спектральной линии

$$\omega = (E_2 - E_1)/ch \quad (4.2)$$

Спектры молекул изучают в основном как спектры поглощения (абсорбционные) и спектры комбинационного рассеяния. Поглощение квантов света молекулами газов приводит в зависимости от величины квантов к изменению энергии вращательно-го движения молекулы (энергия квантов около $0,125\text{—}1,25 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), энергии колебания ядер (энергия квантов $1,25\text{—}50 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) и энергии электронов (энергия квантов порядка десятков и сотен $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Перечисленные три вида движения взаимосвязаны, и только для простоты их рассматривают в отдельности. Изменение вращательной, колебательной и электронной энергии дает начало трем видам спектров:

вращательным, состоящим из отдельных линий;

колебательно-вращательным, состоящим из полос, так как на каждое изменение колебательного состояния накладывается одновременное изменение вращательных состояний;

электронным, представляющим системы полос, образованных вследствие наложения на электронный переход одновременного изменения колебательных и вращательных состояний*.

Схема энергетических уровней и переходов приведена на рис. 4.1.

Вращательные спектры лежат в далекой инфракрасной и микроволновой областях спектра ($\lambda = 0,3 \text{ мм}$ и больше, $\omega \approx$

* Эти спектры правильнее назвать электронно-колебательно-вращательными.

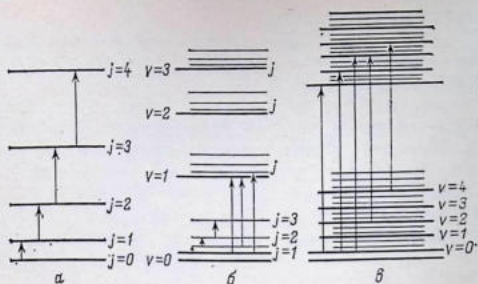


Рис. 4.1. Энергетические уровни молекул и переходы:

а — вращательные; б — колебательно-вращательные; в — электронно-колебательно-вращательные.

$\approx 30 \text{ см}^{-1}$ и меньше), колебательно-вращательные — в инфракрасной области ($\lambda=1\text{—}300 \text{ мкм}$, $\omega \approx 30\text{—}10\,000 \text{ см}^{-1}$), электронные в области $\lambda=1\text{—}0,1 \text{ мкм}$ ($10^{-4}\text{—}10^{-5} \text{ см}$); сюда включаются ближняя инфракрасная, видимая ($\lambda=380\text{—}780 \text{ нм}$) и ультрафиолетовая области спектра. Схема электромагнитного спектра изображена на рис. 4.2.

Не все молекулы поглощают в инфракрасной области. Из электромагнитной теории излучения следует, что поглощать световую энергию может лишь молекула, обладающая электрическим дипольным моментом, величина или направление которого изменяется в процессе колебания и вращения. Поэтому молекулы типа Cl_2 , O_2 и им подобные, лишенные дипольного момента и не приобретающие его в процессе колебания, в инфракрасном спектре неактивны. Они становятся активными в ультрафиолетовом спектре, так как при переходе молекулы из одного электронного состояния в другое первоначальная симметрия электронной оболочки нарушается.

У многоатомных неполярных молекул в инфракрасном спектре активны лишь те колебания, при которых возникает перио-

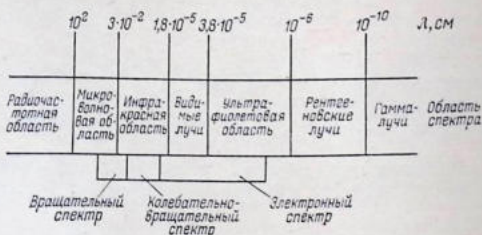


Рис. 4.2. Схема электромагнитного спектра.

дически меняющийся дипольный момент. Остальные колебания могут проявиться в электронном спектре и в спектре комбинационного рассеяния.

ИНФРАКРАСНЫЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

В двухатомной молекуле ядра атомов колеблются вдоль линии, соединяющей их центры, около положения равновесия*. При малых смещениях приближенно можно считать эти колебания гармоническими. Тем самым молекула уподобляется гармоническому осциллятору, величина полной энергии колебания которого подчиняется квантовому условию

$$E_v = \hbar\omega_e (v + 1/2) \quad (4.3)$$

где v — колебательное квантовое число, определяющее уровень колебательной энергии: $v=0, 1, 2, 3...$

Основному состоянию ($v=0$) отвечает энергия $E_0 = 1/2 \hbar\omega_e$, называемая нулевой, которая сохраняется и при 0 К.

Поглощая квант света $\hbar\omega$, гармонический осциллятор переходит из состояния с энергией E_v в состояние с энергией E_{v+1} .

Переходы между несоседними уровнями для гармонического осциллятора запрещены квантовомеханическими правилами отбора. Согласно уравнению (4.1) энергия поглощенного кванта $\hbar\omega$ равна разности энергий этих двух состояний:

$$\hbar\omega = E_{v+1} - E_v \quad (4.4)$$

В свою очередь разность энергий соседних состояний, как следует из уравнения (4.3), равна:

$$E_{v+1} - E_v = \hbar\omega_e \quad (4.5)$$

Сравнив выражения (4.4) и (4.5), получим:

$$\omega = \omega_e \quad (4.6)$$

Таким образом, частота ω (волновое число) спектральной полосы**, отвечающей поглощенному кванту, равна частоте ω_e (волновому числу) собственных колебаний молекулы. В действительности ω отличается от ω_e на очень небольшую величину в согласии с более строгой теорией, учитывающей агармоничность колебаний. Реальная молекула не является гармоническим осциллятором. Потенциальная кривая двухатомной молекулы изображена на рис. 4.3, б, из которого видно, что лишь

* Колебательное движение в молекуле сопровождается и вращательным, но здесь мы пренебрегаем их взаимосвязью, поскольку за время одного колебания молекула практически не успевает повернуться.

** В колебательном спектре рассматриваемому переходу будет отвечать не линия, а полоса, так как одновременно с изменением колебательного состояния может изменяться и вращательное. Тонкая структура полосы связана с вращательными переходами.

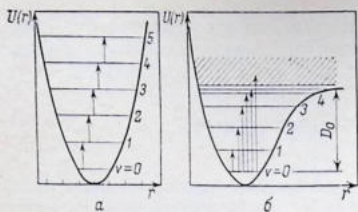


Рис. 4.3. Энергетические уровни и переходы между ними для гармонического осциллятора (а) и реальной молекулы (б).

при малых значениях колебательного квантового числа v колебания можно считать гармоническими. По мере роста v расстояния между соседними колебательными уровнями сближаются, и при определенном максимальном значении $v = v_{\text{макс}}$ энергия молекулы достигает предельного значения $E_{\text{макс}}$, и молекула распадается. На рис. 4.3, б величина энергии диссоциации, равная $(E_{\text{макс}} - E_0)$, обозначена через D_0 .

Как показывает опыт и как следует из теории ангармонических колебаний, в спектре ангармонического осциллятора не налагается ограничений на изменение колебательного квантового числа v . Наряду с основной частотой $\omega \approx \omega_e$, отвечающей переходу $v_0 \rightarrow v_1$, в спектре появляются также полосы меньшей интенсивности с частотами, приблизительно равными $2\omega_e$, $3\omega_e$ и т. д. (так называемые обертоны). Эти полосы (рис. 4.4), отвечающие поглощению квантов, соответствующих переходам $v_0 \rightarrow v_2$, $v_0 \rightarrow v_3$ и т. д., сходятся к линии с частотой $\omega_{\text{макс}}$, отвечающей переходу $v_0 \rightarrow v_{\text{макс}}$, за которой начинается область сплошного спектра. Частота $\omega_{\text{макс}}$ отвечает энергии поглощенного кванта, вызывающего диссоциацию. Кванты большей энергии сообщают диссоциированным атомам кинетическую энергию, чему на рис. 4.3, б соответствует заштрихованная область. Поскольку кинетическая энергия не квантуется, возможно поглощение любых квантов с энергией большей, чем $hc\omega_{\text{макс}}$. Найдя в спектре $\omega_{\text{макс}}$, отвечающую границе линейчатого и сплошного спектра, тем самым определяют энергию диссоциации молекулы, равную $hc\omega_{\text{макс}}$.

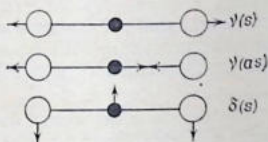
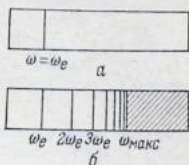


Рис. 4.4. Схема спектров гармонического (а) и ангармонического (б) осцилляторов.

Рис. 4.5. Нормальные колебания молекулы CO_2 .

ИНФРАКРАСНЫЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

В многоатомных молекулах атомные ядра участвуют в сложном колебательном движении, которое можно представить как наложение простейших, так называемых нормальных колебаний, число которых равно числу степеней свободы колебательного движения*.

Для линейной молекулы это число равно $3n-5$, для нелинейной $3n-6$ (где n — число атомов в молекуле). Например, для нелинейной молекулы H_2O число нормальных колебаний равно $3 \cdot 3 - 6 = 3$. У линейной молекулы CO_2 4 нормальных колебания ($3 \cdot 3 - 5$). Формы этих колебаний изображены на рис. 4.5.

Первое и второе колебания называются валентными (символ ν). Первое колебание — симметричное [символ $\nu(s)$] с частотой $\omega_e = 1389 \text{ см}^{-1}$, второе — антисимметричное [символ $\nu(as)$] с частотой $\omega_e = 2350 \text{ см}^{-1**}$.

Число валентных колебаний молекулы равно $n-1$. Остальные колебания — деформационные, обозначаемые символом δ , например у молекулы CO_2 — симметричные $\delta(s)$. Их здесь два, они совершаются в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, но с одной и той же частотой $\omega_e = 668 \text{ см}^{-1}$. Нормальные колебания, совершающиеся с одной и той же частотой, называют вырожденными. Степенью вырождения называется число вырожденных колебаний с данной ω_e . У молекулы CO_2 степень вырождения колебания $\delta(s)$ равна двум. В общем случае каждому нормальному колебанию должна отвечать особая линия в колебательном спектре. Те из нормальных колебаний, при которых дипольный момент молекулы не изменяется, не будут проявляться в инфракрасных колебательных спектрах. У молекулы CO_2 это относится к колебанию $\nu(s)$. Эти колебания могут проявляться в спектрах комбинационного рассеяния.

В спектрах сложных, главным образом органических молекул обнаруживаются так называемые характеристические частоты, обязанные своим происхождением колебаниям связей $C-X$ и лежащие вне интервала частот связей $C-C$ ($800-1200 \text{ см}^{-1}$). Это колебания связей $C-Cl$, $C-Br$, $C-I$, $C-SH$, $C=O$, $C-N$ и др. Например, для алифатических кетонов характеристична частота связи $C=O$, равная 1710 см^{-1} , в спектрах паров воды и спиртов характеристична частота связи $O-H$, равная 3683 см^{-1} , и т. п. В спектрах проявляется и водородная связь в виде довольно широкой полосы в области,

* Возбуждение одного нормального колебания молекулы вызывает колебания всех ядер молекулы. При нормальном колебании все ядра совершают движения в одной и той же фазе и с одинаковой частотой, т. е. одновременно проходят свои крайние положения.

** Здесь и далее ω_e — частоты нормальных колебаний в см^{-1} . Значения ω_e приведены без поправки на ангармоничность.

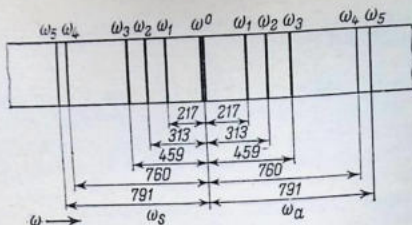


Рис. 4.6. Схема спектра комбинационного рассеяния CCl_4 .

близкой к частоте связи О—Н. Характеристичность колебаний связей и групп имеет большое значение в молекулярном спектральном анализе.

Характеристичность частот связей С—Х объясняется тем, что хотя в нормальном колебании участвуют все атомы молекулы, в данном нормальном колебании преимущественно участвует одна определенная связь, ее длина изменяется наиболее существенно, длины остальных связей в этом колебании изменяются незначительно.

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Когда свет от монохроматического источника (например, ртутной лампы) рассеивается молекулами, в спектре рассеянного света обнаруживается частота ω^0 , равная частоте падающего света (так называемое рэлеевское, или классическое рассеяние). При длительной экспозиции в спектре по обе стороны от линии с частотой ω^0 обнаруживаются симметрично расположенные линии, так называемые спутники — спутники (рис. 4.6). Спутники с частотами $\omega_s < \omega^0$ называют стоксовыми, с частотами $\omega_a > \omega^0$ — антистоксовыми. Интенсивность стоксовых спутников значительно выше, чем антистоксовых. Интенсивность тех и других в свою очередь во много раз меньше интенсивности основной, рэлеевской линии с частотой ω^0 .

Разность частот $\omega^0 - \omega_{si}$ и $\omega_{ai} - \omega^0$ равна частоте определенного i -того нормального колебания молекул ω_{ei} :

$$\omega^0 - \omega_{si} = \omega_{ei} \quad (4.7)$$

$$\omega_{ai} - \omega^0 = \omega_{ei} \quad (4.7a)$$

Таким образом, в частотах стоксовой ($\omega_{si} = \omega^0 - \omega_{ei}$) и антистоксовой ($\omega_{ai} = \omega^0 + \omega_{ei}$) линий комбинируются частота монохроматического излучения источника с частотой собственных колебаний молекулы. Поэтому описанное выше явление называют комбинационным рассеянием. Объяснение этого явления

можно дать как на основе классической электромагнитной теории, так и на основе квантовой теории света*.

Согласно квантовой теории рассеяния при встрече кванта света и молекулы исследуемого вещества в основном состоянии (с колебательной энергией E_0) в подавляющем большинстве случаев происходит упругое рассеяние, при котором квант и молекула не обмениваются энергией. Частота рассеянного кванта будет равна частоте падающего, именно ω^0 . Это рэлеевское рассеяние, предусмотренное простой теорией рассеяния.

Имеется, однако, небольшая вероятность неупругого рассеяния, когда часть энергии кванта передается молекуле, переводя ее тем самым из основного состояния в первое возбужденное колебательное состояние с энергией E_1 .

Тогда на основе закона сохранения энергии

$$\hbar c \omega_{\text{пад}}^0 + E_0 = \hbar c \omega_{\text{рас}} + E_1$$

Отсюда

$$\omega_{\text{рас}} = \omega_{\text{пад}}^0 - (E_1 - E_0)/\hbar c \quad (4.8)$$

Подставив в уравнение (4.8) значение $E_1 - E_0 = \hbar c \omega_e$ из выражения (4.5), получим:

$$\omega_{\text{рас}} = \omega_{\text{пад}}^0 - \omega_e$$

Так возникает в спектре стоксова линия. Заменив символ $\omega_{\text{рас}}$ на ω_{si} , получим формулу (4.7). Стоксова линия имеет частоту меньшую, чем рэлеевская, т. е. смещена относительно последней в «красную» область спектра. Вероятность неупругого столкновения во много раз меньше, чем упругого, поэтому его испытывает небольшая доля квантов, вследствие чего интенсивность стоксовой линии во много раз меньше, чем рэлеевской.

Наряду с неупругим рассеянием имеется возможность так называемого сверхупругого рассеяния, когда квант света встречается с молекулой, находящейся в первом возбужденном состоянии. В этом случае молекула отдает кванту избыток энергии, а сама переходит в основное состояние:

$$\hbar c \omega_{\text{пад}}^0 + E_1 = \hbar c \omega_{\text{рас}} + E_0$$

Отсюда аналогично предыдущему получаем выражение

$$\omega_{\text{рас}} = \omega_{\text{пад}}^0 + \omega_e$$

В спектре возникает антистоксова линия. Заменив символ $\omega_{\text{рас}}$ на ω_a , получим формулу (4.7а). Антистоксова линия имеет частоту $\omega_a > \omega^0$, т. е. смещена относительно рэлеевской в «фиолетовую» область.

При обычных температурах в возбужденном состоянии находится лишь ничтожная доля всех молекул, вероятность сверхупругого рассеяния поэтому чрезвычайно мала и интенсивность

* Здесь рассматриваются только колебательные спектры комбинационного рассеяния.

антистоксовых линий оказывается значительно меньшей, чем стоксовых. Часто в спектре наблюдаются не все антистоксовые линии, а лишь наиболее интенсивные из них.

Комбинационное рассеяние связано не с изменением электрических дипольных моментов молекул, а с изменением их поляризуемости в поле световой волны. Поэтому колебания, неактивные в инфракрасном спектре, например $\nu(s)$ молекулы CO_2 , оказываются активными в спектрах комбинационного рассеяния. С другой стороны, колебания, не сопровождающиеся изменением поляризуемости, и колебания, в которых поляризуемость достигает экстремума при равновесном положении ядер, неактивны в комбинационном спектре, как, например, $\nu(as)$ и $\delta(as)$ молекул CO_2 . Поэтому оба типа спектров дополняют друг друга при определении частот ω_{ei} .

Измерив частоты линий сателлитов, можно по формулам (4.7) и (4.7a) рассчитать частоты собственных нормальных колебаний молекулы ω_{ei} .

Если в спектре проявляются все без исключения нормальные колебания, то по найденным частотам ω_{ei} можно вычислить нулевую энергию колебаний молекулы:

$$E_0 = \frac{1}{2} hc \sum \omega_{ei}$$

и термодинамические функции вещества в состоянии идеального газа, например теплоемкость

$$C_p = C_0 + \sum C_E(\theta/T)$$

где $C_E(\theta/T)$ — функция Эйнштейна для теплоемкости; θ — характеристическая температура ($\theta = hc\omega_i/k$)*.

Значения функции Эйнштейна табулированы (см. Справочник Р., табл. 46). В таблицах приводятся также аналогичные функции для колебательной составляющей энтропии, энергии Гиббса и внутренней энергии линейного гармонического осциллятора.

Колебательные спектры комбинационного рассеяния широко применяют для качественного и количественного анализов органических смесей, поскольку каждому компоненту соответствуют свои стоксовые линии в спектре, а по интенсивности этих линий можно судить о количественном содержании компонента в смеси.

Исследование растворов неорганических веществ методом комбинационного рассеяния также дает много ценных сведений о строении и свойствах молекул.

Для газов наряду с колебательными могут быть получены и вращательные спектры комбинационного рассеяния.

* Для нелинейных молекул $C_0 = 4R$, для линейных $C_0 = 7/2 R$.

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ ГАЗОВ

При электронном переходе одновременно меняются колебательное и вращательное состояния молекулы. Поглощенный квант можно приближенно рассматривать как сумму трех квантов, отвечающих электронному, колебательному и вращательному переходам:

$$\varepsilon = \varepsilon_{эл} + \varepsilon_{кол} + \varepsilon_{вр}$$

Частота соответствующей полосы в спектре может быть представлена как сумма трех частот:

$$\nu = \nu_{эл} + \nu_{кол} + \nu_{вр}$$

При электронном возбуждении молекулы, как правило, переход совершает только один из внешних электронов, но так как с данным $\nu_{эл}$ могут сочетаться множество $\nu_{кол}$ и $\nu_{вр}$, то получается полоса сложной структуры.

Каждому из электронных состояний молекулы отвечает своя потенциальная кривая. Возбужденные состояния могут быть неустойчивыми, отталкивательными или устойчивыми; в последнем случае потенциальная кривая имеет минимум, как и в основном состоянии. В спектроскопии принято обозначать молекулярные константы индексами: (') для верхнего из двух состояний, между которыми совершается переход, и (") для нижнего, например: D'_e и D''_e , r'_e и r''_e , ω'_e и ω''_e и т. д.

Как правило, в возбужденном устойчивом состоянии энергии диссоциации молекулы и частота колебаний меньше, а межъядерное расстояние больше, чем в основном состоянии (рис. 4.7). При электронном переходе изменяется и колебательное состояние*. Каким оно станет, мы узнаем, руководствуясь принципом Франка — Кондона. Этот принцип позволяет также разъяснить такое, казалось бы, недоразумение: энергия кванта электронного перехода во многих случаях выше, чем энергия диссоциации молекулы, однако при электронном переходе молекула далеко не всегда диссоциирует.

Согласно принципу Франка — Кондона электронный переход совершается так быстро, что за время перехода ни положение ядер, ни их скорость не успевают измениться. Таким образом, переход совершается без изменения межъядерного расстояния. В зависимости от взаимного расположения потенциальных кривых верхнего и нижнего электронных состояний можно судить, в каком колебательном состоянии окажется возбужденная молекула.

Если переход совершается из состояния с $v''=0$, то наиболее вероятное расстояние между ядрами отвечает точке r_0'' на нижней кривой (см. рис. 4.7). Отсюда проводим вертикаль до пересечения с кривой верхнего состояния. Точка пересечения

* Вращательные состояния мы здесь не рассматриваем.

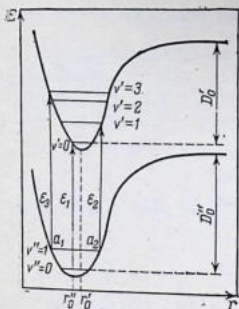


Рис. 4.7. Переходы с поглощением энергии между двумя электронными состояниями двухатомной молекулы. Иллюстрация принципа Франка — Кондона:

ε_1 — квант, вызывающий переход с нулевого колебательного нижнего состояния на нулевой уровень верхнего состояния; ε_2 — квант, вызывающий переход с первого колебательного уровня нижнего состояния на первый колебательный уровень верхнего состояния; ε_3 — квант, вызывающий переход с первого колебательного уровня нижнего состояния на третий колебательный уровень верхнего состояния.

укажет колебательный уровень верхнего электронного состояния. Если переход совершается из состояния с $v'' \neq 0$, например с $v''=1$, то наиболее вероятно нахождение ядер вблизи точек возврата a_1 и a_2 , где их скорость минимальна. Восстанавливая из этих точек вертикали до пересечения с верхней кривой, узнаем о соответствующих колебательных состояниях возбужденной молекулы: если ядра были на максимальном расстоянии при $v''=1$, возбужденная молекула окажется в колебательном состоянии ($v'=1$), если ядра в момент перехода были на минимальном расстоянии, то вертикальный переход приведет к состоянию с $v'=3$.

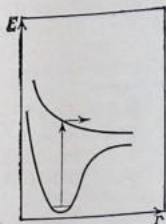
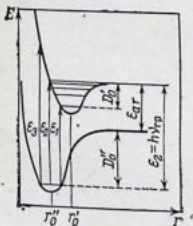


Рис. 4.8. Переходы с поглощением энергии между основным и первым возбужденным состоянием молекулы Γ_2 . Иллюстрация принципа Франка — Кондона:

ε_1 — квант, вызывающий переход в нулевое колебательное состояние возбужденной молекулы; ε_2 — квант, вызывающий диссоциацию без сообщения атомам кинетической энергии; продукты диссоциации — атом в основном состоянии ($^2P_{3/2}$) и в возбужденном состоянии ($^2P_{1/2}$); ε_3 — квант, вызывающий диссоциацию, причем атомам сообщается кинетическая энергия; $\varepsilon_{ат}$ — энергия возбуждения атома галогена из основного состояния $^2P_{3/2}$ в состояние $^2P_{1/2}$.

Рис. 4.9. Переход с поглощением между основным и возбужденным отталкивательным состоянием двухатомной молекулы. Переход приводит к диссоциации молекулы. Иллюстрация принципа Франка — Кондона.

На рис. 4.8 приведены энергетические переходы, характерные для молекул галогенов G_2 . Спектр поглощения галогенов имеет полосатую структуру (длинноволновая часть), сливающуюся с непрерывным спектром в области коротких волн. Руководствуясь принципом Франка—Кондона, можно интерпретировать спектр молекул галогенов и определить их энергию диссоциации. В холодном и несильно разогретом газе большинство молекул возбуждается светом из низшего колебательного состояния на различные колебательные уровни верхнего состояния. Если вертикальный переход приводит к точке, лежащей на потенциальной кривой верхнего состояния ниже диссоциационного предела, то в спектре возникает полоса с частотой, отвечающей энергии кванта ϵ_1 . Очевидно, такие переходы возможны при поглощении квантов строго определенной энергии. Если поглощение энергии приводит возбужденную молекулу к максимальному колебательному уровню (квант ϵ_2), молекула диссоциирует на атомы. Соответствующий квант имеет частоту, отвечающую границе полосатого спектра $\nu_{гр}$. Поглощению более значительных квантов (ϵ_3) отвечает переход с нижней кривой на участок верхней потенциальной кривой, лежащий выше диссоциационного предела. Наступает диссоциация, и избыточная над диссоциационным пределом энергия кванта уносится атомами в виде кинетической энергии атомов. Последняя не квантуется, и вызывать диссоциацию молекулы могут любые кванты с частотой выше $\nu_{гр}$. Таким образом, возникает сплошной спектр поглощения. Граница между ним и полосатым спектром $\nu_{гр}$ отвечает минимальной энергии, вызывающей диссоциацию молекулы в возбужденном состоянии при электронном переходе (см. рис. 4.20). Зная состояние продуктов диссоциации, можно по $\nu_{гр}$ найти энергию диссоциации в основном состоянии.

Молекула G_2 диссоциирует на атомы, один из которых в основном (G), а второй — в возбужденном состоянии (G^*). Как видно из рис. 4.8, энергия граничного кванта $h\nu_{гр}$ равна энергии диссоциации молекулы в основном состоянии D_0 плюс энергия возбуждения атома галогена $\epsilon_{ат}$:

$$\epsilon_2 = h\nu_{гр} = D_0^* + \epsilon_{ат}$$

Энергия возбуждения $\epsilon_{ат}$ известна из атомных спектров*. Определив на опыте $\nu_{гр}$, мы определяем энергию диссоциации. Предел сходимости полос к $\nu_{гр}$ можно определить с точностью до нескольких манометров, так что относительная ошибка в D_0 невелика.

Далеко не для всех молекул спектр состоит из полосатого и сплошного участков, как в случае галогенов. Вид спектра и распределение полос по интенсивности зависят от взаимного расположения потенциальных кривых основного и возбужденного

* Основное состояние атома галогена $^2P_{3/2}$, первое возбужденное $^2P_{1/2}$.

состояний. Если последнее принадлежит к отталкивательному типу (рис. 4.9), то в спектре наблюдается только широкая полоса непрерывного поглощения (континуума), как это имеет место для галогеноводородов. Очевидно, длинноволновая граница континуума дает верхний предел энергии диссоциации молекулы галогеноводорода.

Электронные спектры содержат богатую информацию об электронных, колебательных и вращательных постоянных молекул. Поэтому изучение электронных спектров важно и для теории химической связи, и для расчетов термодинамических свойств газов методами статистической физики, и наконец, при изучении фотохимических процессов, одним из которых является рассмотренная здесь фотодиссоциация (диссоциация, вызываемая поглощением света).

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ И РАСТВОРОВ

Уже в инфракрасных спектрах газов линии имеют определенную ширину, так как энергетические уровни «размываются» из-за теплового движения (эффект Допплера) и межмолекулярного взаимодействия при столкновениях молекул*. Особенно сложны спектры газов в видимой и ультрафиолетовой областях — электронные спектры. Здесь спектры усложнены также и вследствие наложения колебательной структуры, чем и объясняется возникновение широких полос поглощения.

В спектрах жидкостей расширение линий благодаря тепловому движению и межмолекулярному взаимодействию столь значительно, что линии сливаются в сплошные полосы**. Интенсивность поглощения не одинакова по всей ширине полосы. Максимум поглощения соответствует частоте кванта, вызвавшего соответствующий переход между уровнями молекулы.

Закон Бугера — Беера. Благодаря поглощению веществом лучистой энергии в определенной области спектра свет, прошедший через индивидуальную жидкость или раствор, имеет в этой области интенсивность I меньшую, чем интенсивность падающего света I_0 .

Уменьшение интенсивности светового потока зависит от числа поглощающих молекул, т. е. от толщины слоя жидкости и концентрации вещества в растворе c .

Для монохроматического излучения действителен закон Бугера — Беера:

$$I = I_0 \cdot 10^{-Kcl} \quad (4.9)$$

где K — коэффициент поглощения, зависящий от выбора единиц измерения

* Эту ширину не надо смешивать с естественной шириной спектральной линии. Естественная ширина, обычно ничтожно малая, связана с размытостью возбужденного уровня E .

** Это относится и к инфракрасным спектрам жидкостей.

концентрации и толщины слоя: если концентрация выражена в моль·л⁻¹, K называют молярным коэффициентом поглощения; коэффициент K численно равен обратной толщине слоя жидкости (раствора с концентрацией $c = 1$ моль·л⁻¹), уменьшающей интенсивность света в 10 раз*.

Логарифмируя выражение (4.9), получим:

$$\lg(I_0/I) = Kcl \quad (4.10)$$

Отношение $I/I_0 = T$ называют пропусканием, а величину $D = -\lg I_0/I$ — оптической плотностью, которая равна:

$$D = Kcl \quad (4.11)$$

Пропорциональность между c и D (закон Беера) строго выполняется лишь для газов и достаточно разбавленных растворов в инертных растворителях. Закон Беера можно выразить графически. Построив график в координатах $D-c$ (при постоянной толщине слоя жидкости l), получим согласно уравнению (4.11) прямую, проходящую через начало координат (рис. 4.10). Тангенс угла наклона равен коэффициенту поглощения K .

В случае отклонений от закона Беера зависимость D от c будет представлена кривыми. Отклонения от закона Беера могут быть объяснены несовершенством прибора или наличием химических реакций в изучаемой системе. Например, в водных растворах дихромата идет процесс:



При разбавлении равновесие смещается вправо, и, так как коэффициенты поглощения ионов хромата и дихромата разные, наблюдается отклонение от закона Беера.

Характеристика спектра поглощения. Оптическая плотность D и коэффициент поглощения K зависят от длины волны поглощаемого света λ . Определив D или K при разных λ и построив график $D=f(\lambda)$ или $K=f(\lambda)$, получим картину спектра поглощения. Аналогично строят графики $D=f(\omega)$ или $K=f(\omega)$.

При избирательном поглощении в электронных спектрах наблюдаются полосы с резко выраженными максимумами, каждый из которых связан с процессом перехода электрона с одной орбитали на другую, либо с переносом электрона от одного атома к другому внутри комплексного иона, либо с переносом электрона от иона растворенного вещества к молекуле растворителя. Полоса поглощения характеризуется абсциссой максимума поглощения $\lambda_{\text{макс}}$ ($\omega_{\text{макс}}$) и его ординатой $K_{\text{макс}}$.

Абсцисса максимума $\lambda_{\text{макс}}$ ($\omega_{\text{макс}}$) определяется происходящим при поглощении изменением энергии системы. Чем меньше энергия, требуемая для перехода или переноса электрона, тем

* Помимо поглощения света, в эксперименте происходят потери, связанные с частичным рассеянием и отражением света стенками кюветы. Обычно эти потери учитывают, пропуская световой пучок поочередно через кювету с раствором и растворителем.

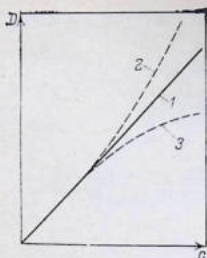


Рис. 4.10. Зависимость оптической плотности от концентрации раствора:

1 — закон Беера; 2 — положительное отклонение; 3 — отрицательное отклонение.

ниже частота поглощенного кванта, тем в более длинноволновой области электронного спектра лежит полоса поглощения.

Вещества, избирательно поглощающие в области 380—780 нм, окрашены. Окраска многих неорганических соединений связана с переходами электронов внутри нестроенных *d*- и *f*-оболочек (соединения переходных металлов и лантаноидов), окраска органических соединений — с наличием в молекуле системы сопряженных связей, в которых π -электроны высокоподвижны (так называемые хромофорные группы). Здесь переход электрона осуществляется сравнительно легко.

Остальные соединения прозрачны в видимой, но поглощают в ультрафиолетовой области*. Например, вода поглощает в области длин волн менее 210 нм, насыщенные углеводороды — в области 180 нм (так называемая вакуумная область).

Ордината максимума поглощения $K_{\text{макс}}$ определяется вероятностью данного электронного перехода, вызвавшего полосу. Чем эта вероятность больше, тем выше коэффициент поглощения $K_{\text{макс}}$. Например, для переноса электрона с орбитали одного атома на орбиталь другого внутри молекулы комплексного соединения эта вероятность высока и $K_{\text{макс}} = 1000—10\,000$. Переход электрона внутри атома (возбуждение) менее вероятен, и $K_{\text{макс}}$ для этого случая значительно ниже (30—300). В то время как коэффициент поглощения $K_{\text{макс}}$ характеризует интенсивность поглощения при данной длине волны λ (или частоте $\omega_{\text{макс}}$), интенсивность полного поглощения по всей полосе определяется формулой

$$\Pi = \int K(\omega) d\omega \quad (4.12)$$

т. е. площадью полосы поглощения (интегралом абсорбции).

Интенсивность поглощения растворов отличается от интенсивности поглощения паров по двум причинам.

1. Между молекулами растворенного вещества и растворителя может происходить специфическое взаимодействие, приводящее к изменению свойств молекулы, в том числе и вероятности поглощения и испускания.

2. Поглощение молекулой в растворе происходит под действием поля световой волны, на которое налагается еще и поле молекул растворителя.

* Прозрачные вещества поглощают и в инфракрасной области (колебательно-вращательной).

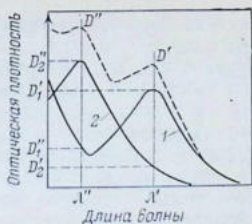
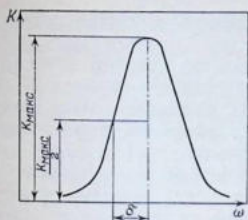


Рис. 4.11. Полоса поглощения, имеющая форму кривой Гаусса.

Рис. 4.12. Кривые спектрофотометрического анализа двухкомпонентной смеси: 1, 2 — поглощение компонентов; пунктир — поглощение смеси.

Важные сведения о природе поглощающих свет веществ может дать форма полос поглощения. Если свет поглощается частицами строго одинаковой природы и полоса поглощения может быть приписана лишь одному определенному электронному переходу, то эта полоса имеет симметричную форму гауссовой кривой распределения (рис. 4.11).

Коэффициент поглощения для разных участков полосы выражается формулой

$$K\omega = K_{\max} \exp \left[- \left(\frac{\omega - \omega_{\max}}{\delta} \right)^2 \ln 2 \right] \quad (4.13)$$

где $K\omega$ и $K_{\max}$ — коэффициенты поглощения при частоте ω и частоте максимума $\omega_{\max}$; δ — полуширина полосы*, равная $|\omega_{\max} - \omega_{1/2\max}|$ (см. рис. 4.11); $\omega_{1/2\max}$ — частота, отвечающая $K = 1/2 K_{\max}$.

Когда полоса поглощения имеет вид кривой Гаусса, интеграл абсорбции можно вычислить, не прибегая к измерению площади полосы поглощения, по формуле

$$P = 2,13 K_{\max} \delta \quad (4.14)$$

получаемой подстановкой выражения (4.13) в (4.12) и интегрированием от $-\infty$ до $+\infty$.

Отклонение формы полосы от симметричной кривой Гаусса говорит о наложении разных переходов, осуществляемых в одной и той же молекуле (ионе), либо о наличии смеси поглощающих свет веществ, либо о идущем в растворе ступенчатом комплексообразовании.

Специальные методы позволяют в этом случае разлагать кривую поглощения на сумму гауссовых кривых, определяя тем самым число поглощающих свет компонентов и отвечающие им значения $\omega_{\max}$ и $K_{\max}$.

Применение спектров поглощения. В качественном анализе используется высокая специфичность спектров, что позволяет

* В литературе полушириной полосы называют также величину 2δ .

отличать вещества, имеющие очень близкие свойства, в том числе и окраску.

Применение спектрофотометрических методов в количественном анализе основано на пропорциональности между оптической плотностью и концентрацией раствора (закон Бееера). В случае отклонений от закона Бееера анализ можно проводить, построив предварительно градуировочный график $D=f(c)$.

На основе закона Бееера можно проводить количественный анализ смесей двух и более веществ, если между ними нет взаимодействия и взаимное наложение кривых поглощения не очень значительно, как это показано на рис. 4.12. В этом случае оптическая плотность аддитивна.

Измерив оптическую плотность раствора при двух значениях длины волны λ' и λ'' , можем составить систему из двух уравнений*:

$$D' = c_1 K_1' + c_2 K_2' \quad (\text{для длины волны } \lambda')$$

$$D'' = c_1 K_1'' + c_2 K_2'' \quad (\text{для длины волны } \lambda'')$$

Коэффициенты поглощения индивидуальных веществ при двух длинах волн (K_1' и K_1'' , K_2' и K_2'') определяют заранее. Решив систему двух уравнений, находим концентрации компонентов c_1 и c_2 . Если в исследуемой смеси содержится n компонентов, необходима система из n уравнений, для чего измерения ведут при разных длинах волн.

Пропорциональность между оптической плотностью и концентрацией используется не только для специальных аналитических целей, но и при исследовании кинетики химических реакций и химического равновесия.

Спектры поглощения применяют для исследования межмолекулярного взаимодействия. При сравнении спектра вещества в газообразном состоянии со спектром того же вещества в растворе часто наблюдается смещение максимума поглощения под влиянием взаимодействия вещества с молекулами растворителя. Если наблюдается очень резкий сдвиг, это служит указанием на образование молекулярного соединения.

Сравнение спектров вещества в неполярном и полярном растворителях также позволяет обнаружить межмолекулярное взаимодействие. Так, спектр раствора фенола в неполярном гексане характеризуется в области 250—300 нм резко выраженной колебательной структурой, а в спектре спиртового раствора эта структура исчезает, так как образующиеся межмолекулярные связи приводят к уничтожению колебательной структуры полосы.

Путем исследования растворов вещества разной концентрации изучают процессы ассоциации и диссоциации. В этом случае неассоциированной и ассоциированной формам соответству-

* В обоих уравнениях оптическая плотность D относится к толщине слоя, равной 1 см.

ют максимумы поглощения при различных длинах волн. При разбавлении раствора доля ассоциированных молекул уменьшается. По отношению высот максимумов при разных концентрациях можно судить о степени ассоциации молекул.

Спектры поглощения растворов используют для выяснения строения комплексных ионов на основе так называемой теории поля лигандов. Число полос поглощения и их форма позволяют судить о числе лигандов и их размещении вокруг иона комплексообразователя. Наоборот, предполагая определенное строение комплексного иона, можно рассчитать его спектр.

При этом исходят из следующих положений.

Свободному иону-комплексообразователю отвечает определенный энергетический уровень или терм. Термы обозначаются специальными символами — S , P , D , F , G и т. д., характеризующими квантовое число L орбитального момента импульса иона, соответственно 0, 1, 2, 3, 4 и т. д. Слева сверху над символом термина цифрой обозначается его мультиплетность. Мультиплетность равна $2S+1$, где S — суммарный спин электронов. Например, ион меди с оболочкой из девяти d -электронов имеет один неспаренный электрон, $S=1/2$ и мультиплетность равна двум. Символ термина здесь 2D .

Проекция орбитального момента импульса иона на направление внешнего поля может принимать $2L+1$ значений, т. е. данному терму отвечает $2L+1$ состояний, различающихся магнитным моментом. В отсутствии внешнего поля эти состояния имеют одну и ту же энергию. Говорят, что терм вырожден $(2L+1)$ -кратно. При наложении внешнего поля орбитальный момент импульса ориентируется в пространстве согласно правилам квантования. Различие в ориентации приводит к очень небольшому различию в энергии, и исходный терм расщепляется на ряд близких подуровней. Когда внешнее поле имеет осевую симметрию, число подуровней равно $2L+1$, т. е. вырожденные снимаются полностью, в полях другой симметрии оно снимается частично.

Расщепление термина иона происходит и в электрическом поле молекул или ионов, окружающих данный ион в растворе или кристалле комплексного соединения. Число возникающих подуровней здесь в общем случае меньше чем $2L+1$ и зависит от симметрии поля, т. е. от числа лигандов и их расположения.

Для расщепленного термина возможны энергетические переходы между подуровнями. Каждому переходу отвечает своя полоса поглощения. Число полос, очевидно, определяется расщеплением термина, т. е. зависит от числа лигандов и их расположения.

Например, иону Cr^{3+} отвечает терм 4F . В поле кубической симметрии (октаэдрической), создаваемой 6 аддендами, терм расщепляется на 3 подуровня, переходом с нижнего на второй и третий обусловлены две полосы в спектре поглощения иона $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Так как подуровни расщепленного термина обычно

Таблица 4.1. Расщепление термов атомов и ионов, имеющих вне заполненных оболочек только *d*-электроны

Число <i>d</i> -электронов (конфигурация)	Основной терм	Степень вырождения	Число подуровней, возникающих в поле	
			кубическом (октаэдрическом)	тетрагональном
d^1 и d^9	2D	5	2	4
d^2 и d^8	3F	7	3	5
d^3 и d^7	4F	7	3	5
d^4 и d^6	5D	5	2	4
d^5	6S	1	1	1

расположены близко один от другого, кванты света, вызывающие переходы, сравнительно невелики и отвечающие им полосы поглощения лежат в ближней инфракрасной или в видимой области спектра. Этим объясняется окраска комплексных ионов переходных металлов.

В табл. 4.1 приводятся примеры расщепления термов атомов и ионов, имеющих *d*-электроны.

В настоящее время все шире применяются спектры поглощения почти во всех областях химии и смежных с ней наук.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Преимущество спектров комбинационного рассеяния перед инфракрасными спектрами заключается в том, что эти спектры лежат в видимой области, удобны для фотографирования. Здесь можно пользоваться сравнительно несложной аппаратурой, стеклянной оптикой, в отличие от инфракрасных спектров, где требуется оптика из прозрачных в этой области солей — NaCl, KBr и др.

Можно снимать спектры комбинационного рассеяния многих веществ в водных растворах, что исключено для инфракрасной области, поскольку вода сама поглощает инфракрасное излучение. Вместе с тем не следует забывать, что ИК-спектры и КР-спектры взаимно дополняют друг друга при определении частот колебаний многоатомных молекул.

Спектрограф ИСП-51. Для регистрации спектров с помощью фотопластины (фотопленки) применяют спектрографы.

Спектрографы характеризуются тремя важнейшими величинами: линейной дисперсией, разрешающей способностью и светосилой.

1. Линейной дисперсией называют величину $dl/d\lambda$ (где l — расстояние по спектру, а λ — длина волны). Величина $dl/d\lambda$ показывает расстояние по спектру в миллиметрах, отвечающее двум спектральным линиям, длины волн которых отличаются на 0,1 нм. Линейная дисперсия определяет размеры спектра: чем она больше, тем более растянут спектр. При прочих равных условиях линейная дисперсия тем больше, чем больше фокусное расстояние f объектива камеры спектрографа. Большая дисперсия прибора облегчает расшифровку сложных спектров. Часто вместо $dl/d\lambda$ линейную дисперсию характеризуют обратной величиной $d\lambda/dl$, отвечающей разности длин волн (в нм), которую имели бы две спектральные линии, расположенные на расстоянии 1 мм по спектру.

2. Разрешающая способность прибора $R = \lambda/\Delta\lambda$ характеризует ту наименьшую разность длин волн $\Delta\lambda = \lambda_1 - \lambda_2$, при которой спектральные линии, отвечающие λ_1 и λ_2 , еще не сливаются в одну. Чем больше разрешающая способность, тем более подробная картина спектра получается. Разрешающая способность тем выше, чем больше дисперсия прибора.

При работе с данным прибором лучшее разрешение достигается уменьшением до определенного предела ширины щели, выбором оптимального размера диафрагмы и применением мелкозернистых пластинок.

3. Светосила определяет освещенность, даваемую прибором в плоскости изображения спектра. Светосилу характеризуют величиной относительного отверстия камеры D/f (где D — диаметр входного зрачка объектива). Светосила пропорциональна квадрату относительного отверстия и, следовательно, тем выше, чем короче фокусное расстояние.

Линии в спектрах комбинационного рассеяния в сотни и тысячи раз менее интенсивны, чем линии рэлеевского рассеяния, и для их регистрации нужны светосильные спектрографы с короткофокусными камерами. Но короткое фокусное расстояние уменьшает дисперсию прибора. Удачное сочетание большой светосилы и достаточной разрешающей способности дает стеклянный трехпризменный спектрограф ИСП-51, используемый при работе в области 370—1000 нм. Из сменных камер, комплектуемых к прибору, для регистрации спектров комбинационного рассеяния используется обычно камера с фокусным расстоянием $f = 270$ мм и величиной относительного отверстия $1:5,5^*$.

Ниже приведена линейная дисперсия прибора ИСП-51 ($f = 270$ мм):

Длина волны λ , нм	360	400	450	500	600	700	800
$d\lambda/dl$, нм·мм ⁻¹	11	19	28	47	87	149	196

* Этот спектрограф может быть использован и для фотографирования спектров поглощения растворов и спектров испускания в видимой области. Для этого в комплект входит приспособление для эмиссионного анализа и более длиннофокусная камера.

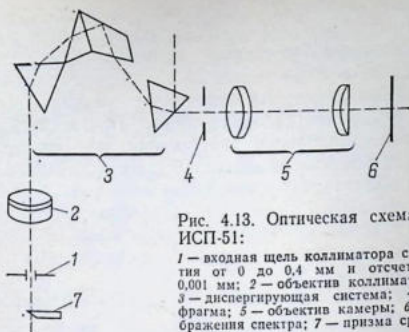


Рис. 4.13. Оптическая схема спектрографа ИСП-51:

1 — входная щель коллиматора с шириной раскрытия от 0 до 0,4 мм и отсчетом по барабану 0,001 мм; 2 — объектив коллиматора с $f=304$ мм; 3 — диспергирующая система; 4 — съемная диафрагма; 5 — объектив камеры; 6 — плоскость изображения спектра; 7 — призма сравнения.

При этом спектрограф разрешает в спектре железа линии, имеющие следующие длины волн (в нм):

	$\Delta\lambda$
406,698—406,728	0,3
487,133—487,215	0,82
491,900—492,051	1,51
640,804—641,167	3,63

Спектр наиболее растянут и имеет наилучшее разрешение в фиолетовой области.

Оптическая схема прибора ИСП-51 изображена на рис. 4.13.

При съемке спектра комбинационного рассеяния жидкостей помимо самого спектрографа необходим также осветитель и конденсор. Осветитель концентрирует и направляет свет от источника на исследуемое вещество, которое этот свет рассеивает.

Внутренняя поверхность кожуха осветителя хромирована и имеет вид эллиптического цилиндра. В одной из его фокальных осей помещается источник света — ртутно-кварцевая лампа ПРК-2.

Спектр ртутной лампы состоит из отдельных очень ярких линий. В табл. 4.2 приведены их длины волн и волновые числа ω , а также условные буквенные обозначения и интенсивности.

Таблица 4.2. Спектр ртутной лампы

λ , нм	ω , см ⁻¹	Линия	λ , нм	ω , см ⁻¹	Линия	λ , нм	ω , см ⁻¹	Линия
365,0	27 388	q^{***}	404,7	24 705	k^{***}	435,83	22 945	l^{***}
365,5	27 355	p^{**}	407,8	24 516	i^{**}	491,6	20 336	d
366,3	27 293	o	410,8	24 335	h	546,1	18 308	c^{***}
390,6	27 592	m^*	433,9	22 039	q^*	577,0	17 328	b^*
398,4	27 098	l	434,8	23 995	j^{**}	579,1	17 265	a^*

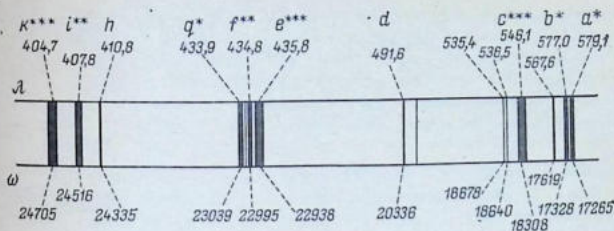


Рис. 4.14. Схема расположения линий в спектре ртути.

Наиболее яркие линии отмечены тремя звездочками, менее яркие — двумя и т. д.

Схема спектра изображена на рис. 4.14.

Эллиптическая зеркальная поверхность осветителя концентрирует свет на кювете с исследуемым веществом, располагаемой вдоль второй фокальной оси цилиндра (рис. 4.15). Внутри кожуха осветителя непрерывно циркулирует вода для отвода тепла, выделяющегося при работе лампы ПРК-2. Образующийся озон вызывает почернение зеркальной поверхности, поэтому его отсасывают водоструйным насосом.

Между лампой и кюветой с исследуемой жидкостью помещается стеклянный тепловой фильтр, в котором также циркулирует проточная вода. Он предохраняет исследуемое вещество от нагревания.

Отдельные линии ртутного спектра выделяются с помощью монохроматических стеклянных фильтров, вставляемых между тепловым фильтром и кюветой.

Применяются также жидкостные светофильтры. Так, фильтр из насыщенного раствора NaNO_2 поглощает все линии ультрафиолетового спектра и в значительной степени гасит линию ртути 404,7 нм ($24\,705\text{ см}^{-1}$). Его применяют при использовании линии ртути 435,83 нм ($22\,945\text{ см}^{-1}$) в качестве возбуждающей линии. Это наиболее яркая из линий триплета ртути (линии триплета: 433,9, 434,8 и 435,83 нм).

Рассеянный свет собирается и направляется на щель спектрографа конденсором. Последний, как и осветитель, укреплен на рельсе спектрографа на строго определенном расстоянии от щели. На конденсор надеваются кожухи, предохраняющие от попадания в щель спектрографа постороннего света. Ширина щели спектрографа регулируется вращением микрометрического

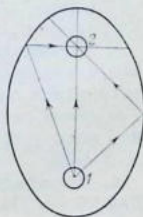


Рис. 4.15. Схема эллиптического осветителя:

1 — лампа; 2 — кювета.

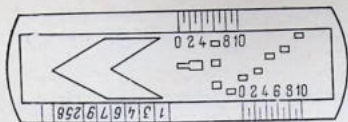


Рис. 4.16. Фигурная диафрагма.

барабана, а высота — специальной диафрагмой (рис. 4.16). Рассеянный исследуемым веществом свет, пройдя через конденсор, попадает на щель спектрографа и, следуя далее через объектив коллиматора, диспергирующую систему из трех призм и объектив камеры, попадает на укрепленную в кассетной части камеры фотопластинку, давая скрытое изображение спектра.

Кассета с фотопластинкой может перемещаться вертикально в кассетной рамке, что позволяет снимать на одну пластинку размером 6×9 см около десяти спектров.

Порядок выполнения работы. 1. Исследуемое вещество должно быть тщательно очищено от примесей, флюоресцирующих веществ, взвешенных частиц (взвешенные частицы вызывают интенсивное тиндалевское рассеяние, а флюоресцирующие примеси — сплошной фон флюоресценции), так как и то и другое сильно затрудняет наблюдение спектра комбинационного рассеяния. От механических примесей освобождают, фильтруя вещество через шоттовский стеклянный фильтр № 4. Органические вещества подвергают предварительной перегонке под вакуумом.

Кювету перед наполнением промывают хромовой смесью, дистиллированной водой и высушивают.

Заполнив кювету, ее запаивают. При работе с органическими жидкостями их сначала замораживают, после чего запаивают кювету под вакуумом. Это делают для того, чтобы возникающие при запайке продукты разложения паров не вызывали флюоресценцию. Затем вещество осторожно оттаивают.

2. Получив указание преподавателя об использовании той или иной возбуждающей линии ртути, устанавливают в осветителе соответствующий светофильтр. Затем в осветитель помещают роговидную кювету. Конец ее, выступающий из осветителя наружу, предварительно закрашивают черным лаком. Благодаря роговидной форме кюветы удастся избежать попадания в спектрограф прямых возбуждающих лучей: они, отражаясь от стенок кюветы, попадают в ее зачерненную часть и там поглощаются (рис. 4.17).

3. Устанавливают непрерывный ток воды в кожухе осветителя и тепловом фильтре и включают водоструйный насос для откачивания озона. За циркуляцией воды следят в течение всего времени работы и по сигналу о внезапном прекращении подачи воды (звонок, красная лампа) тотчас же выключают лампы ПРК-2.

4. Устанавливают ширину щели около 80 мкм и вставляют диафрагму. Положение диафрагмы и ширину щели фиксируют

в журнале. (Столь значительная ширина щели обусловлена слабой интенсивностью линий комбинационного рассеяния.)

5. В сеть 220 В включают вилку распределительной доски спектрографа, а затем через дроссель — лампу ПРК-2. Если свечения нет, нажимают несколько раз кнопку зажигания. По вольтметру следят за режимом работы лампы. Постоянный режим работы лампы устанавливается спустя 10—15 мин. За это время заряжают кассету и укрепляют ее в кассетной рамке, зафиксировав в журнале положение кассеты в рамке.

6. Вынимают крышку кассеты и, закрыв кассетную часть черным чехлом, открывают шторку затвора поворотом вверх рукоятки шторки, укрепленной с левой стороны кассетной части. Отмечают в журнале время начала и конца экспозиции. Последняя длится от нескольких минут до 2—3 ч в зависимости от чувствительности пластинки и природы исследуемой жидкости. После окончания экспозиции, поворачивая рукоятку шторки до отказа по часовой стрелке, закрывают затвор.

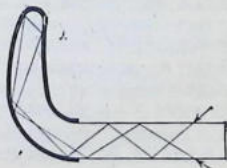
7. Для расшифровки спектра комбинационного рассеяния необходимо снять рядом с ним спектры сравнения: спектр ртути и спектр железа, первый — чтобы исключить в спектре комбинационного рассеяния линии ртути, второй — как эталон для расчета длин волн, так как он содержит очень большое число линий с точно известными длинами волн.

Спектр ртути снимают на пластинку над спектром комбинационного рассеяния. Для этого из осветителя вынимают кювету и отверстие в крышке кожуха, через которое вставлялась кювета, закрывают отражательным колпачком. Перемещают диафрагму, отметив в журнале ее новое положение. Так как интенсивность линий эмиссионного спектра значительно выше, чем интенсивность линий комбинационного рассеяния, уменьшают ширину щели до 6—7 мкм. Экспозиция подбирается предварительно и колеблется в пределах 20—70 с.

Ток охлаждающей воды и водоструйный насос выключают спустя 10 мин после окончания работы лампы ПРК-2.

Ниже спектра комбинационного рассеяния снимают спектр железа. Для этого нажатием штифта в насадку щели вводят призму сравнения. Дугу при этом помещают перпендикулярно оси щели так, чтобы свет ее падал на призму сравнения сбоку через окошко в насадке щели. Если места для подобной установки дуги нет, ее помещают за осветителем на основной оси и

Рис. 4.17. Схема кюветы (прямые возбуждающие лучи отводятся в загнутую часть и поглощаются).



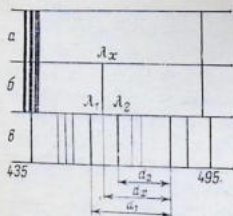


Рис. 4.18. Расшифровка спектров комбинационного рассеяния:

a — спектр ртути; *б* — спектр комбинационного рассеяния; *в* — спектр железа.

снимают спектр, предварительно вынув кювету из осветителя. Ширина щели — 5 мкм. Диффрагму снюва перемещают. Включают в сеть 220 В вилку генератора дуги, нажимают на кнопку включения. С по-

мощью реостата устанавливают ток 4 А. Экспозиция — от 10 до 20 с.

8. Закончив фотографирование спектров, вставляют крышку кассеты и, вынув кассету из спектрографа, обрабатывают фото-пластинку.

Для спектров комбинационного рассеяния, если частоты Stokesовых линий выше $21\,000\text{ см}^{-1}$, удобны пластинки чувствительностью 16—32 ед. по ГОСТ, марки «ортохром» или «изохром», при более низких частотах необходимы пластинки «панхром» или «изопанхром».

Время проявления зависит от типа пластинок и подбирается предварительно, обычно оно составляет около 5 мин. Во время проявления кювету с проявителем непрерывно покачивают для равномерного проявления, затем, сполоснув пластинку водой, фиксируют в течение 15—20 мин, после чего тщательно промывают пластинку в проточной воде в течение 30 мин и сушат в штативе.

Расшифровка спектров. Расшифровка спектрограммы состоит в идентификации линий комбинационного рассеяния, определе-ния их положения в спектре и длин волн.

Для этого используют спектропроектор ПС-18 и отсчетный микроскоп МИР-12 пятнадцатикратного увеличения. Затем сле-дует расчет волновых чисел и частот нормальных колебаний.

Фотопластинку кладут на предметный столик эмульсией книзу.

Схема полученной спектрограммы дана на рис. 4.18. Вверху расположен спектр ртути (*a*), затем спектр комбинационного рассеяния (*б*) и служащий эталоном спектр железа (*в*). Сравни-вая спектры *a* и *б*, исключаем из последнего линии ртути. Иден-тификация линий в спектре железа производится с помощью атласа спектральных линий (см. Калинин С. К. и др. Атлас спектральных линий элементов. М. — Л., 1950. Листы 19—22. 79 с.), по которому можно определить длины волн соответст-вующих линий в спектре железа по шкале атласа. Для уточнения значений λ до десятых и сотых долей нм полученные значения надо сверить с табличными (см. Зайдель А. Н., Прокофьев В. К., Райский М. М. Таблицы спектральных линий. М., Гостехтеорет-издат, 1952, 560 с.).

Для измерений длины волны λ_x неизвестной линии комбинационного рассеяния выбирают в спектре железа две опорные линии, лежащие по обе стороны от неизвестной линии, достаточно близко к ней (см. рис. 4.18). Длины волн λ_2 и λ_1 определяют, пользуясь атласом, как указано выше.

Зная длины волн λ_1 и λ_2 ($\lambda_2 > \lambda_1$) и произведя отсчеты, определяющие положение на спектрограмме этих двух линий и неизвестной линии, можно рассчитать длину волны последней по интерполяционной формуле:

$$\lambda_x = \lambda_1 + \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{d_2 - d_1} (d_x - d_1) \quad (4.15)$$

где d_1 , d_2 и d_x — отсчеты, соответствующие положению линий*; если не требуется очень высокая точность, расстояния $(d_2 - d_1)$ и $(d_x - d_1)$ можно измерить с помощью масштабной линейки на экране спектропроектора.

Измерения проводят 8—10 раз и найденные средние значения d_1 , d_2 , d_x подставляют в формулу (4.15) для расчета λ_x .

Определив длину волны линии комбинационного рассеяния, рассчитывают волновое число линии $\omega_s = 1/\lambda_x$ так, чтобы получить не менее пяти точных цифр в результате.

Зная ω^0 возбуждающей линии ртути, рассчитывают по формуле (4.7) собственную частоту колебаний молекулы ω_e .

Работа 1. Изучение спектра комбинационного рассеяния органического соединения**

Цель работы. Ознакомление с аппаратурой и методикой снятия и расшифровки спектров комбинационного рассеяния.

Порядок выполнения работы. В качестве объектов исследования удобны хлороформ или четыреххлористый углерод***.

По описанной выше методике снимают спектр исследуемой жидкости и спектры сравнения. Возбуждающая линия и соответствующий светофильтр указываются преподавателем. По его указанию могут быть сняты два спектра от двух возбуждающих линий ртути $22\,945\text{ см}^{-1}$ и $24\,705\text{ см}^{-1}$. Обработав пластинку и

* Эта формула следует из предположения линейной зависимости $\lambda = \lambda_0 + ad$, где λ_0 и a — постоянные. Такая зависимость верна лишь, когда интервал $\lambda_2 - \lambda_1$ составляет несколько миллимикрон. Для более широких участков пользуются формулой $\lambda = \lambda_0 + C/(d_0 - d)$. Для определения трех постоянных λ_0 , d_0 и C нужно измерить расстояния d для трех спектральных линий известной длины волны в участке спектра, в котором производится интерполяция.

** Работы 1—3 по спектрам комбинационного рассеяния составлены на основе работ, приведенных в книге Татевского В. М. Спектроскопия. М., Изд-во МГУ, 1951. 190 с. Работа 3 перепечатана без каких-либо изменений.

*** По указанию преподавателя можно взять также бензол, пиридин и др., но при этом следует помнить, что у молекул этих веществ не все колебания активны в комбинационном спектре.

расшифровав спектр, как описано выше, заносят полученные данные в таблицы.

Условия эксперимента

Вещество	Свето-фильтр	Частота возбуждающей линии	Положение диафрагмы	Ширина щели	Экспозиция	Сорт и чувствительность пластинок	Примечание

Расшифровка спектра

Длины волн опорных линий		Отсчеты			Длина волны линии комбинационного рассеяния λ_x	Частота линии комбинационного рассеяния ω_x	Собственная частота колебания ω_e
λ_1	λ_2	d_1	d_x	d_2			

Окончательные данные также сводятся в таблицу.

Спектр комбинационного рассеяния

Конфигурация молекулы	Форма колебаний	Степень вырождения	Обозначение колебаний	Волновое число ω , см^{-1}	Характеристическая температура θ , K	Интенсивность (в десятибалльной системе), I
1	2	3	4	5	6	7

Графы 1—4 таблицы заполняются на основе Справочника Р. (табл. 110), графы 5—7 — по данным проведенного эксперимента. Интенсивность линий комбинационного рассеяния I определяется визуально по десятибалльной системе, за 10 принимается интенсивность самой сильной стоксовой линии.

По указанию преподавателя рассчитывают нулевую колебательную энергию молекулы E_0 , теплоемкость газа в стандартном состоянии $C_{p,298}$, колебательную часть энергии Гиббса $G^\circ_{\text{колеб}}$ и колебательную часть энтропии $S^\circ_{\text{колеб}}$.

Примечание. В спектре четыреххлористого углерода наблюдается явление резонанса Ферми: линия, отвечающая частоте $\omega_{7,8,9} = 775 \text{ см}^{-1}$, расщеплена на две компоненты с частотами 760 и 790 см^{-1} вследствие случайного

равенства частоты 775 см^{-1} сумме двух частот $\omega_1=459$ и $\omega_{4.5.6}=313\text{ см}^{-1}$. При расчетах термодинамических функций надо вместо частот 760 см^{-1} и 790 см^{-1} учитывать одну частоту 775 см^{-1} .

Работа 2. Качественный анализ смеси ароматических углеводов

Цель работы. Использование метода снятия и расшифровки спектра комбинационного рассеяния для определения качественного состава смеси.

Порядок выполнения работы. Получив от преподавателя смесь ароматических углеводов** C_8 , снимают спектр комбинационного рассеяния и спектры сравнения по методике, описанной выше (см. с. 76). Производят расшифровку спектра и оценку интенсивности линий по десятибалльной шкале. (За десять принимают интенсивность наиболее яркой стоксовой линии). Результаты опыта заносят в таблицы, аналогичные таблицам в работе 1. Сопоставляя частоты и интенсивности линий в исследуемом спектре с данными табл. 4.3, производят идентификацию углеводов, как описано в предыдущей задаче, и тем самым устанавливают качественный состав смеси.

Значения интенсивности, оцененные в десятибалльной шкале, используют также для приближенного расчета состава смеси.

Интенсивность спектральной линии пропорциональна числу рассеивающих свет частиц. Если обозначить интенсивность линий в спектрах чистых компонентов в объективной шкале I_{01} и I_{02} , а интенсивность их в спектре смеси I_1 и I_2 , то

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{N_1 I_{01}}{N_2 I_{02}}$$

где N_1/N_2 — отношение числа молекул (или молярных долей) компонентов в смеси.

Отсюда

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{I_1}{I_2} \cdot \frac{I_{02}}{I_{01}}$$

Отношение I_1/I_2 берем по визуальной десятибалльной шкале. Значения I_{02} и I_{01} из табл. 4.3.

Для молярных долей

$$x_1 + x_2 = 1$$

Решая совместно уравнения (а) и (б), определяют x_1 и x_2 .

* Высказывается также мнение, что расщепление линии 775 см^{-1} , наблюдаемое в спектре комбинационного рассеяния CCl_4 , обусловлено не резонансом Ферми, а межмолекулярным взаимодействием в жидкой фазе (см. Плешков А. В. «Оптика и спектроскопия», 1972, т. 32, № 4, с. 819—820).

** Помимо углеводов C_8 для задачи могут быть взяты и другие, например смесь бензола и циклогексана. Необходимые в этом случае данные приведены в табл. 4.4.

Таблица 4.3. Спектры комбинационного рассеяния ароматических углеводородов по данным Е. Г. Трещевой и В. М. Татевского

№ пп.	Этилбензол		о-Ксилол		м-Ксилол		п-Ксилол	
	ω_i , см ⁻¹	I_{oi}	ω_i , см ⁻¹	I_{oi}	ω_i , см ⁻¹	I_{oi}	ω_i , см ⁻¹	I_{oi}
1	157	150	179	132	170	10	170	7
2	242	5	238	3	202	40	238	4
3	299	12	254	75	228	108	275	5
4	402	10	276	3	250	3	312	102
5	434	12	329	3	275	27	386	12
6	490	25	406	4	310	11	425	3
7	518	6	434	6	340	3	458	157
8	556	11	444	4	404	2	494	0
9	587	5	505	80	421	7	584	15
10	621	52	581	160	460	18	621	5
11	748	19	660	4	517	76	645	91
12	769	95	710	9	537	142	670	5
13	799	36	733	384	556	0	697	17
14	818	36	797	7	583	15	729	17
15	840	21	830	16	603	4	771	21
16	861	7	860	11	647	10	810	122
17	930	8	928	16	727	220	828	338
18	970	35	1022	12	769	13	930	14
19	1002,5	377	1052	210	792	0	1000	7
20	1030	103	1105	11	808	10	1037	14
21	1064	16	1153	40	830	26	1041	11
22	1100	4	1159	40	992	3	1085	0
23	1155	22	1222	170	1000	292	1103	16
24	1182	11	1232	50	1036	30	1133	5
25	1202	79	1288	10	1056	25	1146	23
26	1241	4	1375	20	1092	25	1182	51
27	1284	6	1384	93	1110	19	1205	270
28	1325	25	1397	—	1133	17	1249	0
29	1382	16	1419	12	1154	20	1270	6
30	1445	22	1445	29	1170	13	1310	36
31	1582	23	1582	49	1202	22	1346	4
32	1605	108	1607	105	1216	9	1378	119
33	2653	30	2864÷85	100	1250	82	1445	31
34	2868	40	2930	246	1262	32	1582	26
35	2877	85	2948	117	1323	6	1618	164
36	2899	80	2985	88	1379	87	2458	15
37	2914	88	3031	20	1426	4	2498	31
38	2942	149	3092	90	1445	25	2745	30
39	2966	74	—	—	1591	45	2831	57
40	3066	264	—	—	1613	70	2870	207
41	—	—	—	—	2498	20	2930	361
42	—	—	—	—	2727	30	2953	170
43	—	—	—	—	2868	145	2968	100
44	—	—	—	—	2930	280	3010	240
45	—	—	—	—	3010	75	3032	240
46	—	—	—	—	3032	95	3056	330
47	—	—	—	—	3050	285	—	—

Примечание. Указанные в табл. 4.3 частоты могут проявиться в спектре полностью при использовании пластинок «панхром» или «изопанхром». На пластинках марок «ортохром» или «изохром», не чувствительных к далекой красной области спектра, частоты ω_i выше 2000 см⁻¹ не проявятся (например, для этилбензола линии № 33 и следующие).

Таблица 4.4. Спектры комбинационного рассеяния бензола и циклогексана по Шорыгину (приведены основные, наиболее интенсивные линии)

Бензол		Циклогексан			
ω_l , см ⁻¹	I_{0l}	ω_l , см ⁻¹	I_{0l}	ω_l , см ⁻¹	I_{0l}
606	50	387	8,4	1443	90
849	15,7	423	14	2659	28
992	770	801	250	2692	14
1176	53	1028	109	2853	420
1586	48	1158	22	2888	70
1606	31	1265	90	2919	302
3060	336	1346	14	2934	302

Количественный состав смеси, определенный таким образом, будет приближенным и тем более близким к истинному, чем точнее сделана визуальная оценка интенсивностей I_1 и I_2 .

Работа 3. Определение характеристических частот в спектрах комбинационного рассеяния органических соединений*

Цель работы. Изучение спектров комбинационного рассеяния органических соединений.

Порядок выполнения работы. При наличии в ряде молекул одной и той же функциональной группы, например $C=O$, $C\equiv O$, $C=O$ и других, в спектрах всего ряда соединений, содержащих данную группу, сохраняется определенная линия, характерная для этой группы.

Таблица 4.5. Волновые числа характеристических колебаний некоторых функциональных групп

Тип молекулы	Группа	ω , см ⁻¹	Тип молекулы	Группа	ω , см ⁻¹
R_3C-I	$C-I$	480	H_3C-Cl	$C-Cl$	710
R_2HC-I	$C-I$	490	$RCOX$	$C=O$	1650—1800
RH_2C-I	$C-I$	500			
H_3C-I	$C-I$	520	$H_2C=CH_2$	$C=C$	1621
R_3C-Br	$C-Br$	510	$RHC=CH_2$	$C=C$	1643
R_2HC-Br	$C-Br$	530	$RR'C=CH_2$	$C=C$	1652
RH_2C-Br	$C-Br$	560	$R'HC=CHR$ (цис)	$C=C$	1658
H_3C-Br	$C-Br$	594	$R'HC=CHR$ (транс)	$C=C$	1674
R_3C-Cl	$C-Cl$	570	$HC\equiv CH$	$C\equiv C$	1970
R_2HC-Cl	$C-Cl$	610	$RC\equiv CH$	$C\equiv C$	2120
RH_2C-Cl	$C-Cl$	650	$RC\equiv CR'$	$C\equiv C$	2235

* Татевский В. М. Спектроскопия. М., Изд-во МГУ, 1951. 190 с. (см. с. 152).

Волновые числа, характерные для колебаний различных функциональных групп, приведены в табл. 4.5.

Изучая спектр комбинационного рассеяния органических соединений, можно доказать наличие в молекулах этих соединений определенных функциональных групп, если последние имеют характеристические частоты в спектре комбинационного рассеяния.

В качестве задачи снимают спектры комбинационного рассеяния одной из следующих групп соединений (по указанию преподавателя):

- | | |
|--|------------------------------|
| I. Нормальные этиленовые соединения | III. Хлористые алкилы |
| Пентен-1 | <i>n</i> -Хлористый этил |
| Гексен-1 | <i>n</i> -Хлористый пропил |
| Гептен-1 | <i>n</i> -Хлористый бутил |
| Октен-1 | <i>n</i> -Хлористый амил |
| II. Нормальные ацетиленовые соединения | IV. Ароматические соединения |
| Пентин-1 | Бензол |
| Гексин-1 | Толуол |
| Гептин-1 | Этилбензол |
| Октин-1 | <i>n</i> -Пропилбензол |

В снятых спектрах комбинационного рассеяния одной из указанных выше групп соединений определяют значения волновых чисел собственных колебаний молекулы и оценивают визуально в десятибалльной шкале интенсивности линий комбинационного рассеяния.

Сравнивая значения ω и интенсивности соответствующих линий в спектрах комбинационного рассеяния соединений данной группы, определяют волновые числа ω характеристических колебаний для функциональной группы.

Работа 4. Применение спектров комбинационного рассеяния для оценки значения константы диссоциации азотной кислоты

Цель работы. Ознакомление с применением метода комбинационного рассеяния для определения констант диссоциации сильных кислот.

Порядок выполнения работы. Сильные кислоты, такие, как HNO_3 , H_2SO_4 и др., в разбавленных растворах и в растворах умеренной концентрации диссоциированы полностью. Однако в растворах высокой концентрации наряду с ионами находятся недиссоциированные молекулы кислоты. Доказательство этому можно получить с помощью спектров комбинационного рассеяния.

В спектрах растворов солей азотной кислоты, полностью диссоциированных, наблюдается линия 1050 см^{-1} пульсационного колебания иона NO_3^- . Такая же линия наблюдается в спектрах

растворов азотной кислоты одновременно с линией 1300 см^{-1} валентного колебания группы NO_2 в недиссоциированной молекуле кислоты HONO_2 .

Предполагая, что интенсивность линии 1050 см^{-1} пропорциональна концентрации иона NO_3^- , можно по измерениям интенсивности этой линии в спектрах растворов определить константу диссоциации HNO_3 .

Для выполнения этой задачи готовят из тщательно очищенных препаратов 1, 3, 5 и 7 н. растворы NaNO_3 и 5 н. раствор HNO_3 . Растворы фильтруют через шоттовский фильтр № 4 и заполняют ими кюветы. Затем на одной пластинке снимают спектры комбинационного рассеяния растворов и спектры сравнения по описанной выше методике. Экспозиция — около 30—40 мин в зависимости от чувствительности пленок. Обработку и расшифровку спектров проводят, как описано в введении, а таблицы заполняют, как указано в задаче 1. Интенсивность линии 1050 см^{-1} во всех спектрах оценивают визуально по десятибалльной шкале, приняв за 10 интенсивность линий 1050 см^{-1} в спектре 7 н. NaNO_3 .

Полагая, что в растворах нитрата натрия диссоциация полная и концентрация нитрат-иона равна концентрации соли, строят градуировочный график в координатах интенсивность — концентрация ионов NO_3^- . Определив интенсивность линий 1050 см^{-1} в спектре азотной кислоты, по градуировочному графику находят концентрацию иона NO_3^- в растворе HNO_3 (c_A) и, зная общую концентрацию кислоты c_0 , рассчитывают степень диссоциации $\alpha = c_A/c_0$ и константу диссоциации:

$$K = \frac{\alpha_2}{1 - \alpha} c_0$$

Примечание. Удовлетворительные результаты могут получиться, если сплошной фон в спектре и вуаль пластинки незначительны. Точный расчет константы требует учета интенсивности фона и измерения интенсивности линии с помощью микрофотометра.

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ГАЗОВ*

Спектры поглощения паров брома и йода снимаются на спектрографе ИСП—51, описанном выше. Общая схема размещения аппаратуры представлена на рис. 4.19.

С помощью конденсорных линз 3, 4 в плоскости щели спектрографа добиваются резкого изображения светящейся нити накала лампы. Положение линз выбрано таким образом, чтобы линза коллиматора спектрографа ИСП-51 полностью заполнялась световым потоком. На пути светового луча помещается светофильтр, необходимый для выделения соответствующего спектрального интервала и ослабления вредного влияния на фо-

* Этот раздел и работа 5 написаны Е. М. Старовойтовым; работа 5а — Л. С. Кудиним.

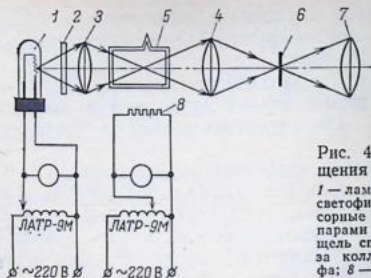


Рис. 4.19. Схема размещения аппаратуры:
1 — лампа накаливания; 2 — светофильтр; 3, 4 — конденсорные линзы; 5 — кювета с парами брома или иода; 6 — щель спектрографа; 7 — линза коллиматора спектрографа; 8 — нагреватель.

топластинку рассеянного света в оптической части спектрографа. При съемках спектра поглощения паров брома можно использовать светофильтр СЗС-12, а для иода — СС-6. Кювета 5 для брома представляет собой стеклянный цилиндр с плоскими торцевыми окнами, в центре которого расположен отросток для ввода препарата. Длина кюветы ограничена угловой апертурой светового пучка, хотя 30—40 мм длины поглощающего слоя вполне достаточно для получения четкого спектра поглощения. В хорошо промытую и высушенную кювету помещают капельку брома и отросток запаивают. Так как при комнатной температуре иод имеет сравнительно низкое давление паров, то аналогичная кювета для иода имеет большую длину и снабжена нагревателем 8. Нагревательная обмотка намотана так, чтобы торцевые стекла кюветы имели более высокую температуру для устранения на них кристаллизации иода. Ток накала лампы и нагревательной обмотки устанавливается автотрансформаторами ЛАТР-9М.

Если теперь на пути светового луча поместить кювету с парами брома или иода, то в фокальной плоскости спектрографа можно наблюдать спектр поглощения в виде сходящихся темных линий на фоне сплошного спектра (рис. 4.20).

Граница схождения отделяет область линейчатого поглощения от области сплошного поглощения. Для снятия спектра на пластинку необходимо с помощью микрометрического винта установить ширину щели 0,03—0,04 мм, диафрагму Гартмана вставить до деления 1,7, закрепить в фокальной плоскости касету с фотопластинкой и произвести съемку. Экспозиция подби-

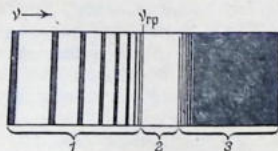


Рис. 4.20. Общий вид спектра поглощения:

1 — область линейчатого поглощения; 2 — область сплошного поглощения; 3 — непрерывный спектр (полосы поглощения белые).

рается экспериментально и составляет для брома и иода примерно 5 мин. Далее под спектром поглощения снимают спектр железной дуги. В этом случае ширина щели 0,003 мм и экспозиция около 15 с.

Фотопластинки лучше применять контрастные с чувствительностью эмульсии не ниже 90 ед.

Работа 5. Определение энергии диссоциации молекул брома и иода

Цель работы. Ознакомление с аппаратурой, методикой снятия и расшифровки спектров поглощения брома и иода, определение энергии диссоциации молекул.

Работа может быть выполнена с использованием двух приборов: микроскопа МИР-12 и монохроматора УМ-2.

Порядок выполнения работы с использованием микроскопа МИР-12. После введения, сделанного преподавателем, студенты проводят съемку спектров, используя готовые кюветы с парами брома и иода.

Далее приступают к расшифровке полученных спектров. Суть расшифровки спектров сводится, во-первых, к нахождению границы схождения полос поглощения и, во-вторых, к измерению длины волны этой границы. С помощью микроскопа МИР-12 находят спектральную область последней едва видимой темной полоски в системе сходящихся полос, т. е. границы схождения. Для этого сравнивают изображение спектра железа на спектрограмме в интересующей области со специальными фотографиями из атласа спектральных линий. Далее выбирают две опорные линии на спектрограмме железа, между которыми находится граница схождения. Длины волн опорных линий можно определить по шкале на фотографиях атласа спектральных линий и уточнить до сотых долей нм, пользуясь таблицами спектральных линий железа. Измерение длины волны границы схождения и опорных линий проводят на отсчетном микроскопе МИР-12.

Расчет ведется по формуле

$$\lambda_x = \lambda_1 + \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{d_2 - d_1} (\bar{d}_x - \bar{d}_1)$$

где $\bar{d}_1$, $\bar{d}_2$ и $\bar{d}_x$ — средние значения из пяти отсчетов, соответствующих положению опорных линий и границы схождения.

По значению λ_x находят волновое число ω_x

$$\omega_x = 10^7 / \lambda_x \text{ см}^{-1}$$

где λ_x — в нм.

Волновое число ω_x численно равно энергии кванта ϵ_2 , выраженной в обратных сантиметрах. Энергия диссоциации D_0 равна

разности энергии кванта ϵ_2 и энергии возбуждения атома галогена $\epsilon_{ат}$ в состоянии $^2P_{1/2}$:

$$D_0 = \epsilon_2 - \epsilon_{ат}$$

Значение $\epsilon_{ат}$ для иода — 7598 см^{-1} , для брома — 3685 см^{-1} . Полученное значение D_0 в обратных сантиметрах переводим в кДж/моль посредством умножения на величину Nhc , равную $1,195 \cdot 10^{-2}$. Отсюда

$$D_0 = 1,195 \cdot 10^{-2} (\epsilon_2 - \epsilon_{ат}) \text{ кДж/моль}$$

Результаты измерений заносят в таблицу:

	Длины волн опорных линий		Отсчеты			Среднее значение отсчетов			Длины волн границы схождения	Волновое число границы схождения
	λ_1	λ_2	d_1	d_x	d_2	$\bar{d}_1$	$\bar{d}_x$	$\bar{d}_2$	λ_x	ω_x
Молекула Br_2										
Молекула I_2	λ_1	λ_2	d_1	d_x	d_2	$\bar{d}_1$	$\bar{d}_x$	$\bar{d}_2$	λ_x	ω_x

Полученные значения энергии диссоциации Br_2 и I_2 надо сравнить с литературными данными; расхождение не должно превышать 2,5%.

Аппаратура и порядок выполнения работы с помощью универсального монохроматора УМ-2. Принцип работы УМ-2 основан на том, что свет, прошедший через кювету с исследуемым веществом, разлагается призмой в спектр, из которого неподвижной выходной щелью вырезается монохроматический участок с определенной длиной волны. Поворот призмы обеспечивает попадание любого участка видимого спектра на неподвижную щель.

Схема внутреннего устройства монохроматора УМ-2 для визуального наблюдения спектра поглощения молекул I_2 или Br_2 приведена на рис. 4.21.

Свет от электрической лампы 1 направляется на конденсор 2. Параллельный пучок света проходит через кювету с исследуе-

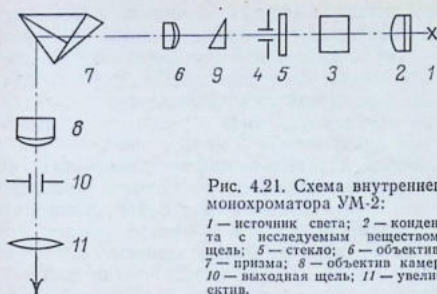


Рис. 4.21. Схема внутреннего устройства монохроматора УМ-2:

1 — источник света; 2 — конденсор; 3 — ювета с исследуемым веществом; 4 — входная щель; 5 — стекло; 6 — объектив коллиматора; 7 — призма; 8 — объектив камеры; 9 — затвор; 10 — выходная щель; 11 — увеличительный объектив.

мым веществом 3 и падает на входную щель 4, защищенную стеклом 5. Ширина входной щели регулируется вращением микрометрического винта с ценой деления 0,01 мм, а высота — специальной диафрагмой 2 (рис. 4.22). Изображение щели проектируется объективом коллиматора 6 на призму 7, которая разлагает свет в спектр и изменяет направление пучка света на 90°. Объективом камеры 8 спектр проектируется на выходную щель 10. Щель 10 раскрыта до предела, для того чтобы наблюдать более широкий участок спектра. Изображение спектра, сфокусированное объективом 8 в плоскости выходной щели 10, просматривается через увеличительный объектив 11, фокус которого лежит также в плоскости выходной щели 10. Призма 7 поворачивается вращением барабана, позволяющего последовательно просматривать все участки видимого спектра. При помощи индекса на выдвижной рейке, укрепленной над барабаном,

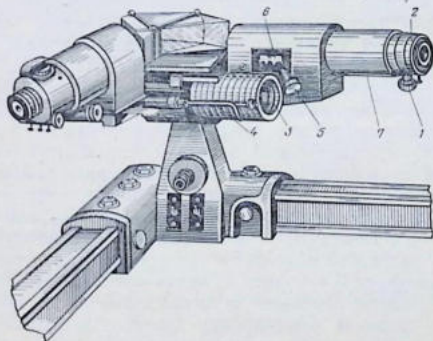


Рис. 4.22. Внешний вид универсального монохроматора УМ-2:

1 — микрометрический винт; 2 — диафрагма; 3 — барабан; 4 — выдвижная рейка с индексом; 5 — маховик; 6 — шкала; 7 — рукоятка затвора.

по спиральной шкале, имеющей 10 витков, разделенной на 360° , можно установить такое положение призмы, при котором выходной щелью будет вырезаться монохроматический свет с определенной длиной волны. Фокусное расстояние объектива 6 меняется от длины волны, поэтому предусмотрена фокусировка коллиматора при помощи маховика и шкалы по неподвижному индексу. В трубе коллиматора 6 между щелью 4 и объективом 6 помещен затвор 9, который позволяет прекращать доступ света в прибор. Затвор закрывается специальной рукояткой.

Кювета для брома представляет собой стеклянный цилиндр с плоскими торцовыми окнами. В центре кюветы имеется отросток для ввода препарата. Длина кюветы подбирается такой, чтобы столб поглощающего слоя был вполне достаточен для получения четкого спектра поглощения (обычно 15—20 см).

В хорошо промытую и высушенную кювету помещают капельку брома и отросток запаивают. Так как при комнатной температуре иод имеет сравнительно низкое давление паров, то аналогичная кювета для иода имеет большую длину и снабжена нагревателем. Нагревательная обмотка намотана так, чтобы торцевые стекла кюветы имели более высокую температуру для устранения на них кристаллизации иода. Посредством включения тумблера, установленного на кювете, на нагреватель подается напряжение через понижающий трансформатор, включенный в сеть ~ 220 В.

Включают источник света, ставят тумблеры «сеть» и «лампа К12» в положение «вкл». Устанавливают вплотную с входной щелью 4 кювету с исследуемым веществом. Открывают затвор 9. При этом в фокальной плоскости выходной щели через объектив 11 можно наблюдать на фоне сплошного спектра спектр поглощения молекул Br_2 или I_2 , представляющий собой набор темных дискретных линий различной интенсивности. При внимательном рассмотрении можно заметить тенденцию к сближению линий в спектре. Интенсивность линий постепенно падает, и дискретный спектр переходит в сплошной. Для более четкого рассмотрения спектра ширину щели 4 можно заузить вращением микрометрического винта.

Суть работы сводится к нахождению границы схождения полос поглощения, отвечающей энергии диссоциации молекул Br_2 или I_2 . Для определения энергии диссоциации риску прибора, просматривающуюся в объектив 11, совмещают с последней дискретной линией спектра, т. е. с началом сплошного спектра поглощения — континуума и записывают по барабану показания прибора. В целях более точного измерения необходимо снять показания прибора 3—4 раза и взять среднее значение. Далее показания прибора переводятся в волновые числа ω . Для этого необходимо провести градуировку шкалы барабана по эталонному спектру, например, спектру ртути. С этой целью вместо кюветы с исследуемым веществом необходимо установить ртутную лампу и исследовать ее спектр. В спектре просматриваются

все видимые линии ртути. В естественных условиях, без затемнения, как правило, просматриваются лишь желтый дублет, зеленая, голубая, синяя и фиолетовая линии с волновыми числами, равными соответственно:

Ж — 17265, 17328 см^{-1} ; З — 18308 см^{-1} ; Г — 20336 см^{-1} ; С — 22933 см^{-1} ; Ф — 24705 см^{-1} .

Поскольку спектр ртути просматривается на темном фоне в виде узких линий, то для удобства дальнейших измерений рекомендуется увеличить ширину входной щели 4 до размеров, соответствующих уширению линий до 2 мм. Затем риску прибора устанавливают посередине каждой линии и снимают показания по шкале барабана, выраженные в относительных единицах. Для более точных измерений необходимо провести 3—4 замера положения риски прибора в центре каждой спектральной линии (спектральную линию подводят к риску сначала слева направо, затем справа налево и берут среднее арифметическое из показаний по шкале барабана).

По полученным данным строят градуировочную кривую в координатах: волновое число ω — показания по шкале барабана. На основании градуировочного графика и найденного ранее показания шкалы прибора, отвечающего границе схождения линий, определяют волновое число $\omega_{\text{гр}}$, которое численно равно энергии кванта ε_2 (в см^{-1}), и энергию диссоциации D_0 .

Полученные значения энергии диссоциации Br_2 и I_2 сравнивают с литературными данными.

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ И РАСТВОРОВ

При выполнении предлагаемых ниже практических задач могут быть использованы различные приборы для измерения избирательного светопоглощения. К ним относятся фотоколориметры (фотометры) и спектрофотометры. Действие всех этих приборов основано на принципе сравнения интенсивности стандартных световых пучков, проходящих через раствор и растворитель (или образец и эталон).

Фотоколориметры, обычно применяемые в лабораторном практикуме, предназначены для измерений в видимой области как визуальных (фотометр ФМ), так и фотоэлектрических (фотоэлектроколориметры ФЭК-М и ФЭК-57). В этих приборах используются полосы спектра от 40 мкм и шире, выделяемые с помощью светофильтров*. Применение фотоколориметров (фотометров) для изучения спектров поглощения ограничено. Из-за большой ширины полосы пропускания светофильтров отдельные

* Под шириной области пропускания светофильтра здесь понимают интервал, ограниченный ординатами спектральной кривой пропускания, равными $1/10$ максимального значения пропускания.

пики истинной кривой на участке пропускания светофильтра не выявляются, и кривая поглощения в целом оказывается сглаженной; все поглощение на участке относится нами к одной так называемой эффективной длине волны.

Из-за широкополосности светофильтров могут также наблюдаться отклонения от закона Бугера — Беера, справедливого лишь для монохроматического излучения. Этот второй недостаток можно уменьшить, применяя фильтры с достаточно узкой полосой пропускания. Чем уже полоса пропускания и чем ближе ее максимум к максимуму поглощения исследуемого вещества, тем точнее выполняется закон поглощения.

Указанных недостатков лишены спектрофотометры, предназначенные главным образом для снятия спектров поглощения. Здесь светофильтры заменены монохроматором — оптическим устройством, позволяющим выделять узкие участки спектра. Спектрофотометры могут применяться и для абсорбционного анализа. Ниже описаны спектрофотометры СФ-4 (для ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областей) и СФ-5 (для видимой и ближней инфракрасной областей).

При выполнении задач, когда производятся расчеты на основе закона Бугера — Беера, следует учитывать погрешности фотометрического метода. Обычно абсолютная погрешность в определении светопропускания составляет около 1%. Относительная же погрешность в определении концентрации зависит от величины измеряемой оптической плотности (или светопропускания) и от концентрации.

При измерении малых концентраций вещества абсолютная погрешность в величине концентрации, вызываемая погрешностью в измерении светопропускания, невелика, но так как и сама концентрация мала, относительная погрешность становится большой. При высоких концентрациях раствора та же погрешность в определении пропускания дает большую абсолютную погрешность в определении концентрации. И в том и в другом случае измерение концентрации будет неточным. Математический анализ приводит к следующему выражению для относительной погрешности в определении оптической плотности (и тем самым концентрации):

$$\frac{\Delta D}{D} = \frac{\Delta I_0}{I_0} \cdot \frac{0,434}{\lg I/I_0} \left(1 + \frac{I_0}{I} \right)$$

Из этого выражения следует, что погрешность минимальна при $D=0,434$ или $I/I_0=37\%$. Таким образом, в области оптических плотностей, близких к 0,43, количественный анализ достигает максимальной точности. Но и здесь погрешность в определении концентрации составляет 4—5%. За пределами интервала оптической плотности 0,2—0,8 (пропускание 15—65%) точность значительно понижается (рис. 4.23), поэтому выходить за пределы этого интервала не рекомендуется.

Рис. 4.23. Кривая относительной погрешности в определении оптической плотности.

Для исследования спектров веществ в растворах необходим растворитель, не поглощающий в той же области, что и растворенное вещество.

Выбор растворителя для работы в ультрафиолетовой области производят, пользуясь табл. 4.6, где указаны границы пропускания в ультрафиолетовой области обычных прозрачных растворителей.

Спектрофотометр СФ-4. Кварцевый спектрофотометр СФ-4 предназначен для измерения пропускания и поглощения жидких и твердых веществ в области от 220 до 1100 нм.

Принцип действия прибора. На пути света определенной длины волны, выходящего из монохроматора, поочередно устанавливается эталон и измеряемый образец. Отношение светового потока, прошедшего через образец, к световому потоку, прошедшему через эталон, пропускание которого принимается за 100 %, определяется с помощью компенсационной электрической схемы по шкале пропускания отсчетного потенциометра.

Источниками света служат: в области длин волн 220—380 нм — водородная лампа (к ней комплектуется выпрямитель-стабилизатор), в области 380—1100 нм — лампа накаливания, питаемая аккумуляторной батареей.

Оптическая схема прибора изображена на рис. 4.24. Лучи света от источника 1 собираются зеркальным конденсором 2 и

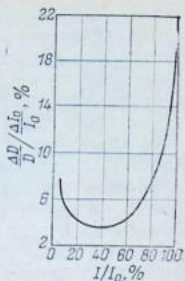


Таблица 4.6. Границы пропускания ультрафиолетового излучения обычными растворителями

Растворитель	Предельная длина волны, нм	Растворитель	Предельная длина волны, нм
Аллиловый спирт	330	Изопропиловый спирт	210
Амилловый эфир уксусной кислоты	255	Серная кислота (96%-ная)	210
Ацетон	330	Сероуглерод	380
Ацетонитрил	220	Тетралин	330
Бензиловый спирт	250	Толуол	285
Бензол	280	2,2,4-Триметилпентан	215
n-Бутиловый спирт	220	Углеводороды	180
Вода	210	Уксусная кислота	270
Глицерин	230	Хлороформ	245
Диэтиловый эфир	220	Циклогексан	210
Ксилол	290	Четыреххлористый углерод	270
Метиловый спирт	210	Этиловый спирт	215
Метиловый эфир муравьиной кислоты	260	Этиловый эфир уксусной кислоты	255
Пиридин	305		

направляются на плоское зеркало 3. Последнее отклоняет лучи, направляя их на входную щель 4 через защитную кварцевую пластинку 5. Отражаясь затем от зеркального объектива 6, параллельный пучок лучей попадает на кварцевую призму 7, которая разлагает его в спектр. Призма 7 принадлежит к типу так называемых призм Литтрова, одна из граней ее посеребрена и отражает пучок, направляя его снова на объектив 6, который фокусирует лучи на выходной щели 8.

Вращая призму 7, направляем на выходную щель 8 монохроматора пучок световых лучей той или иной длины волны. Монохроматический пучок, вырезаемый щелью 8, проходит кварцевую линзу 9, затем фильтр 10 (сменный), поглощающий рассеянный свет. Пройдя кювету 11 с образцом или эталоном и защитную пластинку 12, свет попадает на катод сменного фотоэлемента 13.

Возникающий здесь ток пропорционален световой энергии, падающей на фотоэлемент. Протекая через сопротивление в 2000 МОм, ток создает на нем падение напряжения, также пропорциональное световой энергии.

Для того чтобы сделать фототок доступным измерению, в приборе установлен усилитель постоянного тока. Измерение основано на принципе компенсации — на вход усилителя подается сигнал противоположной полярности. Когда величина его компенсирует изменение напряжения на высокоомном сопротивлении, стрелка миллиамперметра, стоящего на входе усилителя, устанавливается на условный нуль (длинный центральный штрих шкалы).

Общий вид прибора изображен на рис. 4.25.

Подготовка прибора. Включают высокое напряжение (согласно инструкции к прибору и под наблюдением преподавателя) и ждут 20—30 мин, пока не установится нужный режим

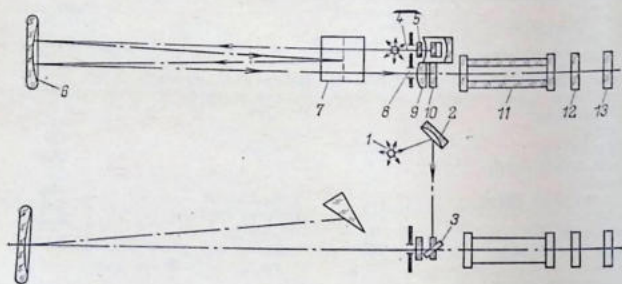
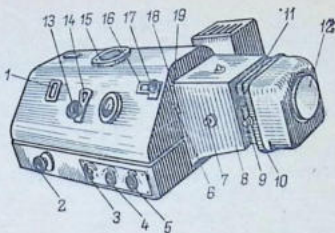


Рис. 4.24. Оптическая схема спектрофотометра СФ-4:

1 — источник света; 2 — конденсор; 3 — зеркало; 4 — входная щель; 5 — кварцевая пластинка; 6 — зеркальный объектив; 7 — кварцевая призма; 8 — выходная щель; 9 — кварцевая линза; 10 — фильтр; 11 — кювета; 12 — защитная пластинка; 13 — фотоэлемент.

Рис. 4.25. Спектрофотометр СФ-4:

1 — шкала длины волны; 2 — рукоятка шкалы длины волны; 3 — переключатель; 4 — рукоятка потенциометра темного тока; 5 — рукоятка потенциометра чувствительности; 6 — выдвижная рукоятка светофильтров; 7 — выдвижная рукоятка каретки; 8 — кюветное отделение; 9 — рукоятка установки фотоэлементов; 10 — герметизированная камера фотоэлементов; 11 — шторка-переключатель; 12 — патрон с осушителем для предохранения баллонов фотоэлементов; 13 — рукоятка отсчетного потенциометра; 14 — шкала отсчетного потенциометра; 15 — миллиамперметр; 16 — шкала раскрытия щели; 17 — рукоятка раскрытия щели; 18 — блок с зеркалом; 19 — регулировочный винт зеркала.



работы лампы. В это время готовят кюветы с исследуемым веществом (раствор, индивидуальная жидкость) и эталоном (растворитель, воздух). Кюветы должны быть тщательно промыты*.

Поместив кюветы в держатель, устанавливают его в каретку кюветного отделения. Каретку можно перемещать посредством выдвижной рукоятки (см. рис. 4.25), на которой индексы «1», «2», «3» и «4» указывают положения каретки при работе с четырьмя прямоугольными кюветами и индексы «1» и «2» — с двумя цилиндрическими.

Порядок измерений. 1. Когда режим работы установлен, ставят переключатель (см. рис. 4.25) в положение «Включено» и рукоятку 5 потенциометра чувствительности устанавливают в среднее положение.

Потенциометр чувствительности позволяет работать с излучением различных длин волны при одной и той же ширине щели.

2. Устанавливают на шкале 1 нужную длину волны, вращая рукоятку шкалы 2 по часовой стрелке**. При помощи рукоятки 17 раскрывают щель до 0,2 мм.

3. Перемещая рукоятку 9, устанавливают фотоэлемент, соответствующий данной области спектра, в рабочее положение (рукоятка не выдвинута — сурьмяно-цезиевый, выдвинута — кислородно-цезиевый) и при закрытой шторке фотоэлемента вращением рукоятки 4 потенциометра темного тока переводят стрелку миллиамперметра 15 на нуль.

* К прибору комплектуются кюветы двух типов: кварцевые прямоугольные (толщина слоя жидкости 10 мм) и стеклянные цилиндрические с притертыми кварцевыми (для ультрафиолетовой области) и стеклянными крышками. В цилиндрических кюветках можно измерять поглощение слоев жидкости от 100 до 4,05 мм. При помощи кварцевых вкладышей толщиной 4 мм можно довести толщину измеряемого слоя до 0,05 мм. Цилиндрические кюветы обеспечивают герметизацию жидкости, что важно при работе с летучими растворителями. Толщина слоя выбирается по значению коэффициента поглощения. В заполненных кюветках не должно быть пузырьков воздуха.

** Шкала 1 обычно градуируется по эталонным спектрам.

4. При помощи рукоятки 7 ставят на пути луча кювету с эталоном и, вращая рукоятку 13, устанавливают на шкале 14 пропускание 100% («0» оптической плотности). Ставят шторку-переключатель 11 в положение «Открыто». При этом стрелка миллиамперметра отклонится от нулевого положения.

5. Приводят стрелку миллиамперметра на нуль изменением ширины щели (вращая рукоятку 17 в ту сторону, куда ушла стрелка) и более точно — рукояткой потенциометра чувствительности 5. (При этом компенсируется фототок, вызванный светом, прошедшим через эталон.)

6. Устанавливают на пути луча исследуемый образец, передвигая каретку.

7. Ставят переключатель прибора 3 в положение «XI» и вращением рукоятки 13 отсчетного потенциометра приводят стрелку миллиамперметра в нулевое положение (здесь компенсируется фототок, вызванный светом, прошедшим через образец). Шкала отсчетного потенциометра 14 градуирована на отношение интенсивности света, прошедшего через эталон и образец. По шкале 14 снимают отсчет: пропускание (в %) — нижняя шкала, оптическая плотность — верхняя шкала. Для образцов с пропусканием меньше 10% переключатель 3 ставят в положение «X 0,1», при этом показание шкалы пропускания умножают на 0,1, а к показанию оптической плотности прибавляют единицу.

8. Ставят шторку-переключатель 11 в положение «Закрыто». Измерение считается правильным, если стрелка миллиамперметра при этом возвращается в нулевое положение. Если в положении «Закрыто» стрелка длительное время стоит на нуле, то переключение шторки после каждого измерения не обязательно.

Обязательные условия измерения. При работе надо строго соблюдать соответствие источников света, фильтров и фотоэлементов диапазону длин волн, в котором проводят исследование:

1. При переходе от 220—380 к 380—1100 нм надо сменить водородную лампу на лампу накаливания.

2. В диапазоне 320—380 нм установить фильтр из стекла УФ-2, в области 590—700 нм — фильтр из стекла ОС14 (выдвигая рукоятку 6).

3. При переходе от области 220—600 к 600—1100 нм заменить сурьмяно-цезиевый фотоэлемент на кислородно-цезиевый (выдвинуть до предела рукоятку 9).

Спектрофотометр СФ-5*. Назначение прибора то же, что и спектрофотометра СФ-4, но рабочий диапазон длин волн уже: от 380 до 1100 нм, поскольку здесь применяется стеклянная оптика.

* Предварительно следует ознакомиться с описанием спектрофотометра СФ-4.

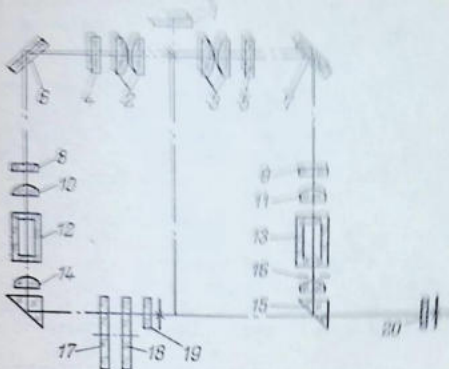


Рис. 4.26. Оптическая схема фотоэлектроколориметра ФЭК-М:

1 — лампа; 2, 3 — конденсоры; 4, 5 — тепловые фильтры; 6, 7 — зеркала; 8, 9 — светофильтры; 10, 11 — линзы; 12, 13 — кюветы; 14, 15 — линзы; 16 — иловая диафрагма; 17, 18 — нейтральные круговые клинья; 19, 20 — селеновые фотоэлементы.

Принцип действия, конструкция прибора и порядок измерений в основном те же, что и у прибора СФ-4. Источником света служит лампа накаливания.

При работе обязательно применять светофильтры, устанавливаемые выдвижением рукоятки, на которой указаны их номера. В области спектра 480—600 нм устанавливают фильтр ЖС17, в области 600—900 нм — КС-11, в области 900—1199 нм — ОС-14 и ИКС-11.

При работе в области 380—480 нм рукоятку выдвигают до появления надписи «Воздух». Замену сурьмяно-цезиевого фотоэлемента кислородно-цезиевым производят при длине волны, указанной в паспорте прибора.

Фотоэлектроколориметр ФЭК-М. Прибор ФЭК-М предназначен для определения концентраций окрашенных растворов.

В основу действия прибора положен принцип уравнивания интенсивности двух световых потоков (проходящих через раствор и растворитель) при помощи переменной иловой диафрагмы.

Оптическая схема прибора изображена на рис. 4.26.

Из светового потока, испускаемого лампой 1, конденсоры 2 и 3 выбирают два одинаковых пучка, проецируемых светомым зеркал 6 и 7 и линз 10 и 11 на селеновые фотоэлементы 19 и 20, имеющие максимум чувствительности в области 500—600 нм. На пути световых пучков помещены тепловые фильтры 4 и 5 (поглощающие инфракрасное излучение и предохраняющие от перегрева) и кюветы 12 и 13 с раствором и растворителем, светофильтры 8 и 9 и кюветы 12 и 13 с раствором и растворителем.

Свет, падающий на фотоэлементы, возбуждает в них фото-токи, разность которых регистрируется гальванометром. При равенстве интенсивностей двух световых пучков стрелка гальванометра стоит на нуле.

Величина светового потока, падающего на фотоэлемент 20, может изменяться при изменении ширины щелевой диафрагмы 16, что достигается вращением связанных с ней двух отсчетных барабанов, сидящих на одной оси. На отсчетных барабанах нанесены две шкалы: светопропускания (черная) и оптической плотности (красная).

Световой поток, падающий на фотоэлемент 19, может быть ослаблен с помощью двух нейтральных круговых клиньев 17 и 18 (один вводится при грубой, второй при точной настройке).

Общий вид прибора изображен на рис. 4.27.

В комплект прибора входит стабилизатор напряжения, обеспечивающий постоянный накал лампы, без чего точная работа невозможна.

Для повышения точности измерения предназначены цветные светофильтры, освобождающие световой поток от той части излучения, которая не поглощается раствором (балластное излучение). Узел светофильтров 5 состоит из четырех пар (№ 1 — нейтральный, № 2 — зеленый, № 3 — синий и № 4 — красный). Установка их попарно на пути световых пучков производится рукояткой 18. Спектральные характеристики фильтров приведены на рис. 4.28.

Кроме того, имеются еще два дополнительных светофильтра: желтый ($\lambda_{\text{макс}} = 595 \text{ нм}$) и сине-зеленый ($\lambda_{\text{макс}} = 485 \text{ нм}$).

Для выбора светофильтра готовят два раствора, отличаю-

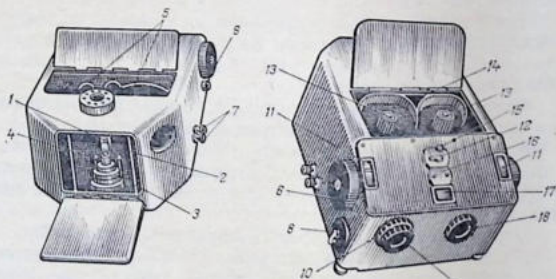
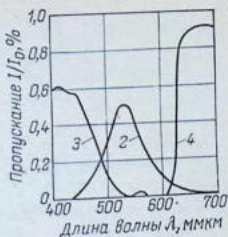


Рис. 4.27. Фотоэлектроколориметр ФЭК-М:

1 — лампа накаливания; 2 — патрон лампы; 3, 4 — винты для установки лампы; 5 — светофильтры; 6 — рукоятка отсчетных барабанов; 7 — клеммы для выносного гальванометра; 8 — рукоятка переключения чувствительности гальванометра; 9 — рукоятка клина точной настройки; 10 — рукоятка клина грубой настройки; 11 — отсчетные барабаны; 12 — рукоятка арретира; 13 — держатели кювет; 14 — рукоятка шторки; 15 — рукоятка стрелки гальванометра; 16 — крышка патрона лампы; 17 — лупа для наблюдения шкалы гальванометра; 18 — рукоятка установки светофильтров.

Рис. 4.28. Спектральная характеристика светофильтров прибора ФЭК-М (2, 3, 4 — номера светофильтров).



щиеся на 10—15% по концентрации, измеряют их оптические плотности по описанной ниже методике, применяя по очереди все имеющиеся светофильтры. Светофильтр, при работе с которым разность оптической плотности двух растворов максимальна, избирают в качестве рабочего.

Для выбора светофильтра можно использовать табл. 4.7 цветов видимого излучения.

Прибор комплектуется 7 парами кювет длиной 1; 3; 5; 10; 20; 30 и 50 мм. При работе с темными растворами пользуются кюветами длиной 1—3 мм, а с прозрачными растворами — 30—50 мм.

Подготовка прибора. 1. Убедившись, что рукоятка 8 переключения чувствительности гальванометра (см. рис. 4.27) стоит в положении «0», соединяют прибор со стабилизатором и включают последний в сеть.

2. Включают лампу осветителя, установив переключатель стабилизатора в положение «Включено». При этом должно осветиться красное стекло, помещенное над лампой.

3. Рукоятку арретира 12 переводят из положения «Закрыто» в положение «Открыто», разарретировав гальванометр. При помощи рукоятки 15 устанавливают на нуль стрелку гальванометра, наблюдаемую через лупу 17. (Не вращать рукоятку 15 при положении «Закрыто» рукоятки 12.)

4. Поворотом рукоятки 14 открывают шторку на пути световых пучков.

К измерениям можно приступить лишь спустя 15—20 мин после включения осветителя (шторка открыта), так как в первые минуты после включения показания прибора еще не стабильны. При кратковременных перерывах в работе (10—20 мин) световые потоки следует перекрывать шторкой.

Порядок измерений. Измерения можно производить двумя способами.

Первый способ

1. Устанавливают на пути световых пучков в правом держателе 13 (см. рис. 4.27) кювету с исследуемым раствором, а в левом — кювету такой же длины с растворителем* (рис. 4.29, 1а).

* Если в наборе есть две пары одинаковых по длине кювет, удобно установить в правом держателе еще одну кювету с растворителем. Когда надо будет ввести в правый пучок вместо раствора растворитель, достаточно повернуть держатель вокруг оси на треть окружности.

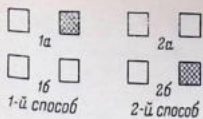


Рис. 4.29. Схема размещения кювет с раствором (заштрихованный квадрат) и растворителем при определении оптической плотности на приборе ФЭК-М (ФЭКН-57).

2. Индекс левого барабана вращением рукоятки 6 (см. рис. 4.27) устанавливают на нулевом делении шкалы оптической плотности (100% по шкале светопропускания). При этом полностью открывается щелевая диаграмма.

3. Поворотом рукоятки 8 в положение «1» включают гальванометр на малую чувствительность. Вследствие поглощения света раствором освещенность фотоэлемента 20 (см. рис. 4.26) будет меньше освещенности фотоэлемента 19, компенсации двух фототоков не будет, и стрелка гальванометра отклонится от нуля.

4. Чтобы уравнивать фототоки, вводят в левый пучок фотометрические клинья, вращая рукоятки 10 (грубой) и затем 9 (точной) настройки до тех пор, пока стрелка гальванометра не остановится на нуле (см. рис. 4.27).

5. Переводят рукоятку 8 в положение «2» (высшая чувствительность) и вновь устанавливают стрелку гальванометра на нуль.

6. Возвращают рукоятку переключения чувствительности 8 в положение «1» и вводят в правый пучок кювету с растворителем 8 (см. рис. 4.29, 1б). При этом равенство освещенности вновь нарушается и стрелка гальванометра отклонится от нуля.

7. Для восстановления равенства ослабляют световой поток, падающий на фотоэлемент 20 (см. рис. 4.26), уменьшая ширину щелевой диафрагмы. Для этого вращают связанный с ней отсчетный барабан до возвращения стрелки гальванометра на нуль сначала при малой чувствительности (положение «1» рукоятки 8 рис. 4.27), затем при высшей (положение «2» рукоятки 8). Отсчетный барабан показывает ослабление светового потока в единицах оптической плотности. Отсчет ведут по левому барабану. Измерения повторяют 3—5 раз, подводя стрелку гальванометра к нулю то слева, то справа, и берут среднее из полученных отсчетов.

Второй способ

1. В правый и левый пучки света помещают кюветы с раствором (см. рис. 4.29, 2а).

2. Индекс правого барабана устанавливают на нуль шкалы оптической плотности. Щелевая диаграмма имеет при этом минимальную ширину.

3. Вращением фотометрических клиньев устанавливают стрелку гальванометра на нуль, сначала при малой, затем при высшей чувствительности.

4. Возвращают рукоятку 8 (см. рис. 4.27) в положение «1» (малая чувствительность) и вводят в правый пучок кювету с

исследуемым раствором (см. рис. 4.29, 26). Стрелка гальванометра при этом отклоняется от нулевого положения.

5. Вращением измерительного барабана увеличивают ширину щелевой диафрагмы и устанавливают стрелку гальванометра на нуль.

6. Переводят рукоятку 8 (см. рис. 4.27) в положение «2» (высшая чувствительность) и вновь устанавливают стрелку гальванометра на нуль. Отсчет ведут по правому барабану.

Выбранного способа измерения следует придерживаться на протяжении всей работы с данным веществом. Выбор того или иного способа измерения зависит от конкретных условий задачи и от диапазона измеряемых величин оптической плотности. Шкала левого барабана имеет пределы измерения оптической плотности 0—2 (светопропускание 100—1%), правого 0—0,52 (светопропускание 100—30%), но точность измерения на участке 0,15—0,52 (70—30%) шкалы правого барабана выше, чем левого, и для измерений на этом участке второй способ предпочтительнее. Он предпочтительнее также при измерении оптической плотности одного и того же раствора через определенные промежутки времени, например при исследовании кинетики распада и образования окрашенных соединений.

Следует помнить, что хотя абсолютная погрешность измерения светопропускания составляет 1%, относительная погрешность в определении оптической плотности минимальна при $D=0,43$ (пропускание $T=37\%$) и становится значительной за пределами интервала $D=0,8—0,2$. Поэтому не рекомендуется при измерениях выходить за эти границы. Если исследуемый раствор в данной кювете показывает большую плотность, следует взять кювету более короткую, если меньшую плотность — более длинную.

Если задача состоит в непосредственном измерении концентрации растворов, следует предварительно построить по оптическим плотностям стандартных растворов градуировочный график. В тех случаях, когда задача сводится к измерению отношения двух или более концентраций (например, в химической кинетике), необходимость в построении градуировочного графика отпадает при условии подчинения раствора закону Бугера — Беера.

Фотоэлектрический колориметр — нефелометр ФЭКН-57*. Принцип действия, оптическая схема, порядок измерения и назначение фотоэлектроколориметра ФЭКН-57 те же, что и у прибора ФЭК-М. Этот прибор предназначен, кроме того, для получения спектральных характеристик растворов и нефелометрических измерений.

В отличие от ФЭК-М здесь установлены не селеновые, а сурьмяно-цезиевые фотоэлементы, имеющие максимум чувствительности в области 450—550 нм. Гальванометр в этом приборе

* Предварительно следует ознакомиться с описанием прибора ФЭК-М.

может быть включен не на два, а на три состояния чувствительности. Перед измерениями проверяют «электрический нуль» прибора: после 20 мин освещения фотоэлементов пучки перекрывают шторкой и проверяют нулевое положение стрелки гальванометра при второй чувствительности. Если стрелка не стоит на нуле, ее устанавливают на нуль, вращая рукоятку потенциометра, находящуюся на правой стороне корпуса. В отличие от прибора ФЭК-М фотоколориметр ФЭКН-57 снабжен набором из одиннадцати светофильтров. Каждый из первых восьми номеров имеет сравнительно узкую полосу поглощения и используется для колориметрических и спектрофотометрических работ, а широкополосные фильтры № 9—11 — для нефелометрии, из них № 10 — для измерения концентрации, а № 9 и 11 — для определения размеров взвешенных частиц. При нефелометрических измерениях на оправы линз 10 и 11 (см. рис. 4.26) надевают специальные диафрагмы.

Для получения спектральной характеристики раствора измеряют его оптическую плотность для всех светофильтров и строят кривую $D - \lambda^*$. Ниже указаны значения λ , отвечающие максимуму пропускания светофильтров:

№ светофильтра	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Длина волны для максимума пропускания, нм		360	413	453	508	536	584	610	656

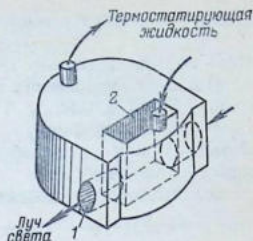
Такую же кривую строят для выбора рабочего светофильтра. Если кривая имеет максимум, то работают со светофильтром, длина волны которого отвечает максимуму. Если максимума на кривой нет, то можно работать со светофильтрами, длины волн которых отвечают участку значительной оптической плотности. Из них выбирают тот, для которого чувствительность прибора максимальна. (Чувствительность определяется величиной отклонения стрелки гальванометра при изменении отсчета по барабану на 1 деление по шкале пропусканий.) Наиболее удобна чувствительность 3—7 делений.

Устройство для термостатирования кювет в фотоэлектроколориметрах ФЭК-М и ФЭКН-57. При использовании этих приборов для кинетических исследований нужно поддерживать постоянную температуру раствора. Приспособление для термостатирования изображено на рис. 4.30. Каждая кювета снабжается металлической полой рубашкой с двумя штуцерами для подачи воды от термостата ТС-15 (рис. 4.30). Правый кюветодержатель и фиксирующий штифт извлекаются из прибора и на их место вставляется термостатирующая рубашка с кюветой. Штуцера выводятся наружу через отверстия, прорезанные в крышке, и

* Контур этой кривой сглажен по сравнению с кривой, полученной с помощью спектрофотометра, но в ряде задач это приближение к истинной кривой спектра оказывается достаточным.

Рис. 4.30. Приспособление для термостатирования кюветы в фотоэлектроколориметрах ФЭК-М и ФЭКН-57:

1 — светопровод; 2 — камера для кюветы.



соединяются резиновыми трубками с термостатом. Порядок работы сохраняется без изменений (см. *второй способ*).

Универсальный фотометр ФМ-56.

Прибор предназначен для измерения ряда оптических характеристик веществ, в том числе оптической плотности окрашенных растворов, а также для получения спектральной характеристики образцов, когда нет возможности использовать для этого спектрофотометр.

Измерения основаны на принципе уравнивания двух световых потоков с помощью диафрагмы и проводятся визуально.

Прибор снабжен одиннадцатью светофильтрами. Светофильтры № 1—8 делят видимую область спектра от 400 до 700 нм на примерно равные участки шириной около 40 нм. Эти светофильтры применяют для фотометрических измерений.

Светофильтры № 9—11 (красный, зеленый и синий) обладают более широкой областью пропускания. Их применяют главным образом при измерении коэффициента отражения. Каждый светофильтр характеризуется величиной эффективной длины волны $\lambda_{эф}$. Условно принимают, что данный светофильтр действует примерно как идеально монохроматический, пропускающий только излучение с длиной волны $\lambda_{эф}$:

№ светофильтра	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\lambda_{эф}$, нм	726	665	619	574	533	496	465	432	633	500	478
Ширина области пропускания, нм	65	65	40	35	35	40	45	55	85	50	75

Выбирают светофильтр, как указано выше или используя табл. 4.7 цветов видимого излучения.

Таблица 4.7. Цвета видимого излучения

Приблизительная область длин волн, нм	Цвет	Дополнительный цвет
400—450	Фиолетовый	Желто-зеленый
450—480	Синий	Желтый
480—490	Зелено-синий	Оранжевый
490—500	Сине-зеленый	Красный
500—560	Зеленый	Пурпурный
560—575	Желто-зеленый	Фиолетовый
575—590	Желтый	Синий
590—625	Оранжевый	Зелено-синий
625—750	Красный	Сине-зеленый

Работа 6. Спектр поглощения окрашенного вещества

Цель работы. Изучение спектров поглощения растворов.

Порядок выполнения работы. Приготавливают 0,1 М раствор $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 0,05 н. H_2SO_4^* , измеряют спектр поглощения раствора с помощью фотометра, фотоэлектроколориметра ФЭКН-57 или спектрофотометра. При измерениях используют кювету длиной 1 см.

Данные опыта заносят в таблицу:

Длина волны λ , нм	Оптическая плотность раствора D	Пропускание раствора	Молярный коэффициент поглощения K

По данным таблицы вычерчивают кривую поглощения, кривую пропускания и объясняют окраску раствора.

При выполнении задачи можно использовать также растворы других окрашенных соединений.

Работа 7. Проверка закона Бугера — Беера

Цель работы. Изучение и применение закона поглощения света.

Порядок выполнения работы. Готовят серию растворов CuSO_4 в 0,05 н. H_2SO_4 (0,1; 0,05; 0,025; 0,0125 и 0,00625 М). Измеряют оптическую плотность приготовленных растворов при одной и той же длине волны, отвечающей максимуму поглощения. Для измерений используют кювету длиной 1 см.

Из каждого значения оптической плотности рассчитывают молярный коэффициент поглощения. Результаты опыта заносят в таблицу:

Длина кюветы Длина волны

Концентрация раствора c	Оптическая плотность D	Молярный коэффициент поглощения K

Исследовав зависимость D от c , переходят ко второй части работы: измеряют оптическую плотность растворов одной определенной концентрации, применяя кюветы разной длины. Вычисляют молярный коэффициент поглощения по результатам каждого измерения.

* Можно работать и с нейтральными растворами, если не оставлять их стоять надолго.

Полученные данные заносят в таблицу:
Концентрация раствора . . . Длина волны . . .

Длина кюветы l , см	Оптическая плотность D	Молярный коэффициент поглощения K

По данным обеих таблиц строят графики $D=f(c)$ и $D=f(l)$. Из графиков находят среднее значение молярного коэффициента поглощения.

На основе эксперимента делают вывод о том, соблюдается ли закон Бугера — Беера.

Примечание. По указанию преподавателя наряду с $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ могут использоваться и другие вещества: водные растворы красителя кристаллического фиолетового (интервал концентрации 10^{-3} — 10^{-5} моль·л $^{-1}$), кислые водные растворы $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ($2 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ М), KMnO_4 ($1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ М). Концентрация кислоты 0,05 н. — 0,1 н.

Можно использовать также раствор иода в четыреххлористом углероде или гексане (интервал концентрации 10^{-3} — 10^{-4} моль·л $^{-1}$).

Отдельные случаи отклонения от закона Бугера — Беера надо объяснить.

Работа 8. Влияние межмолекулярного взаимодействия на электронные спектры

Цель работы. Использование спектров поглощения для изучения межмолекулярного взаимодействия.

Взаимодействие между растворенным веществом и растворителем может быть обнаружено путем сопоставления спектра вещества в раствор с его спектром в газообразном состоянии либо с его спектром в индифферентном растворителе. Наличие значительного межмолекулярного взаимодействия может сказаться в исчезновении колебательной структуры электронной полосы в спектре раствора или в смещении максимума полосы поглощения. Последнее объясняется изменением расстояний между основным и возбужденным уровнями поглощающей частицы под влиянием молекул растворителя.

Особо резкий сдвиг полосы поглощения или появление новых полос, отличных от полос компонентов, говорит обычно об образовании межмолекулярного соединения.

Исследование электронных спектров поглощения растворов фенола. Задача состоит в обнаружении сильного межмолекулярного взаимодействия в спиртовом растворе фенола. В электронном спектре паров фенола, так же как и в спектре раствора фенола в гексане, отчетливо проявляется колебательная структура полосы поглощения в виде отдельных острых пиков на ней. В спектре спиртового раствора эта структура исчезает в результате сильного межмолекулярного взаимодействия. Эксперимент

сводится к измерению спектров поглощения растворов фенола в спирте и нормальном гексане (индифферентный растворитель) и их сравнению.

Приготавливают приблизительно 0,001 М раствор фенола в обоих растворителях*, измеряют спектры поглощения этих растворов на спектрофотометре СФ-4 в области 220—300 нм по методике, описанной ранее. Отсчеты оптической плотности ведут через каждое деление шкалы в области длин волн 250—290 нм и через 2—4 нм в остальной области. Величины измерений заносят в таблицу:

№ отсчета	Длина волны λ , нм	Частота ω , см ⁻¹	Оптическая плотность D	Молярный коэффициент поглощения K

Спектры обоих растворов вычерчивают на общем листе миллиметровой бумаги в координатах $K—\omega$ или $D—\lambda$.

Для каждого спектра определяют частоту максимума поглощения $\omega_{\text{макс}}$, рассчитывают полуширину полосы поглощения δ , молярный коэффициент поглощения $K_{\text{макс}}$ и интеграл поглощения Π по (4.14). При этом величина Π будет вычислена приближенно, поскольку форма кривой далека от симметричной.

Результаты опыта и расчета заносят в таблицу:

Растворитель	Концентрация раствора c	Толщина слоя раствора l , см	$D_{\text{макс}}$	$K_{\text{макс}}$	$\omega_{\text{макс}}$	δ	Π

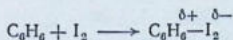
Отчет о работе должен содержать подробный анализ полученных данных. В отчете указывают, какого рода межмолекулярное взаимодействие может иметь место в спиртовом растворе фенола, какие экспериментальные данные указывают на существование этого взаимодействия и отражается ли оно на характеристиках спектра и если да, то каким образом.

Исследование электронных спектров поглощения растворов иода в бензоле и индифферентном растворителе. Для электронного спектра паров иода характерно наличие максимумов поглощения в ультрафиолетовой области ($\lambda=180$ нм) и в видимой области ($\lambda=520$ нм, $K=820$).

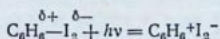
* Фенол гигроскопичен. Взвешивать его следует в бюксе с крышкой. Избегать попадания фенола на кожу лица и рук.

В растворах иода в бензоле (и других ароматических соединениях) наблюдается взаимодействие с молекулами растворителя, отражающееся на виде спектра поглощения раствора.

Бензол обладает подвижными π -электронами, а молекула иода имеет большое сродство к электрону, благодаря чему между обенми частицами возникает слабое ковалентное взаимодействие донорно-акцепторного вида и осуществляется частичный перенос электрона (смещение) от донора (C_6H_6) к акцептору электронов (I_2):



Образовавшееся при этом молекулярное соединение бензола с иодом $C_6H_6 - I_2$ находится в основном состоянии. Это молекулярное соединение поглощает квант света, за счет энергии которого осуществляется уже полный перенос электрона к иоду с образованием ионного ассоциата, представляющего собой возбужденное состояние молекулярного соединения $C_6H_6 - I_2$:



В ультрафиолетовом спектре возникает полоса, отвечающая кванту света, под влиянием которого осуществлен перенос электрона. Она подтверждает образование молекулярного соединения бензол — иод, так как такой полосы нет ни в спектре бензола, ни в спектре паров иода или растворов иода в гексане, четыреххлористом углероде и т. п. Положение максимума этой полосы ($\omega_{\text{макс}}$) связано с потенциалом ионизации I бензола, ксилола и т. п. соотношением

$$\omega_{\text{макс}} \approx 0,47I \quad (4.16)$$

В видимой области также происходят изменения, максимум поглощения смещается, так как сольватация молекул иода приводит к изменению расстояний между электронными уровнями молекулы иода, тем более сильному, чем сильнее сольватация.

Для исследования влияния межмолекулярного взаимодействия на спектр поглощения иода готовят 0,0005 M растворы иода в бензоле и индифферентном растворителе (гексане или CCl_4)*. Измеряют их спектры на спектрофотометре СФ-4 в области 270—620 нм. (По указанию преподавателя можно ограничиться областью 220—380 нм.). Отсчеты оптической плотности ведут через тем более близкие интервалы длин волн, чем круче возрастает или спадает кривая поглощения. Вычерчивают оба спектра на одном и том же листе миллиметровой бумаги, определяют по спектру $D_{\text{макс}}$, $\omega_{\text{макс}}$, $K_{\text{макс}}$, δ и P .

* Вместо гексана или гептана можно использовать перегнанный петролейный эфир (смесь углеводородов C_nH_{2n+2}).

Результаты опыта заносят в таблицу:

Растворитель	Концентрация c	Толщина слоя раствора l , см	$\omega_{\text{макс}}$ ультрафиолетовой области	$K_{\text{макс}}$ ультрафиолетовой области	$\omega_{\text{макс}}$ видимой области	$K_{\text{макс}}$ видимой области

В эту же таблицу заносят данные для паров иода.

Рассчитывают смещение максимума в видимой области $\Delta\omega = \omega_{\text{раствор}} - \omega_{\text{газ}}$, проверяют для $\omega_{\text{макс}}$ ультрафиолетовой области соотношение (4.16). Рассчитывают энергию кванта, вызывающего перенос электрона от бензола к иоду. В отчете дают объяснение различия в строении спектра раствора иода в бензоле и в индифферентном растворителе.

Примечание. В качестве растворителя можно взять не бензол, а ксилол. Задача может быть дополнена измерением спектра поглощения в видимой области раствора иода в спирте и сравнением сольватирующего действия разных растворителей.

Работа 9. Прочность химической связи и электронные спектры поглощения

Цель работы. Использование результатов изучения спектров поглощения для оценки прочности химической связи.

Мерой прочности химической связи служит энергия разрыва связи (для двухатомной молекулы — энергия диссоциации). Об относительной прочности связи в молекулах можно судить, сравнивая их спектры поглощения. Частота соответствующего максимума поглощения определяет величину кванта, возбуждающего электронный переход в молекуле*. Поскольку поглощают свет именно валентные электроны, энергия возбуждающего кванта и определяется прочностью химической связи. Чем более жесткой является связь, т. е. чем прочнее связаны валентные электроны с ядрами атомов молекул, тем больше нужна энергия для их возбуждения. И, наоборот, чем более «рыхлой» оказывается связь, тем легче переходит валентный электрон в возбужденное состояние, тем меньшей будет частота поглощенного кванта.

Порядок выполнения работы. Задача сводится к измерению спектров поглощения растворов иода, брома и хлора в четыреххлористом углероде и сопоставлению полученных данных с данными о строении молекулы и прочности химической связи.

* Для галогенов речь идет о переходе электрона с высшей занятой молекулярной орбитали π^* на низшую свободную молекулярную орбиталь σ^* того же квантового слоя.

Готовят 0,001 М раствор иода и 0,01 М раствор брома. Рассчитанное количество иода взвешивают в бюксе с крышкой, переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, частично заполненную растворителем, затем растворитель доливают до метки.

Растворы брома и хлора готовят под тягой. Для приготовления раствора брома мерную колбу вместимостью 50—100 мл наполняют примерно наполовину растворителем и взвешивают с пробкой. Затем из бюретки с бромом спускают в колбу рассчитанное число капель брома, быстро перемешивают и, закрыв пробкой, взвешивают, после чего доливают растворитель до метки. По разности масс определяют содержание брома в растворе.

Измерения оптической плотности проводят на приборе СФ-4 или СФ-5. В последнем случае ограничиваются растворами брома и иода. Область измерений составляет для хлора 240—440 нм, брома — 320—600 нм и иода — 400—700 нм. Вычерчивают спектры.

Определяют по спектру галогена величину $\omega_{\text{макс}}$, $K_{\text{макс}}$ и рассчитывают величину Π по формуле (4.14) и энергию поглощенного кванта.

По этим данным делают вывод о сравнительной прочности химической связи в молекулах Br_2 и I_2 . Полученные результаты сопоставляют с величинами межъядерных расстояний и энергиями диссоциации молекул галогенов (см. Справочник Р., табл. 107).

Результаты опыта и данные о структуре молекулы записывают в таблицу:

Молекула галогена	Межъядерное расстояние, нм	Число электронов в атомном остове	Энергия диссоциации, эВ	$\omega_{\text{макс}}$, см ⁻¹	$K_{\text{макс}}$	Π	Энергия поглощенного кванта, эВ

Работа 10. Исследование сольватации ионов меди Cu^{2+} в водных растворах с помощью спектров поглощения

Цель работы. Изучение спектров поглощения водных растворов солей и сольватации ионов.

Электронные спектры поглощения растворов солей металлов с недостроенной d -оболочкой могут быть использованы для исследования процессов сольватации, например для выяснения строения сольватной оболочки иона.

В качестве примера предлагается исследование спектра растворов солей Cu^{2+} . Ион двухвалентной меди имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$.

Оптические свойства иона Cu^{2+} определяются только недостроенной электронной оболочкой $3d^9$. Свободному иону Cu^{2+}

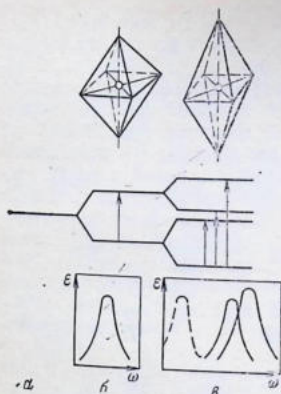


Рис. 4.31. Схема расщепления термина иона Cu^{2+} в поле молекул адденда и происхождения полосы поглощения:

a — вне поля; b — в октаэдрическом поле; c — в тетрагональном поле.

отвечает определенный энергетический уровень или терм, т. е. определенное значение энергии. Основной терм иона двухвалентной меди — 2D .

В водных растворах солей меди полярные молекулы воды под влиянием иона меди ориентируются вокруг него, образуя сольватную оболочку из шести молекул, создающих вокруг иона электрическое по-

ле определенной симметрии. Симметрия поля зависит от того, как располагаются диполи воды вокруг иона Cu^{2+} .

Под влиянием этого поля энергетический уровень, отвечающий $3d^9$ -оболочке, терм 2D , расщепляется, т. е. в растворе для $3d^9$ -оболочки будет существовать не одно, а несколько весьма близких энергетических состояний. Теория показывает (см. табл. 4.1), что если поле, образуемое оболочкой, имеет симметрию октаэдра, $3d^9$ -уровень расщепляется на два подуровня (рис. 4.31, b), если же поле имеет симметрию тетрагональной бипирамиды (рис. 4.31 c), $3d^9$ -уровень расщепляется на четыре подуровня.

Переход иона Cu^{2+} в растворе из основного состояния в возбужденное может происходить при поглощении кванта света. При этом в спектре возникает абсорбционная полоса, отвечающая поглощенному кванту. Этому поглощению растворы солей двухвалентной меди обязаны своей окраской.

При октаэдрической конфигурации сольватной оболочки в спектре поглощения должна возникнуть одна полоса (см. рис. 4.31, b), имеющая форму кривой Гаусса. Если же молекулы воды располагаются в форме тетрагональной бипирамиды, возникают две полосы в видимой области, которые могут налагаться друг на друга, давая общую несимметричную полосу (см. рис. 4.31, c) и одна полоса в инфракрасной области (показана пунктиром), недоступная измерению на спектрофотометрах СФ-4 и СФ-5. Таким образом, исследование формы и числа полос поглощения дает ответ на вопрос о строении сольватной оболочки — числе сольватированных молекул и их расположении вокруг иона меди.

Порядок выполнения работы. Задача сводится, следовательно, к измерению спектра и анализу полосы поглощения.

Приготавливают приблизительно 0,1 М раствор соли меди, подкислив его 2—3 каплями концентрированной H_2SO_4 . Поглощение измеряют на спектрофотометре СФ-5 или СФ-4 в области 450—1100 нм через каждые 5—10 нм. Применяют призматическую кювету длиной 1 см. Чем круче поднимается или спадает кривая поглощения, тем короче интервалы длин волн, при которых измеряют оптическую плотность.

Результаты измерений заносят в таблицу:

№ отсчета	Длина волны λ , нм	Частота ω , см ⁻¹	Оптическая плотность D

Вычерчивают спектр в координатах $D - \omega$. Определяют по графику частоту максимума поглощения $\omega_{\text{макс}}$, величину $D_{\text{макс}}$ и молярный коэффициент поглощения $K_{\text{макс}}$.

Для того чтобы определить, является ли полоса поглощения симметричной кривой Гаусса или суммой двух кривых поглощения, проводят графический анализ, основанный на преобразовании уравнения кривой Гаусса (4.13).

Уравнение для полосы поглощения типа кривой Гаусса можно, согласно формулам (4.13) и (4.11), записать в виде:

$$D = D_{\text{макс}} \cdot 10^{-\left(\frac{\omega - \omega_{\text{макс}}}{\delta}\right)^2 \lg 2}$$

Преобразуя его, приходим к уравнению:

$$\sqrt{\lg \frac{D_{\text{макс}}}{D}} = \frac{\sqrt{\lg 2}}{\delta} (\omega - \omega_{\text{макс}})$$

Это уравнение прямой линии в координатах

$$\sqrt{\lg \frac{D_{\text{макс}}}{D}} - (\omega - \omega_{\text{макс}})$$

Если кривая поглощения имеет вид простой симметричной кривой Гаусса, то на графике

$$\sqrt{\lg \frac{D_{\text{макс}}}{D}} = f(\omega - \omega_{\text{макс}})$$

точки, отвечающие обеим ветвям кривой, лягут на эту прямую. Котангенс угла наклона дает точное значение величины δ , а по точке пересечения прямой с осью абсцисс можно уточнить величину $\omega_{\text{макс}}$.

Если кривая поглощения представляет наложение двух кривых Гаусса, то точки, отвечающие обеим ветвям контура, длинноволновой и коротковолновой, лягут на разные прямые.

В таблицу заносят данные для частот в интервале 16 000—9000 см^{-1} , т. е. в области, где характер гауссовых кривых еще не искажен:

$\omega, \text{см}^{-1}$	$\omega - \omega_{\text{макс}}, \text{см}^{-1}$	$\frac{D_{\text{макс}}}{D}$	$\lg \frac{D_{\text{макс}}}{D}$	$\sqrt{\lg \frac{D_{\text{макс}}}{D}}$

Для построения графика достаточно выбрать в данном интервале по 8—10 точек на каждой ветви кривой поглощения. По тому, получается ли одна или две прямые на графике, судят о характере расщепления уровня $3d^9$ иона Cu^{2+} в растворе и тем самым о расположении молекул в сольватной оболочке.

В отчете, кроме графиков и их анализа, приближенно рассчитывают энергию, необходимую для перехода электрона с невозбужденного $3d^9$ -уровня на возбужденный $3d^9$ -уровень в поле молекул воды. Рассчитывают также молярный коэффициент поглощения $K_{\text{макс}}$ и по его значению судят о характере электронного перехода, отраженного в спектре.

Аналогичная задача может быть выполнена с раствором соли трехвалентного хрома Cr^{3+} , который имеет электронную конфигурацию: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$ (терм F). Согласно теории поля лигандов уровень $3d^3$, отвечающий свободному иону Cr^{3+} , расщепляется в октаэдрическом поле шести молекул воды на три близких подуровня. При этом возможны два перехода из основного состояния в возбужденное, и в видимой области спектра должны наблюдаться две полосы поглощения.

Задача сводится к измерению поглощения 0,05 M раствора $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ и обнаружению в спектре двух полос поглощения. Исследуют симметрию полос, рассчитывают $K_{\text{макс}}$ и $\omega_{\text{макс}}$ обеих полос и энергии квантов, возбуждающих переходы.

Работа 11. Спектрофотометрическое определение константы диссоциации одноцветного индикатора

Цель работы. Использование спектра поглощения для определения константы диссоциации.

Порядок выполнения работы. Если один из ионов слабого электролита поглощает в данной области спектра (окрашен), а второй ион и недиссоциированная молекула — не поглощают, то на основании спектров поглощения может быть вычислена константа диссоциации.

Задача выполняется со слабой кислотой, n -нитрофенолом, анион которого окрашен. Приборы: фотометр, фотоэлектроколориметр, спектрофотометр.

Константа диссоциации кислоты*

$$K = [H^+][A^-]/[HA]$$

Обозначив через α степень диссоциации, получим:

$$K = [H^+] \alpha / (1 - \alpha)$$

Задача сводится к определению степени диссоциации слабой кислоты в растворе с фиксированной концентрацией водородных ионов.

Приготавливают серию буферных растворов с известными значениями рН (интервал перехода индикатора при рН=5,0—7,6) и 0,01 М раствор *n*-нитрофенола. К 10 мл каждого из буферных растворов приливают по 0,1 мл раствора *n*-нитрофенола и измеряют оптическую плотность раствора D , пропорциональную концентрации аниона $[A^-]$.

Приготавливают также по 10 мл раствора NaOH различной концентрации и, прибавив к ним по 0,1 мл раствора *n*-нитрофенола, измеряют оптическую плотность. По мере роста концентрации NaOH оптическая плотность растворов растет и достигает в одном из них предельного значения D_∞ , которое не возрастает при дальнейшем увеличении содержания щелочи. Предельное значение D_∞ соответствует концентрации аниона, равной c_0 (c_0 — исходная концентрация кислоты), поскольку в этом растворе процесс $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ полностью протекает слева направо.

Отношение

$$D/D_\infty = [A^-]/c_0 = \alpha$$

По величинам α и $[H^+]$ для каждого раствора рассчитывают константу диссоциации, затем находят ее среднее значение.

По указанию преподавателя может быть избран другой одноцветный индикатор взамен *n*-нитрофенола, например тимолфталенин, фенолфталенин, *o*-крезолфталенин, хинолиновый синий, *m*-нитрофенол и др.

* K — «кажущаяся» константа. Истинная термодинамическая константа выражается через активности, а не через концентрации.

ГЛАВА 5

ТЕРМОХИМИЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Раздел физической химии, который занимается изучением тепловых эффектов химических реакций и физико-химических процессов, называется термохимией.

В основе изучения термохимических процессов лежит первый закон термодинамики:

$$Q = \Delta U + W \quad (5.1)$$

где Q — количество сообщенной системе теплоты; $\Delta U = U_2 - U_1$ — приращение внутренней энергии; W — суммарная работа, совершенная системой.

Во многих случаях единственной работой, совершаемой системой, является работа против внешнего давления:

$$U_2 - U_1 = \Delta U = Q - \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (5.2)$$

где V_1 и V_2 — объемы системы в начальном и конечном состояниях соответственно.

Если процесс протекает при постоянном объеме, т. е. когда $p dV = 0$, то

$$Q_V = \Delta U \quad (5.3)$$

Таким образом, количество теплоты, сообщенной системе при постоянном объеме, равно приращению внутренней энергии системы. В случае изобарного процесса уравнение (5.2) можно записать в виде:

$$U_2 - U_1 = Q_p - p(V_2 - V_1)$$

или

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

где p — давление, при котором совершается процесс.

Вводя

$$H = U + pV$$

получаем

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (5.4)$$

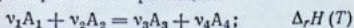
Функция H носит название энтальпии. Из уравнения (5.4) следует, что приращение энтальпии системы равно теплоте, поглощенной при изобарном процессе.

Если химическая реакция протекает при постоянном объеме или давлении, то тепловой эффект ее, как это вытекает из уравнений (5.3) и (5.4), будет определяться начальным и конечным состояниями системы и не будет зависеть от пути процесса*.

Это следствие первого закона термодинамики применительно к термохимическим процессам носит название закона Гесса.

Из закона Гесса вытекает два следствия. Согласно первому следствию тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот образования конечных и начальных веществ, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты.

Допустим, что в системе при постоянном давлении и постоянной температуре протекает реакция:



где A_1, A_2 — исходные вещества; A_3, A_4 — продукты реакции; $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции; $\Delta_r H(T)$ — тепловой эффект.

Тогда, согласно первому следствию из закона Гесса, тепловой эффект реакции будет равен

$$\Delta_r H(T) = [\nu_3 \Delta_f H(T)_3 + \nu_4 \Delta_f H(T)_4] - [\nu_2 \Delta_f H(T)_2 + \nu_1 \Delta_f H(T)_1] \quad (5.5)$$

где $\Delta_f H(T)$ — теплота образования химического соединения.

Теплотой образования называют тепловой эффект реакции образования 1 моль данного соединения из простых веществ, взятых в устойчивом состоянии при данных условиях (p и T).

Согласно второму следствию тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот сгорания начальных и конечных веществ, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты.

Для вышерассмотренной реакции

$$\Delta_r H(T) = [\nu_1 \Delta_c H(T)_1 + \nu_2 \Delta_c H(T)_2] - [\nu_3 \Delta_c H(T)_3 + \nu_4 \Delta_c H(T)_4] \quad (5.6)$$

где $\Delta_c H(T)$ — теплота сгорания химического соединения.

Теплотой сгорания называют тепловой эффект реакции полного сгорания 1 моль данного вещества при данных условиях (p и T).

Теплоты образования $\Delta_f H_{298}$ и теплоты сгорания $\Delta_c H_{298}$ сведены в таблицы (см. Справочник Р, табл. 44 и 30).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Калориметрическая установка. Экспериментальное определение тепловых эффектов проводят в специальных приборах — калориметрах. Конструкции калориметров разнообразны и зависят

* Условимся тепловой эффект эндотермической реакции считать положительным ($\Delta H > 0$), а экзотермической реакции — отрицательным ($\Delta H < 0$).

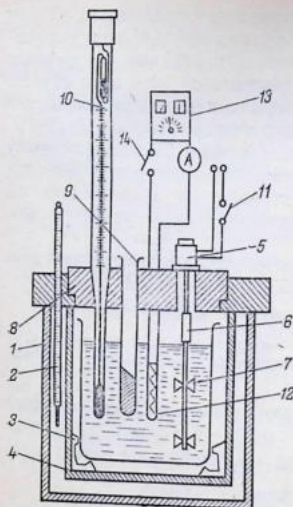


Рис. 5.1. Схема калориметра с изотермической оболочкой:

1 — изотермическая оболочка; 2 — термометр; 3 — термоизоляторы; 4 — калориметрический латунный стакан; 5 — синхронный электродвигатель; 6 — термоизоляционная муфта; 7 — мешалка; 8 — крышка изотермической оболочки; 9 — пробирка или ампула; 10 — термометр Бекмана; 11, 14 — выключатели; 12 — электронагреватель; 13 — выпрямитель.

от особенностей изучаемого процесса. На рис. 5.1 представлена схема простейшего калориметра с изотермической оболочкой, который можно использовать для определения теплот растворения солей, теплот гидратообразования, теплот нейтрализации.

Калориметр состоит из изотермической оболочки 1, заполненной водой, термометра 2 и калориметрического стакана 4 вместимостью 0,45 л, установленного на термоизо-

ляторах 3. В зависимости от цели работы стакан 4 заполняют различной калориметрической жидкостью: водой, раствором щелочи, раствором соли и т. д.

Для равномерного теплообмена между калориметрической жидкостью и изотермической оболочкой 1, а также для ускорения смешения в процессе опыта, калориметр снабжен мешалкой 7. Мешалка приводится во вращение синхронным электродвигателем 5 через термоизоляционную муфту 6. На крышке 8 изотермической оболочки имеется отверстие для ввода в калориметр исследуемого вещества (пробирки с солью 9, ампулы с кислотой и т. д.). Изменение температуры в ходе опыта определяют с помощью термометра Бекмана 10. Электронагреватель 12 и выпрямитель 13 служат для определения постоянной калориметра. В цепь нагревателя включен амперметр.

Во взвешенный стакан 4 наливают 400 см³ калориметрической жидкости, температура которой должна быть близка к температуре жидкости в изотермической оболочке 1. Навеску жидкости с точностью $\pm 0,5$ г определяют по разности масс заполненного и пустого стакана 4. Затем в пробирку (ампулу) 9 помещают исследуемое вещество. Его массу с точностью $\pm 0,001$ г определяют по разности масс пустой и заполненной пробирки (ампулы) 9. Стакан 4 с калориметрической жидкостью помещают в калориметр и закрывают крышкой. Пробирку (ампулу) 9 вставляют в специальное отверстие в крышке 8.

Калориметрические опыты проводят в следующей последовательности: устанавливают термометр Бекмана; определяют

постоянную калориметра электрическим методом; измеряют тепловой эффект процесса.

Устройство термометра Бекмана и его установка. Термометр Бекмана (рис. 5.2) служит для точного измерения изменения температуры (1—3 градуса) в процессе опыта. Термометр состоит из основного и дополнительного резервуаров ртути 1 и 4, соединенных капилляром 3. Особенность термометра заключается в том, что при помощи резервуара 4 можно изменять количество ртути в резервуаре 1 и тем самым изменять диапазон измерения температур. Шкала термометра разделена на 5 градусов с ценой деления 0,01 градуса. При помощи лупы можно делать отсчеты на термометре с точностью до 0,002—0,003 градусов.

Перед проведением опыта необходимо термометр «установить» таким образом, чтобы ртуть при температуре опыта находилась в пределах его шкалы. Для того чтобы «установить» термометр, надо соединить ртуть обоих резервуаров 1 и 4. Термометр переворачивают дополнительным резервуаром 4 вниз и встряхивают. Ртуть в резервуаре 4 должна частично перейти к соединительному капилляру, где она, при осторожном возвращении термометра в нормальное положение, удерживается силами поверхностного натяжения. Нагревая термометр (рукой или на водяной бане), соединяют ртуть основного и дополнительного резервуаров. Термометр помещают в водяную баню, температура которой на 5—6 градусов выше температуры кало-

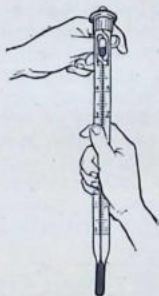


Рис. 5.3. Установка термометра Бекмана.

Рис. 5.2. Термометр Бекмана:

1 — основной резервуар ртути; 2 — шкала термометра; 3 — капилляр; 4 — дополнительный резервуар ртути.

риметрической жидкости*. Через 2—3 мин термометр вынимают из бани и берут в правую руку, как это показано на рис. 5.3. Резко ударяют верхней частью термометра по большому пальцу левой руки. Столбик ртути должен разорваться в месте соединения капилляра с дополнительным резервуаром 4.

После этого термометр Бекмана помещают в калориметр. Термометр Бекмана установлен правильно, если ртуть в капилляре будет находиться между 0—2 градусами шкалы термометра.

Определение постоянной калориметра. Уравнение теплового баланса калориметрического опыта можно записать в виде:

$$\Delta H = K\Delta t \quad (5.7)$$

где ΔH — тепловой эффект процесса, протекающего в калориметре; K — постоянная калориметра.

Как следует из выражения (5.7) для вычисления ΔH изучаемого процесса необходимо знать постоянную калориметра K . По физическому смыслу K есть теплоемкость калориметра и численно равна количеству тепла, необходимого для нагревания всех частей калориметра на один градус. Постоянную калориметра определяют электрическим методом. Для этого собирают калориметр в соответствии со схемой рис. 5.1 и устанавливают термометр Бекмана.

Включают мешалку и секундомер. Каждую минуту по термометру Бекмана измеряют температуру с точностью 0,002—0,003 градуса (при помощи лупы).

Вследствие теплообмена калориметра с окружающей средой может наблюдаться как повышение, так и понижение температуры калориметрической жидкости.

После того, как изменение температуры в калориметре установится постоянным, примерно 0,01 градуса в минуту, проводят 10 отсчетов температуры «предварительного периода». Затем на 1—2 мин (время точно фиксируют по секундомеру) включают электронагреватель 12 (см. рис. 5.1). Записывают показания амперметра и время пропускания тока. Ток отключают и в течение 10 мин проводят отсчеты температуры «заключительного периода». Результаты измерения температуры заносят в таблицу.

Время от начала опыта, мин	Предварительный период			Главный период			Заключительный период		
	0	...	10	11	...	14	15	...	25
Показания по термометру Бекмана, °C									

* Такие условия «установки» термометра обусловлены тем, что длина капилляра от верхнего деления шкалы 2 до дополнительного резервуара 4 соответствует примерно 1,5—2 градусам.

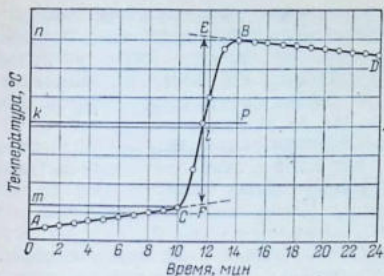


Рис. 5.4. Изменение температуры во время калориметрического опыта.

Теплоту, которую получила система в результате пропуска тока через нагреватель, вычисляют по уравнению:

$$\Delta H_{\text{ток}} = I^2 R \tau \quad (5.8)$$

где $\Delta H_{\text{ток}}$ — количество тепла, выделившегося при пропускании тока, Дж; I — сила тока, А; R — сопротивление нагревателя, Ом; τ — время пропускания тока, с.

На основании данных измерения температуры на миллиметровой бумаге вычерчивают график изменения температуры от времени в ходе калориметрического опыта (рис. 5.4). Из графика находят изменение температуры Δt в калориметрическом опыте. Для этого точки B и C проектируют на ось ординат, находят середину отрезка mn и проводят линию kp . Через точку l проводят вертикаль. Экстраполируют линейные участки AC и BD (пунктирные линии на графике) до пересечения с вертикалью в точках E и F . Отрезок EF соответствует изменению температуры в калориметрическом опыте Δt с учетом поправки на теплообмен. Значения Δt и $\Delta H_{\text{ток}}$ подставляют в уравнение (5.7) и вычисляют постоянную калориметра K .

Определение тепловых эффектов термохимических процессов. Тепловые эффекты процесса (растворения, гидратообразования, нейтрализации) определяют после того, как найдено значение постоянной калориметра K . Задача сводится к измерению скачка температуры Δt в результате опыта. Изменение температуры Δt в опыте рассчитывается графическим методом, как это было показано при определении постоянной калориметра.

Работа 1. Определение теплоты растворения соли

Цель работы. Определение теплоты растворения соли.

При растворении соли в жидкости имеют место два процесса: разрушение кристаллической решётки — эндотермический процесс и сольватация ионов — экзотермический процесс. В за-

висимости от соотношения этих тепловых эффектов (которое определяется природой растворенного вещества и растворителя) теплота растворения соли может быть как положительной ($\Delta H > 0$), так и отрицательной ($\Delta H < 0$) величиной. Различают интегральную и дифференциальную (парциальную) теплоты растворения.

Интегральная теплота растворения — тепловой эффект растворения 1 моль вещества в некотором количестве чистого растворителя. Дифференциальная теплота растворения — тепловой эффект растворения 1 моль вещества в бесконечно большом количестве раствора. При этом концентрация раствора возрастает на бесконечно малую величину, которой пренебрегают.

В калориметрических опытах определяются только интегральные теплоты растворения. Дифференциальные теплоты растворения находят расчетным путем.

Порядок выполнения работы. Для проведения опыта в калориметрический стакан 4 (см. рис. 5.1) наливают 400 см³ дистиллированной воды. Точную навеску воды (± 1 г) определяют по разности масс заполненного и пустого стакана 4. В пробирку 9 (см. рис. 5.1) берут навеску сухой, хорошо растертой соли ($\pm 0,01$ г). Навеска для объема 400 см³ составляет примерно 5—10 г.

После определения постоянной калориметра проводят 10 замеров температуры «предварительного периода». Затем быстро вынимают пробирку с солью 9 и через воронку высыпают в калориметр соль. Воронку вынимают и пробирку снова устанавливают в крышке калориметра 8. «Главный период» опыта заканчивается через 1—3 мин после высыпания соли. После этого проводят 10 замеров температуры «заключительного периода». Результаты измерений заносят в таблицу (см. выше). Останавливают мешалку и разбирают калориметр. Пробирку 9 тщательно вытирают снаружи фильтровальной бумагой и взвешивают. Точную навеску растворенной соли ($\pm 0,001$ г) находят по разности масс пробирки до и после высыпания соли. По данным таблицы строят график, из которого находят изменение температуры в калориметрическом опыте Δt_x . Удельную интегральную теплоту растворения неизвестной соли $\Delta_r H^\circ(T)$ рассчитывают по уравнению:

$$\Delta_r H^\circ(T) = K \Delta t_x / m \quad (5.9)$$

где m — навеска растворенной соли, г.

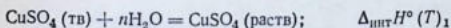
Работа 2. Определение теплоты гидратообразования соли

Цель работы. Определение теплоты гидратообразования. Теплотой гидратообразования называется количество тепла, которое затрачивается на образование 1 моль твердого кристаллогидрата из твердой безводной соли и соответствующего количества воды.

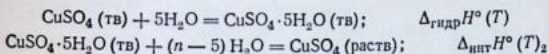
Теплоту образования кристаллогидратов обычно не определяют непосредственно в опыте. Эту величину находят расчетным путем, основываясь на законе Гесса и калориметрических данных по теплотам растворения безводной соли и кристаллогидрата в больших количествах воды.

Установим связь между теплотой образования кристаллогидратов и теплотами растворения на примере теплоты образования гидратов сульфата меди.

В начальном состоянии будем иметь 1 моль кристаллической безводной соли CuSO_4 и n моль H_2O ; в конечном — раствор 1 моль CuSO_4 в n моль H_2O . Переход от начального состояния к конечному можно осуществить двумя различными путями. Первый путь:



Второй путь:



Согласно закону Гесса суммарные тепловые эффекты в обоих случаях будут равны:

$$\Delta_{\text{инт}} H^\circ (T)_1 = \Delta_{\text{гидр}} H^\circ (T) + \Delta_{\text{инт}} H^\circ (T)_2 \quad (5.10)$$

Измерив опытным путем $\Delta_{\text{инт}} H^\circ (T)_1$ и $\Delta_{\text{инт}} H^\circ (T)_2$, можно рассчитать теплоту образования гидрата $\Delta_{\text{гидр}} H^\circ (T)$.

Порядок выполнения работы. Для проведения опыта берут две навески по 7,5 г растертого в порошок кристаллогидрата. Первую навеску используют для определения теплоты растворения кристаллогидрата, а вторую переносят в фарфоровую чашку и нагревают на горелке до тех пор, пока не получится порошок безводной соли (исчезает голубая окраска). Пересыпают безводную соль в предварительно взвешенную пробирку, которую сразу же закрывают резиновой пробкой. После остывания пробирку взвешивают. Воды для растворения CuSO_4 берут 300 г, а для растворения $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — 297 г. Разница в 3 г соответствует количеству воды, которое содержится в 7,5 г кристаллогидрата.

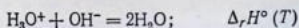
Методика работы и расчета теплот растворения безводной соли $\Delta_{\text{инт}} H^\circ (T)_1$ и кристаллогидрата $\Delta_{\text{инт}} H^\circ (T)_2$ аналогична рассмотренной в работе 1.

Работа 3. Определение теплоты нейтрализации

Цель работы. Определение теплоты нейтрализации гидроксида натрия (едкого натра) хлороводородной (соляной) кислотой.

Теплотой нейтрализации называется количество тепла, которое выделяется при взаимодействии 1 моль сильной кислоты с

1 моль сильного основания. Процесс нейтрализации в ионной форме можно записать уравнением:



Из уравнения следует, что при нейтрализации любой сильной кислоты сильным основанием должен наблюдаться постоянный тепловой эффект $\Delta_r H^\circ(T)$, который в разбавленных растворах при 298,15 К равен $-54,40 \cdot 10^6$ Дж/кмоль.

Порядок выполнения работы. Для определения теплоты нейтрализации в калориметрический стакан 4 (см. рис. 5.1) наливают примерно 400 см³ 0,15 н. NaOH. Точную массу раствора щелочи (± 1 г) определяют по разности масс заполненного и пустого стакана 4. Нейтрализацию щелочи проводят 5 н. раствором HCl. Кислоту (≈ 10 см³) пипеткой заливают в специальную ампулу. Точную массу кислоты ($\pm 0,01$ г) находят по разности масс пустой и заполненной ампулы. Ампулу устанавливают в крышке калориметра 8 (см. рис. 5.1).

После определения постоянной калориметра K проводят 10 отсчетов температуры «предварительного периода». Нажимают рукой на выступающую из крышки 8 ампулу и разбивают ее о дно стакана 4. «Главный период» продолжается 1—3 мин. Затем проводят 10 отсчетов температуры «заключительного периода». Из графика определяют изменение температуры Δt и по уравнению (5.7) рассчитывают количество тепла, которое выделяется при нейтрализации щелочи кислотой.

Работа 4. Определение тепловых эффектов гетерогенно-каталитических реакций гидрирования в жидкой фазе

Цель работы. Определение тепловых эффектов реакций гидрирования ацетона, стирола, нитросоединений.

Термохимический метод исследования гетерогенно-каталитических реакций представляет большой практический интерес. Специальные конструкции калориметров позволяют непосредственно в каталитическом опыте определить необходимые для технологических расчетов тепловые эффекты химических реакций, а также изучать закономерности адсорбции на катализаторах, природу поверхности и ряд других вопросов, необходимых для развития теории катализа.

Реакцию гидрирования проводят на промышленных катализаторах: никеле скелетном, никель-хромовом, никель-кизельгуровом. В качестве калориметрической жидкости берут воду. Опыты ведут при температуре 298,15 К.

Описание установки. Схема установки для определения тепловых эффектов реакций гидрирования представлена на

Рис. 5.5. Схема калориметра для определения теплот гетерогенно-каталитических реакций гидрирования в жидкой фазе:

1 — калориметрический стакан; 2 — изотермическая оболочка; 3 — крышка; 4 — термометр Бекмана; 5 — электронагреватель; 6 — стабилизированный выпрямитель; 7 — амперметр; 8 — выключатель; 9 — штуцер для ввода гидрируемого вещества; 10 — штуцер для ввода водорода; 11 — сальник; 12 — электродвигатель; 13 — газовая бюретка; 14 — трехходовой кран; 15 — уравнительная склянка; 16 — мешалка; а, б, в — положение крана 14.

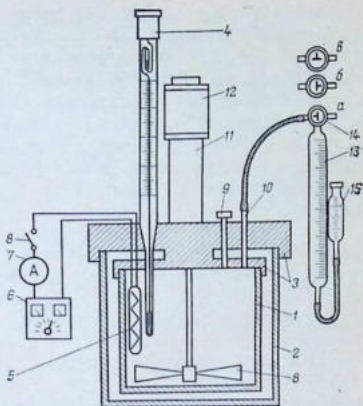


рис. 5.5*. Реакционным сосудом является титановый стакан 1 вместимостью 250 см³, который помещен в изотермическую оболочку 2. Перемешивание осуществляется мешалкой 16, которая приводится во вращение синхронным электродвигателем 12 через сальник 11. Все узлы калориметра герметично смонтированы на крышке 3: термометр Бекмана 4; штуцер 9 для ввода в калориметр при помощи шприца гидрируемого вещества; электронагреватель 5. Электронагреватель питается постоянным током от выпрямителя типа ВСА 6. В цепь нагревателя включен амперметр 7 и выключатель 8.

Водород, необходимый для реакции гидрирования (от электролизера или генератора водорода типа СГС) подается через газовую бюретку по штуцеру 10.

На крышке калориметра также находится штуцер для выхода водорода, необходимый для продувки системы (на схеме не показан). Калориметр помещен в термостат, температура которого на 7—10 градусов ниже температуры калориметрической жидкости.

Порядок выполнения работы. В реакционный стакан 1 мерной пипеткой наливают 100 см³ воды и вносят навеску катализатора 1 г. Термометр Бекмана «устанавливают» в нижней части шкалы, так как гидрирование является экзотермическим процессом. Стаканы 1 и 2 навинчивают на крышку калориметра 3 и калориметр помещают в термостат.

Вытесняют воздух из бюретки 13, для этого открывают кран на линии выхода газа из калориметра, кран 14 устанавливают

* Конструкция калориметра и методика определения тепловых эффектов гетерогенно-каталитических реакций гидрирования в жидкой фазе заимствованы из статьи М. В. Улитина и др. «VIII Всесоюзная конференция по калориметрии и химической термодинамике. Тезисы докладов». Иваново, 1979, с. 272—275.

в положение «а» и поднимают уравнительную склянку 15 вверх. Калориметр в течение 20—25 мин продувают водородом, при этом кран 14 ставят в положение «в». Водород набирают в газовую бюретку, для этого закрывают выход газа из калориметра, а кран 14 переводят в положение «б». После наполнения бюретки водородом кран 14 ставят в положение «а» и перекрывают доступ водорода в бюретку. После определения постоянной калориметра (см. выше) проводят 10 замеров температуры «предварительного периода» опыта по определению теплот гидрирования.

В медицинский шприц набирают 1 см³ кетона. Иглой, прокалывая резиновую диафрагму в штуцере 9 и, нажатием на поршень шприца, быстро вводят кетон в калориметрический стакан 1. Массу введенного кетона m_k (с точностью $\pm 0,01$ г) определяют по разности масс шприца до и после ввода кетона в калориметр.

Кетон гидрируется водородом, который непрерывно поглощается из газовой бюретки 13. «Главный период» реакции гидрирования продолжается 6—10 мин. После этого проводят 10 замеров температуры «заключительного периода» и опыт прекращают. Показания термометра Бекмана записывают каждую минуту. Результаты измерений заносятся в таблицу (см. выше).

Скачок температуры Δt рассчитывают аналитическим методом по приведенному ниже уравнению (5.11), так как графический метод расчета из-за большой длительности «главного периода» (6—10 мин) дает погрешность в определении около 30%:

$$\Delta t = t_n - t_n + \frac{V_n - V_n}{\theta_n - \theta_n} \left[\frac{t_n + t_n}{2} + \sum_{i=1}^{n-1} t_i - n\theta_n \right] \Delta t' + n\Delta t' V_n \quad (5.11)$$

где

$$V_n = \frac{t_n - t_k}{\tau_k - \tau_n}; \quad V_n = \frac{t_0 - t_n}{\tau_n - \tau_0}$$

$$\theta_n = \frac{t_n + t_k}{2}; \quad \theta_n = \frac{t_0 + t_n}{2}$$

t_0, τ_0 — показания термометра Бекмана и время начала калориметрического опыта; t_n, τ_k — показания термометра Бекмана и время окончания опыта; t_n, τ_n — показания термометра Бекмана и время начала «главного периода»; t_n, τ_n — показания термометра Бекмана и время конца «главного периода»; t_i — текущее показание термометра Бекмана в «главном периоде»; $\sum_{i=1}^{n-1} t_i$ — сумма значений показаний термометра Бекмана в «главном периоде», исключая показания начала и конца «главного периода»; $\Delta t'$ — интервал времени между соседними показаниями термометра Бекмана в «главном периоде»; n — число интервалов между показаниями термометра Бекмана в «главном периоде» опыта.

* Начало «главного периода» соответствует вводу кетона в калориметр, конец «главного периода» отвечает температуре и времени начала «заклучительного периода», в котором разность температуры между соседними замерами постоянна.

Тепловой эффект реакции гидрирования кетона рассчитывается по формуле:

$$\Delta_{\text{гид}}H(T) = K\Delta t/m_k \quad (5.12)$$

где m_k — масса кетона, г.

Работа 5. Определение теплот сгорания органических веществ

Цель работы. Определение теплоты сгорания органического соединения.

Теплотой сгорания органического вещества называется количество тепла, которое выделяется при полном сгорании 1 г или 1 моль вещества. Сгорание называют полным, когда углерод органического вещества превращается в диоксид углерода, водород — в жидкую воду, сера — в диоксид серы, а другие элементы, например азот и т. д., выделяются в свободном состоянии. Теплоту сгорания веществ определяют путем сжигания навески (жидкой или твердой) в избытке кислорода в специальном приборе — калориметрической бомбе.

Описание установки. Схема установки для определения теплот сгорания органических веществ представлена на рис. 5.6. Установка состоит из изотермической оболочки 1, термометра 2, латунного стакана 4 (емкостью 2,5 л), установленного на термоизоляторах 3. Вода перемешивается мешалкой 6, которая приводится во вращение электродвигателем 5 через термоизоляционную муфту 7. Внутри стакана 4 помещена калориметрическая бомба 8. Тепло, которое выделяется в бомбе при сгорании вещества, передается воде в стакане 4. Изменение температуры воды фиксируют по термометру Бекмана 9. Термометр Бекмана и электродвигатель 5 закреплены на крышке изотермической оболочки 13.

Схема калориметрической бомбы, в которой проводят сжигание вещества, представлена на рис. 5.7. Бомба состоит из толстостенного стального стакана 1 емкостью 150 см³. При помощи накидной гайки 5, прокладки 3 и стальной втулки 4 на корпус бомбы герметично крепится крышка 2. На крышке бомбы расположены: устройство для ввода кислорода — штуцер 8, игольчатый клапан 6 и трубка 9; устройство для вывода из бомбы кислорода и газообразных продуктов реакции сгорания — игольчатый клапан 7 и штуцер 15. Образец для сжигания в виде брикета 12 с впрессованной в него проволокой 14 находится в чашке 13. Образец зажигают постоянным током от батареи БАС-40. Провода от батареи подведены к корпусу бомбы 1 и изолированному токоподводу 10.

Порядок выполнения работы. В сухую калориметрическую бомбу наливают пипеткой 10 мл дистиллированной воды (вода предназначена для насыщения внутреннего пространства бомбы водяными парами и для растворения в ней образующихся при

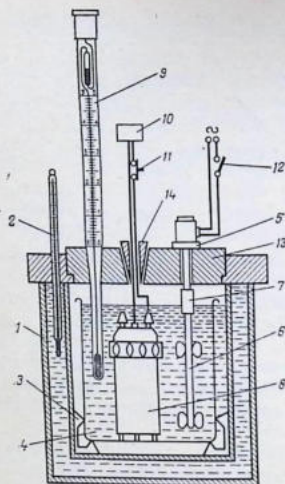


Рис. 5.6. Схема калориметра для определения теплот сгорания:

1 — изотермическая оболочка; 2 — термометр; 3 — термозащитный стакан; 4 — латунный стакан; 5 — электродвигатель; 6 — мешалка; 7 — термозащитная муфта; 8 — калориметрическая бомба; 9 — термометр Бекмана; 10 — батарея БАС-40; 11 — кнопка; 12 — тумблер; 13 — крышка изотермической оболочки; 14 — проволока.

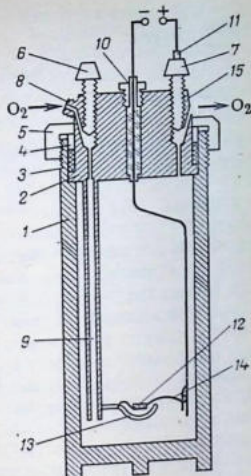


Рис. 5.7. Схема калориметрической бомбы:

1 — стальной стакан; 2 — крышка; 3 — прокладка; 4 — стальная втулка; 5 — накидная гайка; 6, 7 — игольчатый вентиль; 8 — штуцер для ввода кислорода; 9 — трубка; 10 — изолированный токоподвод; 11 — кнопка-токоподвод; 12 — образец для сжигания; 13 — чашка; 14 — проволока; 15 — штуцер.

сгорания оксидов азота). Брикет сжигаемого вещества (0,3—1,2 г) закрепляют на токоподводы 14. Бомбу собирают, закрепляют нижней частью в специальную оправку и герметично заворачивают гайкой 5. Перекрывают игольчатые вентили 6 и 7. Штуцер 8 подсоединяют к линии кислорода. Кислород в бомбу подают из баллона через редуктор и манометр. Давление на манометре должно быть отрегулировано на $(20-25) \cdot 10^5$ Па. Бомбу продувают кислородом. Для этого открывают вентиль 7, а затем осторожно, до слабого шипения кислорода из штуцера 15, открывают вентиль 6. Перекрывают доступ кислорода из баллона и отсоединяют линию кислорода от штуцера 8. Бомба готова к работе.

В стакан 4 калориметра (см. рис. 5.6) мерным цилиндром наливают 2 л (± 10 мл) дистиллированной воды. Термометр Бекмана «устанавливают» в нижней части шкалы, так как сгорание является экзотермическим процессом. К бомбе подсоединяют токоподвод и собирают калориметр в соответствии со схе-

мой рис. 5.6. Тумблером 12 пускают в ход мешалку. Через 10—15 мин, после того как произойдет выравнивание температуры всех частей калориметра, по термометру Бекмана проводят 10 отсчетов температуры «предварительного периода». Затем нажатием кнопки 11 зажигают вещество. «Главный период» длится 6—7 мин. Проводят 10 отсчетов температуры «заключительного периода» и останавливают опыт. Результаты измерений заносят в таблицу.

По данным таблицы строят график изменения температуры от времени в ходе опыта (см. рис. 5.4), из которого находят изменение температуры Δt .

Определение постоянной калориметра по бензойной кислоте. В калориметре, по описанной выше методике проводят опыт по сжиганию эталонного вещества — бензойной кислоты. Из графика определяют изменение температуры Δt . Постоянную калориметра рассчитывают по формуле:

$$K = (Qa + Bb + Dd)/\Delta t \quad (5.13)$$

где Q — теплота сгорания 1 г бензойной кислоты, равная 26 480 Дж/г; a — навеска бензойной кислоты, г; B — теплота сгорания 1 г проволоки: для железа — 4184 Дж/г, для меди — 2510,4 Дж/г, для никеля — 3242,6 Дж/г; b — масса сгоревшей проволоки, г; D — молярная теплота образования раствора азотной кислоты, равная — 57,8 Дж/моль; d — количество образовавшейся азотной кислоты, моль/л; Δt — изменение температуры калориметра с учетом поправки на теплообмен.

Количество азотной кислоты, образовавшейся в опыте, находят следующим образом.

Бомбу вынимают из калориметра. Осторожно открывают вентиль 7 и в течение 5—7 мин из бомбы выпускают газообразные продукты сгорания. Затем отвинчивают накидную гайку 5 и вынимают крышку 2. Осматривают внутренние части бомбы. Если на ее стенках имеется налет сажи, опыт бракуют. Если произошло полное сгорание (сажи нет), воду из бомбы сливают в химический стакан. Внутренние части бомбы тщательно промывают и промывные воды собирают в тот же стакан. Остатки несгоревшей проволоки кипятят 4—5 мин для удаления из них диоксида углерода. Воду охлаждают, добавляют 2—3 капли фенолфталеина и титруют 0,1 н. NaOH. Количество образовавшейся азотной кислоты рассчитывают по уравнению:

$$d = VN \cdot 10^{-3} \quad (5.14)$$

где V — объем 0,1 н. раствора NaOH, пошедшего на титрование, мл; N — нормальность NaOH.

Определение теплоты сгорания твердого вещества. В бомбе сжигают навеску m неизвестного вещества. По данным опыта из графика определяют изменение температуры Δt . Используя значение Δt и ранее полученное значение K , рассчитывают удельную теплоту сгорания $Q_{уд}$ неизвестного вещества по уравнению:

$$Q_{уд} = (K\Delta t - Bb - Dd)/m \quad (5.15)$$

ГЛАВА 6

РАВНОВЕСИЕ РЕАКЦИИ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

ПОНЯТИЕ О ХИМИЧЕСКОМ РАВНОВЕСИИ

Допустим, что между газообразными веществами A_1 , A_2 , A_3 и A_4 протекает обратимая реакция:



где v_1 , v_2 , v_3 , v_4 — стехиометрические коэффициенты.

В определенных условиях скорость прямой реакции значительно превышает скорость обратной и в целом процесс самопроизвольно протекает в прямом направлении. С изменением условий может превалировать скорость обратной реакции. В этом случае процесс изменит свое направление. Однако в каждом из данных условий направление процесса будет вполне определенным.

К условиям, которые могут влиять на направление химического процесса, относятся начальные концентрации реагирующих веществ (исходных веществ и продуктов реакции), температура и давление.

При постоянных температуре и давлении скорости прямой и обратной реакций в результате изменения концентраций реагирующих веществ во времени постепенно выравниваются. Химическая реакция протекает в одном направлении до тех пор, пока не будет достигнуто химическое равновесие между реагирующими веществами. Химическое равновесие является динамическим процессом, при котором скорости прямой и обратной реакций равны друг другу.

Состояние химического равновесия определяется двумя признаками:

1. Если система находится в состоянии равновесия, то состав ее с течением времени при постоянных внешних условиях не изменяется.

2. Если система, находящаяся в равновесии, будет выведена из этого состояния вследствие внешних воздействий, то с прекращением их действия она возвратится в прежнее состояние.

При практическом определении равновесия химических реакций, протекающих сравнительно быстро, часто руководствуются только одним первым признаком.

Постоянство состава системы, в которой реакция протекает очень медленно, может быть только кажущимся, и на этом основании нельзя сделать вывод о том, что система находится в

состоянии химического равновесия. Примером может служить медленная реакция между водородом и кислородом при низких температурах. Любая смесь водорода, кислорода и водяных паров при низких температурах остается неизменной в течение очень большого промежутка времени, но достаточно определенного воздействия извне (например, введения в систему катализатора — платиновой черни), чтобы газы, входящие в состав смеси, прореагировали между собой. При прекращении внешнего воздействия рассматриваемая система уже не возвратится в прежнее состояние, так как она до этого не находилась в состоянии равновесия.

Основным количественным законом химического равновесия является закон действующих масс. Если реагирующие вещества подчиняются законам идеальных газов, то закон действующих масс для реакции (6.1) можно записать в виде:

$$K^{\circ} = \frac{\bar{p}_3^{v_3} \bar{p}_4^{v_4}}{\bar{p}_1^{v_1} \bar{p}_2^{v_2}} = P \bar{p}_1^{v_1} \quad (6.2)$$

где K° — стандартная константа равновесия; $\bar{p}_i = p_i/p^{\circ}$ — относительное парциальное давление i -го компонента в системе при равновесии; $p^{\circ} = 1,013 \cdot 10^5$ Па (760 мм рт. ст. — 1 атм) — стандартное давление.

Закон действующих масс нередко записывается еще в трех формах для газообразных реакций (идеальные газовые смеси):

$$K_p = p_3^{v_3} p_4^{v_4} / p_1^{v_1} p_2^{v_2} \quad (6.3)$$

$$K_c = c_3^{v_3} c_4^{v_4} / c_1^{v_1} c_2^{v_2} \quad (6.4)$$

$$K_x = x_3^{v_3} x_4^{v_4} / x_1^{v_1} x_2^{v_2} \quad (6.5)$$

где p_i — парциальное давление; c_i — молярная концентрация; x_i — молярная доля i -го реагента при равновесии.

Согласно уравнениям (6.2) и (6.5), константы равновесия K° и K_x являются безразмерными величинами. Константы же равновесия K_p и K_c в соответствии с уравнениями (6.3) и (6.4) имеют размерность:

$$|K_p| = |\text{давление}|^{\Delta v} \text{ и } |K_c| = |\text{молярность}|^{\Delta v}$$

где $\Delta v = (v_3 + v_4) - (v_1 + v_2)$ — алгебраическая сумма стехиометрических коэффициентов.

Константы равновесия K_p , K_c и K_x связаны со стандартной константой равновесия K° соотношениями:

$$K_p = K^{\circ} (p^{\circ})^{\Delta v} \quad (6.6)$$

$$K_c = K^{\circ} \left(\frac{RT}{p^{\circ}} \right)^{-\Delta v} \quad (6.7)$$

$$K_x = K^{\circ} (\bar{p})^{-\Delta v} \quad (6.8)$$

где $\bar{p} = p/p^{\circ}$ — относительное общее давление в системе.

При $\Delta v = 0$ все константы равновесия равны между собой. Для этого типа реакций в выражение для константы равновесия вместо равновесных давлений или концентраций можно подставлять величины, пропорциональные им, например молярные проценты. Все четыре записи закона действующих масс могут быть использованы при расчете состава равновесной смеси, но только одна из них K° может быть вычислена на основе третьего закона термодинамики. Значения же констант равновесия K_p , K_c и K_x , соответственно, определяются из соотношений (6.6) — (6.8).

УРАВНЕНИЕ ИЗОТЕРМЫ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

При изучении химической реакции чрезвычайно важно знать, в каком направлении возможно протекание реакции. На поставленный вопрос можно ответить, применяя к химическим реакциям второй закон термодинамики. Согласно этому закону, всякий самопроизвольный физико-химический процесс, в том числе химическая реакция, протекает в закрытой системе (при постоянном давлении и постоянной температуре) в направлении уменьшения энергии Гиббса. Когда энергия Гиббса достигнет минимума, наступает химическое равновесие.

Если в результате протекания реакции (при p и T постоянных) прореагирует v_1 моль вещества A_1 с v_2 моль вещества A_2 с образованием v_3 моль вещества A_3 и v_4 моль вещества A_4 (реакция совершила один пробег), то изменение энергии Гиббса при квазистатическом протекании реакции может быть представлено уравнением изотермы реакции

$$[\Delta_r G(T)]_{p,T} = -RT \ln K^\circ + RT \ln \frac{\tilde{p}_3^{v_3} \tilde{p}_4^{v_4}}{\tilde{p}_1^{v_1} \tilde{p}_2^{v_2}} \quad (6.9)$$

где $\Delta_r G(T)$ — изменение энергии Гиббса при протекании реакции; $\tilde{p}_i$ — относительное парциальное давление i -го реагента в момент смешения.

Используя уравнение (6.9), можно вычислить величину $[\Delta_r G(T)]_{p,T}$, если известны K° и относительные парциальные давления реагентов в момент приготовления реакционной смеси, а также предсказать направление протекания реакции при заданных условиях.

При $K^\circ > \tilde{p}_1^{v_1} \tilde{p}_2^{v_2}$ величина $[\Delta_r G(T)]_{p,T} < 0$. В этом случае реакция самопроизвольно будет протекать в направлении образования продуктов реакции, т. е. слева направо.

Если же $K^\circ < \tilde{p}_1^{v_1} \tilde{p}_2^{v_2}$, то $[\Delta_r G(T)]_{p,T} > 0$ и реакция будет протекать в направлении образования исходных веществ, т. е. справа налево.

В том случае, когда оба слагаемых в правой части уравнения (6.9) будут равны между собой, то $[\Delta_r G(T)]_{p,T} = 0$, что отвечает состоянию химического равновесия в системе.

Если в момент приготовления реакционной смеси относительные парциальные давления каждого компонента равны единице (все вещества вступают в реакцию в стандартных состояниях), то уравнение (6.9) запишется в виде:

$$[\Delta_r G^\circ(T)]_{p,T} = -RT \ln K^\circ \quad (6.10)$$

Уравнение (6.10) носит название уравнения нормального сродства.

Так как

$$[\Delta_r G^\circ(T)]_{p,T} = -\Delta_r H^\circ(T) - T\Delta_r S^\circ(T) \quad (6.11)$$

то

$$RT \ln K^\circ = -\Delta_r H^\circ(T) + T\Delta_r S^\circ(T) \quad (6.12)$$

где $\Delta_r H^\circ(T)$ — тепловой эффект реакции; $\Delta_r S^\circ(T)$ — изменение энтропии системы при протекании реакции.

ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Зависимость константы равновесия от температуры выражается уравнением изобары реакции

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2} \quad (6.13)$$

Согласно уравнению (6.13)* влияние температуры на константу равновесия обуславливается знаком теплового эффекта. Если $\Delta_r H^\circ(T) > 0$ (реакция эндотермическая), то $d \ln K^\circ / dT > 0$, с повышением температуры константа равновесия будет расти и химическое равновесие будет смещаться в сторону образования продуктов реакции. При $\Delta_r H^\circ(T) < 0$ (реакция экзотермическая) $d \ln K^\circ / dT < 0$, константа равновесия будет уменьшаться с ростом температуры и химическое равновесие будет смещаться в сторону образования исходных веществ.

Таким образом, уравнение изобары реакции позволяет качественно оценить влияние температуры на химическое равновесие.

Вычисление константы равновесия K° при различных температурах может быть осуществлено несколькими методами. Одним из наиболее рациональных методов является расчет ее с помощью функций приведенной энергии Гиббса.

Под приведенной энергией Гиббса понимают функцию

$$\Phi^\circ(T) = -\frac{G^\circ(T) - H^\circ(298)}{T} \quad \text{либо} \quad \Phi^{\circ*}(T) = -\frac{G^\circ(T) - H^\circ(0)}{T} \quad (6.14)$$

Здесь $G^\circ(T)$ — стандартное значение энергии Гиббса 1 моль вещества при

* Исходя из уравнений (6.12) и (6.13) легко показать, что тепловой эффект будет измеряться в кДж/моль.

температуре T К; $H^\circ(298)$ и $H^\circ(0)$ — стандартные значения энтальпии при 298,15 К и 0 К соответственно.

К настоящему времени функции $\Phi^\circ(T)$ и $\Phi^{\circ*}(T)$ вычислены при различных температурах для значительного числа газообразных веществ и табулированы*.

Значения приведенной энергии Гиббса весьма мало изменяются с температурой, что позволяет относительно точно проводить интерполяцию в пределах 100 градусов (обычный температурный интервал в большинстве таблиц).

Связь между $\Phi^\circ(T)$ реагентов и изменением стандартной энергии Гиббса устанавливается следующим путем:

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ(T) &= \Delta_r G^\circ(T) - \Delta_r H^\circ(298) + \Delta_r H^\circ(298) = \\ &= T\Delta_r \frac{G^\circ(T) - H^\circ(298)}{T} + \Delta_r H^\circ(298) = -T\Delta_r \Phi^\circ(T) + \Delta_r H^\circ(298) \end{aligned} \quad (6.15)$$

где $\Delta_r H^\circ(298)$ — стандартный тепловой эффект реакции при 298,15 К.

Сопоставляя уравнения (6.10) и (6.15), получаем уравнение для расчета константы равновесия:

$$\begin{aligned} \lg K^\circ &= -\frac{1}{2,3R} \left[\Delta_r \frac{G^\circ(T) - H^\circ(298)}{T} + \frac{\Delta_r H^\circ(298)}{T} \right] = \\ &= \frac{1}{19,148} \left[\Delta_r \Phi^\circ(T) - \frac{\Delta_r H^\circ(298)}{T} \right] \end{aligned} \quad (6.16)$$

В соответствии с законом Гесса величина $\Delta_r H^\circ(298)$ для реакции (6.1) может быть вычислена по уравнению

$$\Delta_r H^\circ(298) = \sum \nu_i [\Delta_f H^\circ(298)]_i \quad (6.17)$$

где $[\Delta_f H^\circ(298)]_i$ — стандартная теплота образования при 298,15 К i -го реагента.

В алгебраической сумме $\sum \nu_i [\Delta_f H^\circ(298)]_i$ слагаемые для продуктов реакции берутся со знаком «+», для исходных веществ со знаком «-». Аналогично вычисляется $\Delta_r \Phi^\circ(T)$ по уравнению

$$\Delta_r \Phi^\circ(T) = \sum \nu_i \Phi^\circ(T)_i \quad (6.18)$$

где $\Phi^\circ(T)_i$ — приведенная энергия Гиббса при температуре i -го реагента.

Пример. Определить константу равновесия K° реакции $3H_2 + N_2 = 2NH_3$ при 773 К.

На основании табличных данных для $\Delta_f H^\circ(298)$ вычисляют стандартный тепловой эффект реакции синтеза аммиака*:

$$\Delta_r H^\circ(298) = 2[\Delta_f H^\circ(298)]_{NH_3} = 2(-46,19) = -92,38 \text{ кДж/моль}$$

* См. например, справочник В. А. Рябина, М. А. Остроумова, Т. Ф. Свиста «Термодинамические свойства веществ». Изд. «Химия», 1977 г.

Затем по данным справочных таблиц интерполяций находим $\Phi^\circ(773)$ для каждого реагента и определяем по уравнению (6.18) величину $\Delta_r\Phi^\circ(773)$:

$$\Delta_r\Phi^\circ(773) = 2\Phi^\circ(773)_{\text{NH}_3} - 3\Phi^\circ(773)_{\text{H}_2} - \Phi^\circ(773)_{\text{N}_2}$$

$$\Delta_r\Phi^\circ(773) = 2 \cdot 206,19 - 3 \cdot 148,52 - 201,59 = -210,77 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$$

Подставляя найденные значения $\Delta_r H^\circ(298)$ и $\Delta_r\Phi^\circ(773)$ в (6.16), получаем

$$\lg K^\circ = \frac{1}{19,148} \left[-210,77 + \frac{92\,380}{773} \right] = \bar{5},24$$

$$K^\circ = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 1. Изучение равновесия реакции $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$

Цель работы. Изучение реакции при одной температуре, сравнение экспериментальных значений K° с вычисленными по уравнению (6.16).

Реакция взаимодействия диоксида углерода с водородом протекает с положительным тепловым эффектом ($\Delta H > 0$). Поэтому согласно уравнению (6.13) при повышении температуры равновесие будет сдвигаться в сторону образования водяного пара и оксида углерода. Без катализатора эта реакция протекает очень медленно. В качестве катализаторов на практике чаще всего применяют оксид железа с добавками оксидов калия, алюминия, хрома, свинца и других металлов. В лабораторных условиях равновесие реакции целесообразно исследовать при температурах 400—500 °C на железо-хромовом катализаторе.

Реакция взаимодействия оксида углерода с водяным паром протекает без изменения числа молей.

Значение константы равновесия между рассматриваемыми газами может быть вычислено по концентрациям этих газов или по их парциальным давлениям, так как

$$K^\circ = K_x = K_p = K_c \quad (6.19)$$

Пусть исходная смесь содержит (в долях моля):

Диоксида углерода	a_0
Водорода	b_0
$a_0 + b_0 = 1$	

Обозначив через x степень превращения диоксида углерода, находим, что состав равновесной газовой смеси будет (в долях моля):

Диоксида углерода	$a = a_0(1-x)$
Водорода	$b = b_0 - a_0x$
Водяного пара	$c = a_0x$
Оксида углерода	$d = a_0x$

Парциальные давления в условиях равновесия:

$$\begin{aligned} p_{\text{CO}_2} &= a_0(1-x)p & p_{\text{H}_2} &= (b_0 - a_0x)p \\ p_{\text{H}_2\text{O}} &= a_0xp & p_{\text{CO}} &= a_0xp \end{aligned} \quad (6.20)$$

где p — общее давление.

Подставив эти выражения в уравнение (6.19), находим:

$$K^\circ = K_p = \frac{a_0x^2}{(1-x)(b_0 - a_0x)} \quad (6.21)$$

Обычно анализ газовой смеси производят после удаления из нее водяного пара, тогда сухой газ будет содержать (в долях моля):

$$\begin{aligned} \text{Диоксида углерода} & \quad a' = \frac{a_0(1-x)}{1-a_0x} \\ \text{Водорода} & \quad b' = \frac{b_0 - a_0x}{1-a_0x} \\ \text{Оксида углерода} & \quad d' = \frac{a_0x}{1-a_0x} \end{aligned} \quad (6.22)$$

Если состав исходной и равновесной смесей контролируется по CO_2 , то значение x вычисляют из первого выражения в системе уравнений (6.22).

Подставляя значение x в уравнение (6.21), вычисляют константу равновесия реакции.

Описание установки. Схема установки для изучения равновесия реакции представлена на рис. 6.1. Водород и диоксид углерода, соответственно из баллонов 1 и 2 через редукторы 3 и 4, вентили тонкой регулировки 5 и 6, реометры 7 и 8 попадают в смеситель 9*. Далее смесь газов поступает в колонку 10, где находится катализатор 11. Каталитическая колонка помещена в электропечь 12. В реакционной колонке при помощи термopары 13 и потенциометра ЭВП-11А 14 поддерживается заданная температура. Продукты реакции после каталитической колонки попадают в холодильник 19, а далее в сепаратор 20. В сепараторе сконденсированная вода отделяется от газообразных продуктов реакции. Кран 22 позволяет осуществить отбор газообразной пробы на анализ как до, так и после печи. Продукты реакции, которые не используются для анализа, выбрасываются через гидравлический затвор 21 в атмосферу.

Анализ смеси газов. Состав исходной и равновесной газовых смесей контролируют по содержанию CO_2 . С этой целью часть газовой смеси отбирают для анализа через трехходовой кран 22. Анализ газовой смеси проводят в аппарате Орса рис. 6.2.

* Источниками водорода также могут служить генератор водорода марки СГС-2 или обычный электролизер.

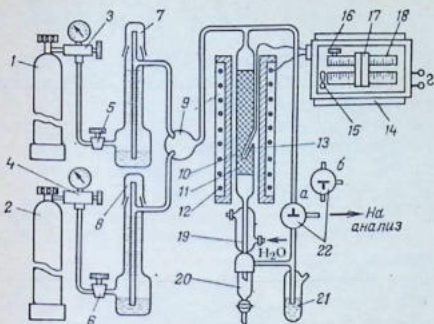


Рис. 6.1. Схема установки для изучения равновесия реакции:
 $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$

1, 2 — баллоны с водородом и диоксидом углерода; 3, 4 — редукторы; 5, 6 — вентили тонкой регулировки; 7, 8 — реометры; 9 — смеситель; 10 — колонка; 11 — слой катализатора; 12 — электропечь; 13 — термопара; 14 — потенциометр ЭПВ-11А; 15 — тумблер; 16 — ручка; 17 — красная черта; 18 — шкала; 19 — холодильник; 20 — сепаратор; 21 — гидравлический затвор; 22 — трехходовой кран.

Бюретку 1 и уравнительную склянку 6 заполняют водой (солевым раствором), а пипетку 2 — раствором КОН (около 30%). Анализ исследуемого газа в аппарате Орса проводят следующим образом:

1. Открывают трехходовой кран 3 (сообщают прибор с атмосферой) и кран 7. Затем, осторожно поднимая уравнительную склянку 6, заполняют водой бюретку 1 до верхней метки а.

2. Закрывают трехходовой кран 3 и открывают кран 5. Медленно опускают уравнительную склянку 6 до тех пор, пока в пипетке 2 раствор КОН не поднимется до метки б. После этого кран 5 закрывают.

3. Открывают трехходовой кран 3 (сообщают прибор с атмосферой) и снова путем поднятия уравнительной склянки 6 бюретку 1 заполняют водой до верхней метки.

4. С помощью трехходового крана 3 сообщают прибор с установкой, открывают кран 22 (см. рис. 6.1) и путем медленного опускания уравнительной склянки заполняют бюретку 1 газовой смесью до нижней метки.

5. Закрывают трехходовой кран 3 (см. рис. 6.2) и кран 22 (см. рис. 6.1), затем открывают кран 5 (см. рис. 6.2) и, поднимая уравнительную склянку 6, переводят газовую смесь в пипетку 2. Через 2—3 мин газ снова переводят в бюретку 1, воду в ней и в уравнительной склянке приводят к одному уровню и отсчитывают показания на бюретке. Газ из бюретки в пипетку и обратно обычно переводят несколько раз до тех пор, пока объем газа в газовой бюретке не перестает изменяться. Наблюдаемое

уменьшение объема газовой смеси соответствует процентному содержанию в ней CO_2 .

Порядок выполнения работы. Перед началом работы всю установку проверяют на герметичность. Затем приступают к медленному разогреву печи (около 1 ч).

Для этого тумблером 15 включают питание прибора ЭПВ-11А 14. Вращая ручку 15 по часовой стрелке, устанавливают против красной черты 17 заданную температуру по шкале 18. Во время разогрева пропускают через систему слабый ток смеси газов CO_2 и H_2 . Когда температура почти достигнет заданной, через установку при выбранных скоростях начинают пропускать исходную смесь газов.

Суммарную объемную скорость газов (водорода и диоксида углерода) необходимо подобрать так, чтобы отношение ее к объему, занимаемому катализатором, было не меньше 0,75 и не больше 1,5. При слишком большой скорости возможна неполнота контактирования, а при малой — подсос воздуха в систему при взятии пробы для анализа (за контактным узлом).

К анализу газовой смеси приступают через 30—40 мин после того, как установится необходимая для проведения опыта температура. Анализ как исходной, так и равновесной газовой смеси необходимо повторить 2—3 раза. Из полученных результатов анализа вычисляют средний состав каждого из компонентов.

После окончания опытов нагрев печи прекращают и через контактный узел пропускают слабый ток диоксида углерода до охлаждения печи.

На основании результатов анализа вычисляют степень превращения диоксида углерода, затем по уравнению (6.21) рассчитывают константу равновесия $K_p = K^\circ$ и сравнивают ее зна-

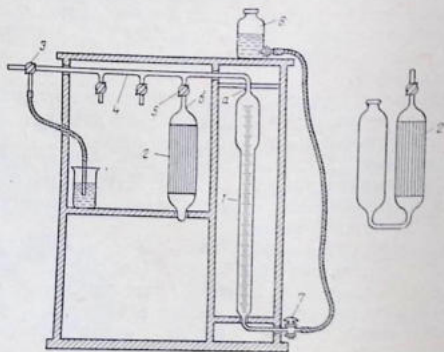


Рис. 6.2. Схема газоанализатора (аппарат Орса):

1 — градуированная бюретка; 2 — пипетка; 3 — трехходовой кран; 4 — гребенка; 5, 7 — краны; 6 — уравнительная склянка.

Таблица 6.1. Значения функций $\Phi^\circ(T)$ и $\Delta_f H^\circ(298)$ для H_2 , CO , CO_2 и H_2O (г)

Вещество	$\Phi^\circ (T), \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$					$\Delta_f H^\circ (298), \text{ кДж/моль}$
	500К	600К	700К	800К	900К	
H_2	133,93	136,38	138,80	141,16	143,40	0
CO	201,38	203,81	206,28	208,71	211,48	-110,61
CO_2	218,34	221,82	225,42	229,02	232,53	-393,77
H_2O (г)	192,76	195,61	198,54	201,38	204,15	-241,99

чение со значением, вычисленным по уравнению (6.16). Необходимые термодинамические данные для расчета K° по уравнению (6.16) приведены в таблице 6.1.

Работа 2. Изучение равновесия реакций дегидрирования спиртов в газовой фазе $R_1-CHON-R_2=R_1-CO-R_2+H_2$

Цель работы. Определение константы равновесия реакции при постоянной температуре и сравнение полученного значения с теоретически рассчитанным по приведенной энергии Гиббса.

Изучение равновесия реакций дегидрирования спиртов представляет как теоретический, так и практический интерес. Это объясняется использованием реакции дегидрирования спиртов в синтезе мономеров, топливных элементах, при изучении закономерностей катализа.

Реакции дегидрирования спиртов сопровождаются поглощением тепла. Поэтому повышение температуры, согласно уравнению (6.13) приводит к увеличению константы равновесия и соответственно выхода кетона и водорода.

Дегидрирование спиртов можно осуществить на различных катализаторах: никелевых, платиновых, цинковых и т. д. В настоящей работе можно использовать промышленные никель-хромовый или никель-медный катализаторы.

При изучении процессов дегидрирования можно рекомендовать спирты: *n*-бутиловый, *n*-пропиловый, изопропиловый.

Равновесие реакции дегидрирования спиртов целесообразно исследовать в интервале температур 273—330 К. При этих условиях указанные спирты дегидрируются без образования побочных продуктов.

Выражение для стандартной константы равновесия реакции дегидрирования спирта можно записать:

$$K^\circ = \frac{\bar{p}_{\text{кет}} \bar{p}_{H_2}}{\bar{p}_{\text{сп}}} \quad (6.23)$$

где $\bar{p}_{\text{кет}}$, $\bar{p}_{H_2}$, $\bar{p}_{\text{сп}}$ — относительные парциальные давления кетона, водорода и спирта.

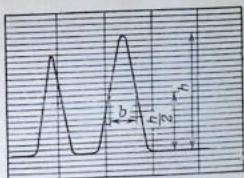
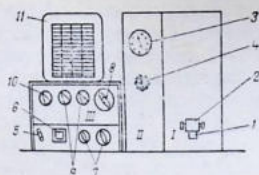


Рис. 6.4. Блок-схема газожидкостного хроматографа марки ХЛ-6:

I — термостат; II — газораспределительный блок; III — блок управления; IV — потенциометр; 1 — испаритель; 2 — холодильник; 3 — манометр; 4 — вентиль; 5 — тумблер; 6, 7 — регуляторы; 8 — ручка переключения рода работ; 9, 10 — ручки; 11 — шкала.

Рис. 6.5. Хроматограмма смеси спирт — кетон.

7. Включают диаграммную ленту прибора II. Прямая линия на диаграммной ленте означает, что прибор готов к работе.

Прежде чем приступить к анализу, проводят идентификацию спирта и кетона. Идентификация проводится с целью определения, к какому из веществ анализируемой смеси следует отнести пик на хроматограмме. Для этого поступают следующим образом. Вводят хроматографическим шприцем через испаритель I пробу спирта. На диаграммной ленте через некоторое время получают один пик хроматограммы спирта. Засекают время удерживания*. Аналогичную операцию проводят с кетоном. Сравнивают время удерживания спирта и кетона и устанавливают последовательность выхода продуктов на диаграммной ленте.

Анализ системы спирты — кетоны. Анализируемую пробу шприцем вводят в испаритель I. На диаграммной ленте получают два пика — хроматограмму смеси спирт — кетон (рис. 6.5). Замеряют площадь каждого пика, которую находят как произведение

$$S_i = h_i b_i$$

где h_i — высота пика; b_i — ширина пика на половине высоты.

Ширину пика измеряют специальной лупой с точностью до 0,1 мм, высоту пика измеряют линейкой.

Площадь пика связана с массой анализируемого вещества соотношением:

$$m_i = k h_i b_i$$

где m_i — масса вещества, г; k — коэффициент пропорциональности, зависящий от конструкции хроматографа.

* Время удерживания — время от ввода пробы в испаритель до появления на хроматограмме пика.

Тогда, число молей спирта и кетона в равновесной смеси будет

$$n_{\text{сп}} = \frac{m_{\text{сп}}}{M_{\text{сп}}} = k \frac{h_{\text{сп}} b_{\text{сп}}}{M_{\text{сп}}} \quad (6.24)$$

$$n_{\text{кет}} = \frac{m_{\text{кет}}}{M_{\text{кет}}} = k \frac{h_{\text{кет}} b_{\text{кет}}}{M_{\text{кет}}}$$

где $M_{\text{сп}}$, $M_{\text{кет}}$ — молекулярные массы спирта и кетона соответственно.

Для расчета берут среднее значение из результатов обсчета трех хроматограмм.

Расчет K° по объему выделившегося водорода. Пусть в реакции дегидрируется n моль спирта. Обозначим степень превращения спирта через α . Тогда число молей в равновесной смеси соответственно для спирта $n(1-\alpha)$, кетона и водорода $n\alpha$. Общее число молей в системе будет $n(1+\alpha)$. Состав равновесной газовой смеси (в молярных долях):

спирт	$(1-\alpha)/(1+\alpha)$
кетон	$\alpha/(1+\alpha)$
водород	$\alpha/(1+\alpha)$

Обозначим через $\bar{P} = p/p^\circ$ — относительное общее давление. Относительные парциальные давления в условиях равновесия запишутся:

$$\bar{p}_{\text{H}_2} = \bar{p}_{\text{кет}} = \frac{\alpha}{1+\alpha} \bar{P} \quad (6.25)$$

$$\bar{p}_{\text{сп}} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \bar{P} \quad (6.26)$$

Подставив (6.26) в (6.23), получим

$$K^\circ = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \bar{P} \quad (6.27)$$

Степень превращения рассчитывается из экспериментальных данных. Если в системе установилось состояние термодинамического равновесия, то за время τ число молей спирта, поданное в каталитическую колонку, будет

$$n_{\text{сп}} = n_0 \tau \quad (6.28)$$

где n_0 — скорость подачи спирта в реактор, моль/мин; τ — время подачи, мин.

Число молей водорода, выделившегося за это же время в результате реакции, запишется как

$$n_{\text{H}_2} = \frac{pV_{\text{H}_2}}{RT} \quad (6.29)$$

где V_{H_2} — объем водорода, выделившегося в газовую бюретку за время τ , см³; p — атмосферное давление; T — температура, при которой находится водород в газовой бюретке.

Таблица 6.2. Значения приведенной энергии Гиббса и стандартной теплоты образования для спирта, кетонов и альдегидов в состоянии идеального газа

Вещество	Название	Ф° (Т), Дж/(моль·К)					$\Delta_f H^\circ (298)$, кДж/моль
		360 °К	380 °К	400 °К	420 °К	440 °К	
C ₃ H ₈ O	n-Пропанол	325,46	326,99	328,52	330,03	331,58	-257,52
C ₃ H ₆ O	Пропионовый альдегид	305,34	306,70	308,06	309,44	310,44	-192,04
C ₃ H ₈ O	Изопропиловый спирт	310,77	312,35	313,93	315,51	317,09	-272,77
C ₃ H ₆ O	Ацетон	295,71	297,01	298,31	299,60	300,90	-217,71
C ₄ H ₁₀ O	n-Бутанол	363,99	365,92	367,85	369,85	371,72	-274,42
C ₄ H ₈ O	Масляный альдегид	345,76	347,52	349,28	351,06	352,80	-205,01
H ₂	Водород	130,83	131,27	131,71	132,17	132,59	0

Из уравнений (6.28) и (6.29) находим степень превращения α :

$$\alpha = \frac{n_{H_2}}{n_{сп}} = \frac{pV_{H_2}}{RTn_{о\tau}} \quad (6.30)$$

По уравнению (6.27), подставляя α из (6.30), рассчитываем константу равновесия K° по объему выделившегося водорода.

Расчет K° по анализу жидкой фазы. Из уравнения (6.25) можно показать, что степень диссоциации α может быть вычислена по уравнению:

$$\alpha = \frac{n_{кет}}{n_{кет} + n_{сп}} \quad (6.31)$$

С учетом уравнений газожидкостной хроматографии (6.24) выражение (6.31) запишется

$$\alpha = \frac{b_{кет}h_{кет}/M_{кет}}{(b_{кет}h_{кет}/M_{кет}) + (b_{сп}h_{сп}/M_{сп})} \quad (6.32)$$

Подставляя вычисленное из (6.32) значение α в (6.27), рассчитываем константу равновесия K° по анализу жидкой фазы.

Значения K° , вычисленные по объему выделившегося водорода и по анализу жидкой фазы, сопоставляют с теоретически рассчитанным по приведенной энергии Гиббса [см. уравнение (6.16)]. Необходимые для теоретического расчета термодинамические характеристики спиртов, кетонов и альдегидов представлены в табл. 6.2.

ГЛАВА 7

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

Изучение зависимости давления насыщенного пара от температуры позволяет рассчитать ряд важных термодинамических свойств вещества: молярную теплоту испарения, изменение энтропии в процессе испарения 1 моль вещества, эбулиоскопическую постоянную.

Аналитически зависимость давления насыщенного пара от температуры описывается уравнением Клапейрона — Клаузиуса:

$$d \ln \tilde{p} = \frac{\Delta_v H}{RT_v^2} dt \quad (7.1)$$

где T_v и $\Delta_v H$ — температура и молярная теплота испарения; $\tilde{p}$ — относительное давление насыщенного пара, равное отношению $\tilde{p} = p/p_0$ давления насыщенного пара p к стандартному давлению p_0 , измеренному в тех же единицах, что и p .

Поскольку левая часть уравнения (7.1) безразмерна, размерность $\Delta_v H$ определяется только выбором размерности универсальной газовой постоянной R .

В небольшом температурном интервале величина $\Delta_v H$ практически остается постоянной и мало отличается от величины $\Delta_v H^\circ$ при нормальной температуре кипения T_v° ($\tilde{p}=1$). Интегрируя уравнение (7.1) при предположении постоянства $\Delta_v H$ в пределах изменения относительного давления от $\tilde{p}$ до $\tilde{p}=1$ и, соответственно изменения температуры от T_v до T_v° получим:

$$\ln \tilde{p} = - \frac{\Delta_v H}{RT_v} + \frac{\Delta_v H^\circ}{RT_v^\circ} \quad (7.2)$$

Уравнение (7.2) отвечает линейной зависимости $\ln \tilde{p} - 1/T$. По углу наклона прямой можно определить молярную теплоту испарения:

$$\Delta_v H = -R \operatorname{tg} \alpha \quad (7.3)$$

где $\operatorname{tg} \alpha$ — тангенс угла наклона прямой с положительным направлением оси абсцисс.

Определив $\Delta_v H$ и учитывая, что $\Delta_v H \approx \Delta_v H^\circ$, можно рассчитать эбулиоскопическую постоянную E , знание которой необходимо для определения молекулярной массы растворенного ве-

щества при использовании эбулиоскопического метода:

$$E = \frac{R(T_V^\circ)^2 M}{\Delta_V H^\circ \cdot 1000} \quad (7.4)$$

где M — молярная масса растворителя.

Второе слагаемое уравнения (7.2) связано с изменением энтропии $\Delta_V S$ в процессе испарения 1 моль вещества при нормальной температуре испарения:

$$\Delta_V S = \frac{\Delta_V H^\circ}{T_V^\circ} \quad (7.5)$$

Для многих неассоциированных жидкостей $\Delta_V S \approx 88 \pm 4$ Дж (моль·К) (константа Трутона). Значительные положительные отклонения от указанного значения свидетельствуют о заметной ассоциации молекул.

ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

Экспериментальное определение давления насыщенного пара над раствором также позволяет определить ряд важных термодинамических характеристик: изменение энергии Гиббса (химического потенциала) при образовании 1 моль раствора, активности и коэффициенты активности растворителя (обозначим его индексом 1) и растворенного вещества (индекс 2) и др.

По термодинамическим свойствам растворы разделяются на идеальные и неидеальные. Реальные растворы в подавляющем большинстве случаев не подчиняются законам идеальных систем. Льюис предложил для реальных систем сохранить тот же вид термодинамических уравнений, что и для идеальных, заменяя в них одни переменные другими. При термодинамическом описании свойств реальных растворов вместо концентрации подставляется новая переменная — относительная термодинамическая активность (или просто активность) a . С учетом сказанного химический потенциал i -того компонента реального раствора запишется в виде

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$$

откуда

$$\ln a_i = \frac{\mu_i - \mu_i^\circ}{RT} = \frac{\Delta \mu_i}{RT} \quad (7.6)$$

где μ_i° — химический потенциал i -того компонента в стандартном состоянии.

Из (7.6) следует, что активность i -того компонента связана с изменением его химического потенциала, которое имеет место при переходе 1 моль i -того вещества из стандартного состояния в состояние компонента реального раствора. Выбор стандартного состояния зависит от типа раствора.

Определение активности растворителя

Стандартным состоянием, от которого отсчитывается химический потенциал растворителя, всегда служит чистый растворитель при тех же температуре и давлении, при которых находится раствор.

Обозначим относительное равновесное давление пара над чистым растворителем $\tilde{p}_1^\circ$, относительное парциальное давление паров растворителя над раствором при той же температуре $\tilde{p}_1$. Тогда можно записать:

$$\mu_1^\circ = \mu_1^\circ(V) + RT \ln \tilde{p}_1^\circ \quad (7.7)$$

и

$$\mu_1 = \mu_1^\circ(V) = RT \ln \tilde{p}_1$$

Из (7.6) и (7.7) следует, что

$$a_1 = \frac{\tilde{p}_1}{\tilde{p}_1^\circ} = \frac{p_1}{p_1^\circ} \quad (7.8)$$

Уравнение (7.8) лежит в основе определения активности растворителя. Если растворитель значительно более летуч по сравнению с растворенным веществом, расчет a_1 упрощается, поскольку в этом случае можно считать, что давление паров растворителя над раствором p_1 численно равно общему давлению пара над раствором, измеряемому на опыте.

Определение активности растворенного вещества в растворе неэлектролита

Если известна активность растворителя a_1 , то активность второго компонента a_2 может быть найдена интегрированием уравнения Гиббса — Дюгема:

$$d \ln a_2 = - \frac{x_1}{x_2} d \ln a_1 \quad (7.9)$$

где x_i — молярная доля i -того компонента раствора.

В растворе неэлектролита на стандартное состояние растворенного вещества так же, как и в случае растворителя, принимается состояние чистого вещества. При таком выборе сохраняется симметрия между двумя компонентами: $a_1^\circ = a_2^\circ = 1$, а это позволяет применить следующий способ нормировки. Интегрирование уравнения (7.9) выполняется от $x'_2 = 1$ до текущего значения x_2 . В случае $x'_2 = 1$ система представляет собой чистое растворенное вещество ($x'_1 = 0$), поэтому

$$a_2' = a_2^\circ = 1 \quad \text{и} \quad \ln a_2' = 0$$

тогда, как

$$a_1' = 0 \quad \text{и} \quad \ln a_1' \longrightarrow -\infty$$

Последнее обстоятельство затрудняет интегрирование уравнения (7.9). Его проводят несколько условно, определяя $\ln a'_1$ путем экстраполяции опытной зависимости $x_1/x_2 = \varphi(\ln a_1)$ к $x_1/x_2 \rightarrow 0$, что возможно как раз при $x_2 = x'_2 = 1$. Используемый способ нормировки позволяет записать:

$$\ln a_2 = - \int_{\ln a'_1}^{\ln a_1} \frac{x_1}{x_2} d \ln a_1 \quad (7.10)$$

Вычислив активности растворителя и растворенного вещества, отвечающие раствору определенной концентрации, можно найти коэффициенты активности компонентов раствора неэлектролита:

$$f_{x_i} = a_i/x_i \quad (7.11)$$

Коэффициент f_{x_i} называют рациональным.

Коэффициент активности характеризует работу или изменение химического потенциала при переходе компонента идеально-го раствора в реальный при постоянных температуре, давлении и концентрации:

$$\mu_i - \mu_{i,уд} = RT \ln f_{x_i} \quad (7.12)$$

Работу образования 1 моль раствора данной концентрации можно рассчитать по уравнению:

$$\Delta_{см}G = \Delta\mu = x_1RT \ln a_1 + x_2RT \ln a_2 \quad (7.13)$$

Определение активности электролита в растворе

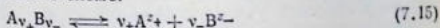
Метод определения активности электролита в растворе характеризуется следующими особенностями:

1. В растворе электролита концентрацию принято выражать в моляльности, отсюда более удобна следующая форма записи уравнения Гиббса — Дюгема:

$$\frac{1000}{M_1} d \ln a_1 + m d \ln a_2 = 0 \quad (7.14)$$

где m — моляльность электролита в растворе.

2. Для растворов электролитов используется несимметричная система стандартных состояний. Выбор в качестве стандартного состояния чистого электролита мало пригоден, так как при растворении электролит не сохраняет свое исходное состояние, а распадается на ионы по схеме:



где v_i — число молей ионов i -того сорта с зарядом z_i , образующихся при диссоциации 1 моль электролита.

Стандартным состоянием в этом случае служит некий гипотетический раствор единичной концентрации.

3. Величина a_1 не может выступать в качестве меры отклонения от идеальности, поскольку она определяется соотношением (7.8) и не зависит от того, рассматриваем ли мы электролит как одну составную часть раствора или считаем катионы и анионы самостоятельными частями. Бьеррум ввел осмотический коэффициент φ , величина которого связана с $\nu = \nu_+ + \nu_-$:

$$\varphi = - \frac{1000}{\nu M_1 m} \ln a_1 \quad (7.16)$$

откуда

$$\ln a_1 = - \frac{\nu M_1}{1000} m \varphi \quad (7.17)$$

Последние два сомножителя в (7.17) зависят от концентрации электролита, поэтому

$$d \ln a_1 = - \frac{\nu M_1}{1000} m d\varphi - \frac{\nu M_1}{1000} \varphi dm \quad (7.18)$$

Подстановка (7.18) в (7.14) дает:

$$- \nu m d\varphi - \nu \varphi dm + m d \ln a_2 = 0 \quad (7.19)$$

Если катионы и анионы считать отдельными составляющими частями раствора, то

$$m d \ln a_2 = m_+ d \ln a_+ + m_- d \ln a_-$$

Из (7.15) видно, что при полной диссоциации электролита $m_+ = \nu_+ m$ и $m_- = \nu_- m$, поэтому

$$d \ln a_2 = \nu_+ d \ln a_+ + \nu_- d \ln a_-$$

или

$$d \ln \frac{a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}}{a_2} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}}{a_2} = \text{const}$$

Последнее соотношение позволяет сформулировать требования, предъявляемые гипотетическому стандартному раствору. Стандартное состояние выбирается так, чтобы $\text{const} = 1$, т. е.

$$a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} = a_2 \quad (7.20)$$

Так как нет методов экспериментального определения значений a_+ и a_- в отдельности, ввели среднюю ионную активность $a_{\pm}$:

$$a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (7.21)$$

Из (7.20) и (7.21) следует, что

$$a_{\pm}^{\nu} = a_2 \quad (7.22)$$

Так же, как и для растворов неэлектролитов, активность a_2 связана с коэффициентом активности, но в отличие от f_x он обозна-

чается γ и называется моляльным или практич

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m$$

По аналогии с (7.23) средняя ионная активн
 $a_{\pm}$ связана со средним ионным коэффициентом
 и средней ионной моляльностью $m_{\pm}$:

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm}$$

где

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-})^{1/v} \quad \text{и} \quad m_{\pm} = (v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{1/v}$$

Прологарифмируем выражение для средней ионн

$$v \ln m_{\pm} = v_+ \ln v_+ + v_- \ln v_- + v \ln m$$

Поскольку для данного раствора электрол
 $v_- = \text{const}$, можно записать:

$$v d \ln m_{\pm} = v d \ln m$$

Используя (7.22), (7.24) и (7.25), нетрудно пока

$$m d \ln a_{\pm} = m v d \ln \gamma_{\pm} + m v d \ln m$$

Подставим (7.26) в (7.19):

$$-v m d \varphi - v q d m + m v d \ln \gamma_{\pm} + m v d \ln m =$$

Поделив все члены уравнения на m и учиты
 $= dm/m$, будем иметь:

$$d \ln \gamma_{\pm} = d \varphi + \frac{d m}{m} (\varphi - 1)$$

Интегрирование (7.27) следует проводить от m
 шей раствор данной концентрации, до $m=0$. Та
 делов упрощает интегрирование, поскольку в
 бавленных растворах $\gamma_{\pm} = 1$ и $\varphi = 1$.

Отсюда

$$\ln \gamma_{\pm} = \varphi - 1 + \int_0^m \frac{\varphi - 1}{m} d m$$

Используя уравнение (7.28), можно по экспери
 го пара от моляльн
 мотический коэффи
 активности, средн
 лита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 1. Определение давления насыщенного пара легколетучей жидкости

Цель работы. Изучение зависимости давления насыщенного пара от температуры. Определение молярной теплоты испарения, изменения энтропии в процессе испарения 1 моль вещества при нормальной температуре кипения, эбулиоскопической постоянной жидкости.

Описание установки и порядок выполнения работы. Схема установки показана на рис. 7.1. Рабочая ячейка 1 состоит из двух частей, соединяющихся посредством шлифа. Верхняя ее часть жестко закреплена на штативе. Она соединена с термометром 2, обратным холодильником 3, электронагревателем 4, ртутным манометром 5, сушильной колонкой 6 и буферной емкостью 7 (бутылка вместимостью 10—15 л). Нижняя часть ячейки съемная; ее фиксация осуществляется с помощью подвижного столика 8, закрепленного на штативе. Разряжение в системе создается с помощью насоса Комовского (на рисунке он не показан).

Перед началом работы необходимо убедиться, что в обратный холодильник подана вода и краны 9 и 10 находятся в положении а. В съемную часть ячейки наливают 25—30 мл исследуемой жидкости и помещают в нее капилляры, обеспечивающие равномерность кипения. Отводят подвижный столик 8 в

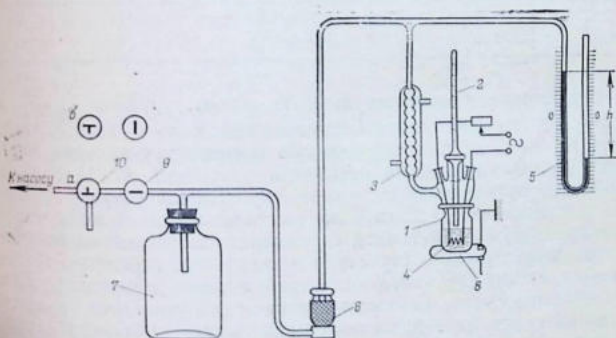


Рис. 7.1. Схема установки для определения давления насыщенного пара легколетучих жидкостей:

1 — рабочая ячейка; 2 — термометр; 3 — обратный холодильник; 4 — электронагреватель; 5 — ртутный манометр; 6 — сушильная колонка; 7 — буферная емкость; 8 — подвижный столик; 9 — двухходовой кран; 10 — трехходовой кран.

сторону, соединяют обе части ячейки и возвращают в исходное положение. При помощи насоса К создают максимальное разряжение, заданное препод- и затем кран 10 переводят в положение б. Пр- ность системы (показание манометра h не дол- после этого включают нагреватель. Дождавши- кипения жидкости, отмечают температуру кипе- манометра. После первого определения темпе- давление в системе увеличивают на 40—50 мм р- ревода крана 9 на короткий промежуток врем- ние а, при котором в систему входит воздух. Оп- температуру кипения при новом давлении. Необходи- 8—10 таких измерений. Учитывая, что в установк- открытый U-образный ртутный манометр, давлени- го пара определяют по соотношению:

$$p = p_{\text{бар}} - h$$

где $p_{\text{бар}}$ — барометрическое давление, мм рт. ст.; h — показан- мм рт. ст.

Все результаты сводят в таблицу.

Исследуемое вещество

Барометрическое давление $p_{\text{бар}}$, мм рт. ст.

№№	Показания термометра		Показания манометра h , мм рт. ст.	Давление насыщенно-го пара P , мм рт. ст.	Относительное давление насы-щенного пара, p	$\frac{1}{T}$
	°C	K				

На основании опытных данных строят графики $\tilde{p} - 1/T$. Экстраполяцией зависимостей к $\tilde{p}=1$ или $1/p=1$ соответственно, находят нормальную температуру кипения T_v . Вычисляют на основании уравнений (7.3), (7.4) молярную теплоту испарения, эбулиоскопическую посп- изменение энтропии в процессе испарения 1 моль ве- при нормальной температуре кипения. Последняя вели- позволяет судить о структуре исследуемой жидкости. По- значения сравнивают с табличными данными*. Д- о измерения давления насыщенного пара можно вз- й спирт, ацетон, хлороформ, четыреххлористый углеро- ат и другие легкокипящие жидкости.

вом приближении можно допустить, что $\Delta_v H = \Delta_v H^\circ (298)$ и (98).

Работа 2. Определение активностей растворителя и растворенного вещества в растворе неэлектролита

Цель работы. Изучение зависимости давления насыщенного пара от концентрации раствора неэлектролита при заданной температуре. Определение активностей, коэффициентов активности и изменения химического потенциала при переходе идеального раствора в реальный для растворителя и растворенного вещества. Расчет работы образования 1 моль раствора данной концентрации.

Описание установки и порядок выполнения работы. Принципиально схема установки не отличается от показанной на рис. 7.1. Некоторые изменения состоят в том, что отключающую емкость 7, открытый манометр 5 заменяют закрепленной U-образным ртутным манометром. При этом давление насыщенного пара растворителя над раствором непосредственно по показанию манометра, т. е.

$$p_1 = h$$

Постоянства температуры достигают использованием внешнего водяного термостата. Уровень воды в термостате должен совпадать с уровнем жидкости в съемной части рабочей ячейки. Верхнюю часть ячейки, укрепленную на штативе, заменяют свободную от внутреннего нагревателя 4.

В термостате устанавливают заданную преподавателем температуру и начинают работу с определения давления насыщенного пара над чистым растворителем, p° . Рабочую ячейку (заполнение ячейки растворителем и подсоединение съемной части) осуществляют так же, как в работе 1) помещают в термостат и выдерживают 5—10 мин, чтобы жидкость в ячейке приняла температуру термостата. Контроль ведут по термометру 2. В обратный холодильник 3 подают воду, краны 9 и 10 ставят в положение а. С помощью насоса Комовского создают разрежение, при котором жидкость в сосуде 1 интенсивно кипит (при откачивании температура жидкости в ячейке обычно становится несколько ниже температуры термостата). Кран 9, затем кран 10 переводят в положение б. Если система герметична, жидкость в ячейке продолжает кипеть. Ее температура постепенно выравнивается с температурой термостата. Через 5 мин после поворота крана 9 отмечают показание термометра 2 и отсчитывают давление по манометру 5.

По окончании опыта осторожным поворотом крана 9 в положение а впускают воздух в систему, пока закрытое колено манометра не заполнится ртутью. Затем отводят подвижный столик 8 в сторону и снимают нижнюю часть рабочей ячейки 1. Растворитель выливают, заполняют ячейку раствором наименьшей концентрации и повторяют опыт. Концентрацию раствора постепенно повышают, выполняя таким образом 5—6 измерений давления насыщенного пара растворителя в зависимости от концентрации раствора. По уравнению (7.8) рассчитывают ак-

тивность растворителя a_1 в исследованных растворах. Экспериментальные и расчетные данные сводят в таблицу.

Исследуемый раствор

Температура, °C

Давление насыщенного пара над чистым растворителем P_1 , мм рт. ст.

№№	Концентрация раствора			Давление насыщенного пара, P_1 , мм рт. ст.	Активность растворителя a_1	$\ln a_1$
	x_1	x_2	x_1/x_2			

Для второго компонента — растворенного вещества — расчет активности проводят для одной концентрации раствора, указанной преподавателем. Активность a_2 определяют по уравнению (7.10). Для этого по табличным данным строят график зависимости $x_1/x_2 - \ln a_1$ (рис. 7.2). Экстраполяция опытной кривой к $x_1/x_2 \rightarrow 0$ позволяет найти нижний предел интегрирования. Задавшись составом раствора, т. е. величиной x_1/x_2 , по опытной кривой определяют верхний предел и выполняют интегрирование графическим методом: рассчитывают площадь под кривой (на рисунке заштрихована). Расчет коэффициентов активностей и изменений химических потенциалов компонентов раствора проводят по уравнениям (7.11) и (7.12). Работу образования 1 моль раствора рассчитывают по уравнению (7.13).

Следует отметить, что необходимость экстраполяции опытных данных вносит известную погрешность в расчет. Несмотря на это, метод находит практическое применение и позволяет получать активности и коэффициенты активностей компонентов

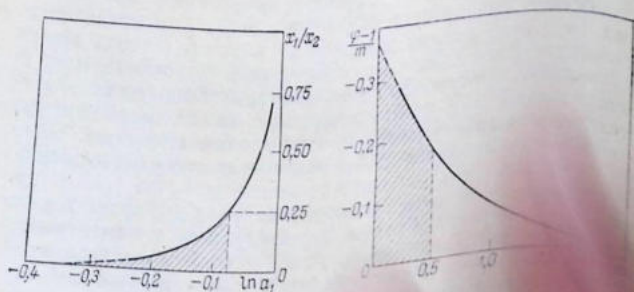


Рис. 7.2. Графическое вычисление активности второго компонента неэлектролита.

Рис. 7.3. Графическое вычисление среднего ионного коэффициента электролита.

повысить точность экстраполяции, необходимо провести измерения давления насыщенного пара над растворами с низкой концентрацией электролита.

Определив $\gamma_{\pm}$, рассчитывают по соотношениям (7.22) и (7.24) рассчитывают среднюю ионную активность $a_{\pm}$ и моляльную активность a_2 электролита. Полученные в работе значения $\gamma_{\pm}$ и ϕ сравнивают с табличными данными (см. Справочник Р. табл. 71, 72).

Для выполнения работы можно использовать водные растворы NaCl , KCl , NaNO_3 и др., моляльность которых меняется в пределах 0,2—2.

ГЛАВА 8

ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Физико-химические системы подразделяются на гомогенные и гетерогенные.

Гомогенной называется система, внутри которой нет поверхностей раздела, отделяющих различающиеся либо по физическому строению, либо по химическим свойствам части системы. Примерами таких систем могут служить: смесь газов, ненасыщенный раствор соли в воде, кристаллы чистого вещества.

Гетерогенной называется система, состоящая из различных по своим физическим или химическим свойствам частей, отделенных друг от друга поверхностями раздела. Примерами гетерогенных систем могут служить: смесь кристаллических веществ, смесь нескольких жидкостей, ограниченно растворимых друг в друге, насыщенный раствор соли в воде с избытком твердой соли. Любая гетерогенная система состоит из нескольких фаз.

Фазой называется гомогенная часть системы, ограниченная поверхностью раздела и характеризующаяся одинаковыми химическими и физическими свойствами во всех своих точках.

По числу фаз (Φ) различают системы однофазные, двухфазные, трехфазные и т. д. Каждая система состоит из одного или нескольких веществ. Индивидуальные химические вещества, которые могут быть выделены из системы простыми препаративными методами (кристаллизация, осаждение, испарение и др.) и существовать вне ее самостоятельно, называются составляющими веществами системы. Например, в водном растворе хлорида натрия составляющими веществами являются NaCl и H_2O , а ионы Na^+ и Cl^- ими не являются.

Составляющие вещества, с помощью наименьшего числа которых можно однозначно выразить состав каждой фазы при любых условиях существования системы, называются компонентами.

Если в системе между составляющими веществами нет химического взаимодействия, то число компонентов равно числу составляющих веществ. При наличии химического взаимодействия число компонентов находится как разность между числом составляющих веществ и числом уравнений, связывающих равновесные концентрации этих веществ. В зависимости от способа образования равновесной системы и условий ее существования при одном и том же числе составляющих веществ число компонентов может быть разным.

Например, равновесная газообразная система, содержащая азот, водород и аммиак, может быть получена двумя путями:



В первом случае, если азот и водород взяты в исходной системе в произвольном соотношении, равновесные концентрации или пропорциональные им относительные парциальные давления всех трех составляющих веществ связаны между собою только одним уравнением:

$$K^\circ = \frac{\tilde{p}_{\text{NH}_3}^2}{\tilde{p}_{\text{N}_2} \tilde{p}_{\text{H}_2}^3} \quad (8.3)$$

где $\tilde{p}_i = p_i/p^\circ$ — парциальное давление i -того компонента; p° — стандартное давление, равное $1,01325 \cdot 10^5$ Па.

В этом случае число компонентов в системе равно двум.

Во втором случае равновесные концентрации или относительные парциальные давления трех составляющих веществ связаны между собой двумя уравнениями:

$$K^\circ = \frac{\tilde{p}_{\text{N}_2} \tilde{p}_{\text{H}_2}^3}{\tilde{p}_{\text{NH}_3}^2} \quad (8.4)$$

$$\tilde{p}_{\text{N}_2} = \frac{1}{3} \tilde{p}_{\text{H}_2} \quad (8.5)$$

В этом случае число компонентов в системе равно единице.

При подсчете числа компонентов в системе учитываются уравнения, связывающие равновесные концентрации или пропорциональные им относительные парциальные давления, но не числа молей составляющих веществ. Это особенно следует иметь в виду в случае гетерогенных систем.

Например, в системе, состоящей из $\text{CaCO}_3(\text{тв})$, $\text{CaO}(\text{тв})$ и $\text{CO}_2(\text{газ})$, при равновесии, описываемом уравнением:



РАВНОВЕСИЯ ПАР — ЖИДКИЙ РАСТВОР В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ С НЕОГРАНИЧЕННОЙ ВЗАИМНОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ ЖИДКОСТЕЙ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

ИДЕАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ

Пусть раствор образуется из чистых компонентов А и В. Средняя потенциальная энергия взаимодействия между однородными молекулами чистых компонентов, соответственно, U_{A-A} и U_{B-B} . При образовании раствора средняя потенциальная энергия взаимодействия между разнородными молекулами U_{A-B} . Изменение потенциальной энергии при образовании раствора из чистых компонентов А и В равно

$$\Delta U = U_{A-B} - \frac{U_{A-A} + U_{B-B}}{2} \quad (8.14)$$

Если $\Delta U = 0$, то образующийся раствор будет идеальным. Образование идеальных растворов происходит без изменения объема ($\Delta V = 0$) и энтальпии системы ($\Delta H = 0$). Идеальные растворы образуются в том случае, когда исходные компоненты близки по своим свойствам. К идеальным растворам можно отнести смеси оптических изомеров, смеси изотопов, смеси гомологов.

Во всем интервале концентраций растворитель А и растворенное вещество В идеального жидкого раствора подчиняются закону Рауля:

$$p_A = p_A^\circ x_A^{\text{ж}} \quad (8.15)$$

$$p_B = p_B^\circ x_B^{\text{ж}}$$

где p_A и p_B — парциальные давления паров компонента А и В над раствором; p_A° и p_B° — давления паров над чистыми компонентами; $x_A^{\text{ж}}$ и $x_B^{\text{ж}}$ — молярные доли этих компонентов в растворе.

При невысоких давлениях пар можно считать смесью идеальных газов. Тогда, согласно закону Дальтона, общее давление пара над идеальным раствором будет равно сумме парциальных давлений пара компонентов:

$$p_{\text{общ}} = p_A + p_B = p_A^\circ + (p_B^\circ - p_A^\circ) x_A^{\text{ж}} \quad (8.16)$$

Зависимость общего и парциальных давлений пара от состава идеального раствора показана на рис. 8.1.

Если раствор образован из двух летучих жидкостей, то пар, находящийся в равновесии с жидким раствором, будет содержать оба компонента. В большинстве случаев состав пара отличается от состава жидкого раствора, из которого он получен. Если пар подчиняется законам идеальных газов и находится в

равновесии с идеальным раствором, то его состав можно найти, зная состав жидкого раствора:

$$\frac{x_A^n}{x_B^n} = \frac{p_A^n}{p_B^n} \cdot \frac{x_A^m}{x_B^m} \quad (8.17)$$

НЕИДЕАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ

На практике чаще приходится встречаться с неидеальными растворами, которые не подчиняются закону Рауля. Отклонения от идеальности обусловлены как физическими, так и химическими причинами (дипольные взаимодействия, поляризация, образование водородных связей, ассоциация, диссоциация, сольватация и др.). Существуют неидеальные растворы с положительным и отрицательным отклонениями от закона Рауля, в которых взаимодействия между однородными и разнородными молекулами различны. В растворах с положительным отклонением от идеальности $\Delta U > 0$. Образование таких растворов сопровождается поглощением теплоты и увеличением объема. В растворах с отрицательным отклонением от идеальности $\Delta U < 0$. Образование таких растворов сопровождается выделением теплоты и уменьшением объема. Зависимости общего и парциальных давлений пара от состава неидеального раствора показаны на рис. 8.2 и 8.3.

Для неидеального раствора состав пара находится не по уравнению (8.17), а экспериментальным путем.

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ p — состав, T — состав

Для изучения равновесия пар — жидкий раствор применяются два типа диаграмм состояния: 1) диаграммы давление пара — состав ($T = \text{const}$) и 2) диаграммы температура кипения — состав ($p = \text{const}$).

На практике чаще пользуются диаграммами состояния T — состав, называемыми диаграммами кипения, которые для различных систем схематически показаны на рис. 8.4.

На этих диаграммах фигуративные точки T_A и T_B изображают температуры кипения чистых компонентов при данном внешнем давлении p . Каждая из диаграмм кипения имеет две кривые, разделяющие диаграмму на три области: область пара ($C_{\text{усл}} = 2 - 1 + 1 = 2$), область жидкости ($C_{\text{усл}} = 2 - 1 + 1 = 2$), область равновесия

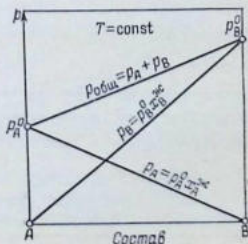


Рис. 8.1. Изотерма зависимости общего и парциальных давлений пара от состава идеального раствора.

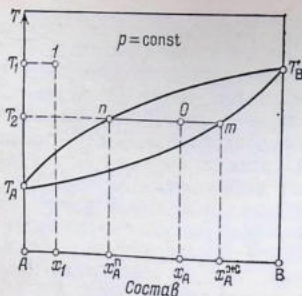


Рис. 8.5. Диаграмма кипения системы без азеотропной смеси.

С помощью диаграмм состояния можно определить не только составы равновесных фаз, но и количественное соотношение между ними. Для этой цели применяется правило рычага.

Пусть состав двухкомпонентной системы выражен в массовых или молярных долях (x_A), а масса (m), соответственно, в кг или молях. Масса системы, состоящей из жидкого раствора и равновесного с ним пара (фигуративная точка O на рис. 8.5),

$$m = m^ж + m^п \quad (8.18)$$

Тогда из уравнения

$$m x_A = m^ж x_A^ж + m^п x_A^п \quad (8.19)$$

выражающего распределение вещества A между жидкой и парообразной фазами, следует:

$$\frac{m^ж}{m^п} = \frac{x_A^п - x_A}{x_A - x_A^ж} = \frac{\overline{nO}}{\overline{mO}} \quad (8.20)$$

Таким образом, согласно правилу рычага, массы равновесных фаз обратно пропорциональны отрезкам, на которые делит ноду фигуративная точка гетерогенной системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

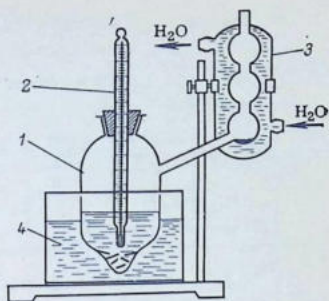
Работа 1. Исследование равновесия пар — жидкий раствор в бинарных системах с неограниченной взаимной растворимостью жидкостей

Цель работы. Измерение температур кипения смесей различного состава бинарной системы при заданном давлении, определение равновесных концентраций пара и жидкости для каждой смеси и построение диаграмм температура — состав и состав пара — состав жидкости.

Аппаратура и порядок выполнения работы. В несколько сухих колб с притертыми пробками вместимостью 20 мл наливают различные по составу смеси двух жидкостей общим объемом 10 мл и в две колбы — такие же количества чистых жидкостей A и B . Для работы пригодны такие системы, в которых оба

Рис. 8.6. Прибор для определения температур кипения жидких смесей:

1 — сосуд; 2 — термометр; 3 — холодильник; 4 — водяная баня.



компонента значительно отличаются по температуре кипения (при наличии азеотропных смесей это не столь существенно) и по показателю преломления, например, бензол — ацетон, бензол — хлороформ, дихлорэтан — толуол, четыреххлористый углерод — ацетон, ацетон — хлороформ, пропиловый спирт — четыреххлористый углерод и др.

Для каждой исходной смеси сначала определяют показатель преломления с помощью рефрактометра*, а затем температуру кипения. Измерения показателей преломления проводят по возможности быстро, удалив предварительно с призмы рефрактометра фильтровальной бумагой предыдущую пробу.

Прибор для определения температуры кипения (рис. 8.6) состоит из сосуда 1, термометра 2, холодильника 3 и водяной (или песочной) бани 4.

Укрепив сосуд для кипячения при помощи лапки на штативе, наливают в него смесь данного состава. Во избежание перегрева жидкости и для достижения равномерности ее кипения в сосуд помещают стеклянные капилляры. В горлышко сосуда вставляют пробку с термометром так, чтобы шарик термометра был погружен в жидкость, в холодильник пускают воду и сосуд начинают медленно нагревать. После того как температура кипящей жидкости перестанет заметно изменяться, снимают показание термометра, из нижнего шарика холодильника отбирают пробу конденсата и определяют его показатель преломления. Для отбора пробы пользуются пипеткой, на которую сверху надета резиновая трубка, закрытая пробкой. После первого замера отбирают новую пробу конденсата и более точно определяют его показатель преломления. Температуры кипения смеси до и после отбора пробы не должны отличаться более чем на один градус. После этого нагрев прекращают, сосуд охлаждают и выливают из него смесь. Такой же опыт проводят со всеми смесями и с чистыми компонентами (при работе с чистыми компонентами термометр следует помещать в паровую фазу). Показатели преломления исходных смесей и конденсатов измеряют при одинаковой температуре, что требует термостатирования рефрактометра.

* Устройство рефрактометра и методика работы на нем описаны в гл. 3.

Полученные экспериментальные данные заносят в таблицу:

Состав исходной смеси		Температура кипения, °C			Показатель преломления		Состав пара [A], % (масс. или мол.)
[A] % (об.)	[A], % (масс. или мол.)	до отбора пробы	после отбора пробы	средняя	исходной смеси	сконденсированного пара	

На листе миллиметровой бумаги размером не менее 15 см × 15 см строят график зависимости показателя преломления исходной жидкой смеси от ее состава (состав выражен в массовых или молярных % A) и по показателю преломления конденсата из графика определяют состав пара. Затем строят диаграммы температуры кипения — состав и состав пара — состав жидкости, на которых указывают давление, при котором проводился опыт. Полученную диаграмму кипения анализируют, пользуясь правилом фаз Гиббса.

РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ — ЖИДКОСТЬ В СИСТЕМАХ С ОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ ЖИДКОСТЕЙ

ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

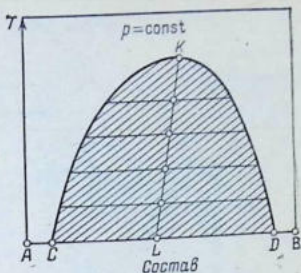
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Ограниченная взаимная растворимость двух жидкостей наблюдается в системах со значительным отклонением от идеальности. Растворимость таких жидкостей зависит от температуры. В одних системах взаимная растворимость жидкостей с ростом температуры увеличивается (системы с верхней критической температурой растворения), а в других падает (системы с нижней критической температурой растворения).

Под критической температурой растворения понимают ту температуру, при которой составы двух равновесных жидких фаз одинаковы. Для изображения зависимости взаимной растворимости жидкостей от температуры при постоянном давлении строятся диаграммы состояния в координатах температура — состав (диаграмма растворимости). Вид такой диаграммы для системы с верхней критической температурой растворения (точка K) показан на рис. 8.7.

На этой диаграмме кривая CKD, называемая кривой расслоения, делит диаграмму на две области: гомогенную, лежащую над кривой расслоения, и гетерогенную, находящуюся под

Рис. 8.7. Диаграмма растворимости для ограниченно смешивающихся жидкостей с верхней критической температурой растворения.



кривой расслоения (заштрихованная область). Фигуративные точки внутри гомогенной области изображают состояние однофазной бивариантной системы ($C_{усл}=2-1+1=2$). Фигуративные точки, лежащие внутри гетерогенной области, изображают состояние двухфазной моновариантной системы ($C_{усл}=2-2+1=1$). Составы равновесных фаз находятся по правилу соединительной прямой, а их количественные соотношения — по правилу рычага. Система, изображенная на диаграмме точкой K , является инвариантной ($C_{усл}=2-2+1-1=0$). Положение критической точки K на диаграмме определяется по правилу Алексева: середины нод, расположенных между точками, изображающими составы равновесных фаз при разных температурах, лежат на одной прямой, идущей от критической точки (прямая KL на рис. 8.7).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 2. Исследование равновесия жидкость — жидкость в двухкомпонентной системе с ограниченной растворимостью жидкостей

Цель работы. Определение температур расслоения жидких смесей различного состава бинарной системы с ограниченной взаимной растворимостью жидкостей и построение диаграммы температура — состав.

Порядок выполнения работы. Для изучения взаимной растворимости двух жидкостей применяют прибор, состоящий из толстостенного стеклянного стакана, заполненного дистиллированной водой, с электрообогревом и змеевиком для охлаждения. В крышку прибора вставлен термометр, вмонтированы мешалка для перемешивания воды и кассета с набором запаянных ампул, содержащих смеси различного состава (рис. 8.8).

Для работы могут быть взяты системы: фенол — вода, тринитрокатехин — вода, n -нитрокатехин — вода, анилин — вода и др.

Перемешивание содержимого ампул осуществляют с помощью рычага, при нажатии на который кассета с набором ампул совершает поступательное движение. Для улучшения перемешивания в ампулы помещают стеклянные бусы. Для проведе-

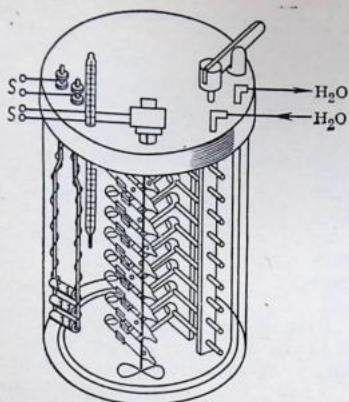


Рис. 8.8. Прибор для изучения взаимной растворимости двух жидкостей.

ния опыта включают мешалку, электрообогрев и непрерывно перемешивают содержимое ампул. Подъем температуры не должен превышать 5—6 градусов за 10 мин. Это необходимо для того, чтобы температура смесей в ампулах соответствовала температуре воды. Скорость изменения температуры регулируют включением электрона-

гревателя. В процессе нагрева и перемешивания отмечают температуры, при которых в каждой ампуле мутная смесь становится прозрачной, т. е. система становится гомогенной. После этого при постоянном перемешивании воду в стакане медленно охлаждают, пуская в змеевик холодную воду, и отмечают температуры, при которых смеси в пробирках вновь становятся мутными. Расхождения в температурах исчезновения и появления муты не должны превышать 0,5—1,0 градусов. Средняя из этих температур берется как температура, при которой две исходные жидкости растворяются друг в друге в той пропорции, в которой они содержатся в каждой пробирке. Полученные результаты опыта заносят в таблицу.

№ пробирки	Состав смеси, % (масс.)		Температура, °C		
	жидкость А	жидкость В	исчезновения муты	появления муты	средняя

По данным таблицы на миллиметровой бумаге строят диаграмму растворимости в координатах температура (средняя) — состав в масштабе с делениями не меньше, чем 1 см — 10% и 1 см — 5 градусов, и проводят анализ диаграммы, используя правило фаз Гиббса.

ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Диаграммы взаимной растворимости жидкостей в трехкомпонентных системах довольно разнообразны. Особенно часто встречаются системы, в которых две жидкости обладают ограниченной взаимной растворимостью, а третья жидкость неограниченно смешивается с каждой из первых двух. Для таких систем с одной областью расслоения диаграмма растворимости при постоянстве давления и температуры имеет вид, изображенный на рис. 8.9.

Кривая расслоения DKE , называемая бинодальной кривой, делит диаграмму на две области. Область, лежащая под бинодальной кривой, отвечает области расслоения. Любая фигуративная точка, находящаяся в области расслоения, изображает состав системы, состоящей из двух равновесных жидких фаз, каждая из которых содержит три компонента ($C_{\text{усл}} = 3 - 2 = 1$). Например, система, изображенная на диаграмме точкой M , распадается на два жидких раствора, составы которых изображены точками O и P , лежащими на бинодальной кривой. В общем случае растворимость компонента C в двух жидких слоях неодинакова, поэтому нода OP , соединяющая фигуративные точки сопряженных растворов (растворов, находящихся в равновесии), не параллельна стороне треугольника AB . Точка K изображает систему, в которой составы обеих жидких фаз одинаковы ($C_{\text{усл}} = 3 - 2 - 1 = 0$). Эта точка называется критической точкой растворения. Составы равновесных фаз и положение критической точки можно найти, пользуясь правилом Тарасенкова, согласно которому продолжения нод, соединяющих фигуратив-

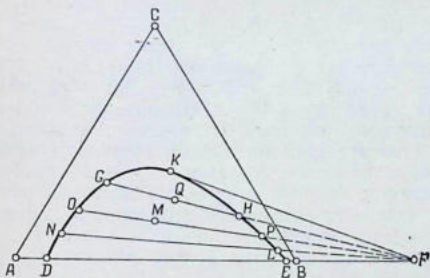


Рис. 8.9. Диаграмма растворимости трех жидкостей с одной областью расслоения.

ные точки равновесных фаз (OP , NL , GH), пересекаются в одной точке F , лежащей на продолжении той стороны равностороннего треугольника, которая одновременно является нодой сопряженных растворов из двух ограниченно растворимых жидкостей. Следует отметить, что правило Тарасенкова является приближенным и не во всех случаях соблюдается. Область диаграммы, лежащая над кривой DKE , отвечает гомогенной системе. Любая фигуративная точка, лежащая в этой области, изображает однофазную трехкомпонентную систему ($C_{\text{усл}} = 3 - 1 = 2$). Для трехкомпонентных систем известны диаграммы растворимости с двумя и тремя областями расслоения, описания которых можно найти в руководствах по физико-химическому анализу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 3. Исследование равновесия жидкость — жидкость в трехкомпонентной системе с одной областью расслоения

Цель работы. Определение взаимной растворимости трех жидкостей, составов сопряженных растворов и положения критической точки.

Методика определения растворимости. Взаимную растворимость трех жидкостей определяют путем добавления к бинарным смесям различного состава с неограниченной растворимостью двух компонентов третьего компонента до помутнения раствора. Появление мутн. указывает на образование второй жидкой фазы. Проводят две серии опытов: добавляют к смеси из A и C компонент B и к смеси из B и C компонент A (см. рис. 8.9). В качестве исходных компонентов можно взять следующие вещества: A — бензол, толуол, ксилолы, хлороформ, четыреххлористый углерод; B — вода; C — этиловый спирт, ацетон, уксусная кислота. В каждой серии опытов исходные бинарные смеси готовят в следующих объемных соотношениях: 1 : 9, 2 : 8, 3 : 7, 4 : 6, 5 : 5, 6 : 4, 7 : 3, 8 : 2, 9 : 1. Общий объем каждой бинарной смеси равен 10 мл. Необходимые объемы каждой исходной жидкости отбирают из бюреток вместимостью 50 мл с шлифованными кранами. Объем третьего компонента также отмеряют с помощью бюретки. Объемы пересчитывают в массовые единицы ($m_i = V_i \cdot \rho_i$, ρ_i — плотность соответствующего компонента, взятая из справочной литературы), определяют общую массу смеси в момент расслоения и массовые доли компонентов A , B и C в каждой равновесной смеси.

Результаты опытов заносят в таблицу:

$T = \dots$ К, $p = \dots$ мм рт. ст.

Первая серия опытов

А		С		В		А+В+С, г	Массовая доля		
мл	г	мл	г	мл	г		А	В	С

Вторая серия опытов

В		С		А		А+В+С, г	Массовая доля		
мл	г	мл	г	мл	г		А	В	С

По экспериментальным данным строят треугольную диаграмму взаимной растворимости трех жидкостей.

Методика определения составов сопряженных растворов. Готовят по 50—100 мл гетерогенной смеси двух составов и определяют их массу. Составы смесей выбирают такими, чтобы они отвечали фигуративным точкам диаграммы, лежащим в средней части гетерогенной области (например, точки *М* и *Q* на рис. 8.9). Каждую смесь тщательно перемешивают в течение 15 мин. и разделяют на два слоя с помощью делительной воронки. Массу каждого слоя определяют взвешиванием на технических весах после спуска их в предварительно взвешенные сухие колбы с пробками.

Для определения составов сопряженных растворов линейку с делениями помещают на диаграмму растворимости трех жидкостей так, чтобы она проходила через фигуративную точку, отвечающую составу исходной смеси (например, через точку *М* на рис. 8.9). Затем линейку вращают вокруг этой точки до тех пор, пока не подберутся соотношения отрезков (*ОМ* и *МР*), отвечающие массовым соотношениям каждого из слоев, так же по правилу рычага

$$\frac{m^{\text{ж}}(\text{точка } O)}{m^{\text{ж}}(\text{точка } P)} = \frac{\overline{MP}}{\overline{OM}}$$

Фигуративные точки *О* и *Р* на кривой расслоения характеризуют составы сопряженных растворов в гетерогенной системе, состав которой на диаграмме растворимости изображен точкой *М*. Аналогичным путем определяют составы сопряженных раство-

ров (точки G и H) и для системы, состав которой изображен на диаграмме фигуративной точкой Q .

Для определения координаты критической точки K ноды OP GH продолжают до пересечения с продолжением линии AB (точка F на рис. 8.9) и из точки F проводят касательную к кривой, ограничивающей гетерогенную область.

РАВНОВЕСИЯ КРИСТАЛЛЫ — ЖИДКИЙ РАСТВОР В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для изучения равновесия кристаллы — жидкий раствор широко применяются диаграммы плавкости, выражающие зависимость температур плавления смесей от их состава. Частным случаем диаграмм плавкости являются диаграммы растворимости, изображающие растворимости твердых веществ в жидкостях в зависимости от температуры. Вид диаграмм плавкости определяется взаимной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях.

СИСТЕМЫ С НЕОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ КОМПОНЕНТОВ В ЖИДКОМ И ВЗАИМНОЙ НЕРАСТВОРИМОСТЬЮ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИЯХ (НЕИЗОМОРФНЫЕ СМЕСИ)

Системы без образования химических соединений

Простейший вид диаграмм плавкости характерен для систем, в которых при охлаждении расплава любого состава кристаллизуются чистые компоненты (рис. 8.10). На этой диаграмме фигуративные точки T_A и T_B изображают температуры плавления (кристаллизации) чистых компонентов A и B . Если к компоненту A добавлять компонент B , то температуры начала кристаллизации компонента A из расплава будут ниже T_A (кривая T_AE). Аналогично прибавление компонента A к компоненту B приводит к понижению температуры начала кристаллизации из расплава компонента B (кривая T_BE). Линии T_AE и T_BE называются линиями ликвидуса.

В отличие от чистых компонентов большинство бинарных смесей кристаллизуется (плавится) не при постоянной температуре, а в определенном интервале температур, который определяется составом системы. Наинизшая температура, при которой заканчивается кристаллизация расплава любого состава (или начинается плавление системы), называется эвтектической температурой. Линия CD , отвечающая эвтектической температуре, ниже которой не может существовать жидкая фаза, называется линией солидуса. Точка пересечения линий лик-

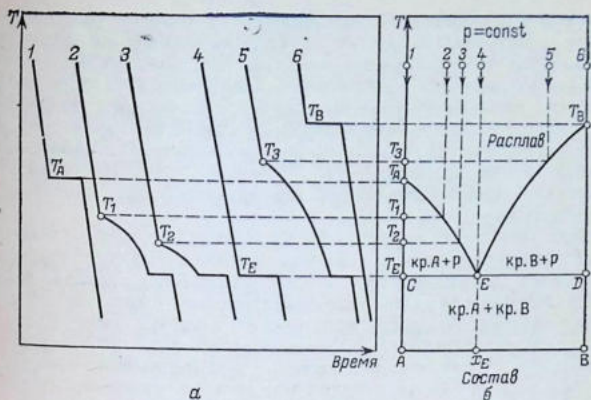


Рис. 8.10. Кривые охлаждения (а) и диаграмма плавкости (б) неизоморфной смеси без образования химических соединений.

видуса с линией солидуса (точка E) называется эвтектической точкой, а расплав, состав которого изображен точкой x_E , называется эвтектическим расплавом. Смесь кристаллов компонентов А и В, выпавшая из этого расплава при эвтектической температуре, называется эвтектической смесью или просто эвтектикой. Линии ликвидуса и солидуса делят все поле диаграммы на ряд областей, которые указаны на диаграмме.

Для построения диаграмм плавкости применяется метод термического анализа, основанный на измерении температуры нагреваемой или охлаждаемой системы. Существуют два основных вида термического анализа: визуальный и метод кривых охлаждения, из которых последний находит более широкое применение. Кривая охлаждения представляет собой графическое изображение изменения температуры во времени в процессе охлаждения системы. Для построения кривых охлаждения готовят из двух компонентов смеси различного состава. Каждую смесь расплавляют, а затем медленно охлаждают и отмечают температуру в зависимости от времени охлаждения. При изменении фазового состояния системы на кривых охлаждения появляются изломы или горизонтальные участки. В зависимости от природы системы и ее состава кривые охлаждения имеют различный вид.

Рассмотрим процесс охлаждения смесей различного состава системы, диаграмма плавкости которой изображена на рис. 8.10. При охлаждении расплава чистого компонента А (фигуративная точка 1) до температуры его кристаллизации T_A наблюда-

ется плавное понижение температуры расплава ($C_{усл}=1-1+1=1$). При температуре T_A начинается выпадение кристаллов компонента А из расплава, при этом составы твердой и жидкой фаз сохраняются одинаковыми. Выделяющаяся теплота кристаллизации компенсирует потерю теплоты в окружающую среду, благодаря чему температура в процессе кристаллизации сохраняется постоянной. На кривой охлаждения 1 наблюдается температурная остановка ($C_{усл}=1-2+1=0$). По окончании кристаллизации компонента А температура вновь начнет понижаться ($C_{усл}=1-1+1=1$).

При охлаждении расплава, содержащего оба компонента (фигуративная точка 2), плавное понижение температуры наблюдается до температуры T_1 , при которой из расплава начнет кристаллизоваться компонент А. Вследствие выделения теплоты кристаллизации скорость охлаждения системы уменьшается и на кривой охлаждения 2 появляется излом. При кристаллизации компонента А наблюдается замедленное понижение температуры ($C_{усл}=2-2+1=1$) и изменение состава расплава до эвтектического. При эвтектической температуре кристаллизуется эвтектика, состоящая из кристаллов компонентов А и В. На кривой охлаждения 2 наблюдается температурная остановка ($C_{усл}=2-3+1=0$) до тех пор, пока не закристаллизуется вся эвтектика, после чего температура начнет понижаться ($C_{усл}=2-2+1=1$).

При охлаждении расплава другого состава (фигуративная точка 3) кристаллизация компонента А из расплава начнется при более низкой температуре T_2 . Кривая охлаждения 3 аналогична кривой охлаждения 2. При охлаждении расплава эвтектического состава (фигуративная точка 4) плавное понижение температуры наблюдается до эвтектической температуры, при которой происходит полная кристаллизация эвтектики. Процесс охлаждения расплава (фигуративная точка 5) аналогичен процессу охлаждения расплавов 2 и 3, а расплава (фигуративная точка 6) — процессу охлаждения расплава 1. Различие состоит лишь в том, что из расплавов 5 и 6 кристаллизуется компонент В.

Для построения диаграммы плавкости по кривым охлаждения точки изломов на кривых охлаждения смесей разного состава сносят на диаграмму температура — состав, как это показано на рис. 8.10, и диаграмма разбивается на отдельные области.

Системы с образованием устойчивых химических соединений

Устойчивые химические соединения плавятся конгруэнтно, т. е. без разложения. Если два компонента образуют одно химическое соединение, плавящееся конгруэнтно, то диаграмма плавкости имеет вид, изображенный на рис. 8.11.

Рис. 8.11. Диаграмма плавкости не-изоморфной смеси, образующей устойчивое химическое соединение.

Эту диаграмму можно рассматривать как сочетание двух диаграмм плавкости с одной эвтектикой. Линии ликвидуса и солидуса делят все поле диаграммы на ряд областей, которые указаны на рис. 8.11. Фигуративная точка O характеризует температуру плавления (кристаллизации) химического соединения A_mB_n ($C_{усл} = 1 - 2 + 1 = 0$). Если химическое соединение при температуре плавления частично диссоциирует по схеме:

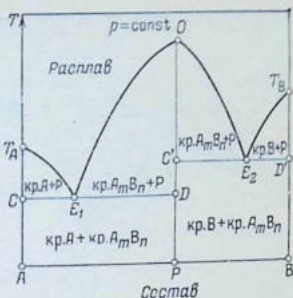


то кривая E_1OE_2 становится более плавной в окрестностях точки O . Чем меньше степень диссоциации химического соединения при плавлении, тем острее максимум на кривой плавления. Фигуративные точки, лежащие на линии OP , изображают твердое химическое соединение при разных температурах ($C_{усл} = 1 - 1 + 1 = 1$). Если компоненты A и B образуют несколько химических соединений, плавящихся конгруэнтно, то на диаграмме плавкости каждому химическому соединению отвечает свой максимум.

Системы с образованием неустойчивых химических соединений

Неустойчивые химические соединения плавятся инконгруэнтно. Плавление называется инконгруэнтным, если состав расплава не совпадает с составом твердого химического соединения, из которого он получен. На рис. 8.12 приведена диаграмма плавкости для системы, в которой два компонента образуют одно химическое соединение, плавящееся инконгруэнтно.

В связи с тем, что неустойчивое химическое соединение полностью разлагается при температуре T_1 , которая ниже его температуры плавления, максимум, отвечающий температуре плавления (точка O), не реализуется, а попадает в область, находящуюся под линией ликвидуса одного из компонентов (в данном случае компонента B). Такой максимум называется скрытым. При температуре T_1 химическое соединение начинает распадаться на жидкий расплав, изображенный на диаграмме точкой M , и кристаллы компонента B . Точка M называется переходной, или перитектической точкой. В процессе распада химического соединения расплав находится в равновесии с двумя твердыми фазами: кристаллами химического соединения и ком-



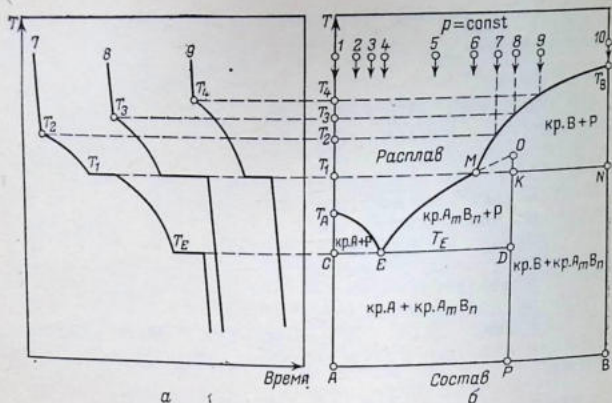


Рис. 8.12. Кривые охлаждения (а) и диаграмма плавкости (б) неизоформной смеси, образующей неустойчивое химическое соединение.

понента В, поэтому система инвариантна ($C_{усл} = 2 - 3 + 1 = 0$). Области диаграммы плавкости и равновесные фазы в системе указаны на рис. 8.12. Процессы охлаждения смесей 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 10 не отличаются от рассмотренных выше (см. рис. 8.10). Ограничимся описанием процессов охлаждения смесей 7, 8 и 9.

При охлаждении расплава (фигуративная точка 7) в интервале температур от T_2 до T_1 из расплава кристаллизуется компонент В ($C_{усл} = 2 - 2 + 1 = 1$). При температуре T_1 начнется кристаллизация химического соединения A_mB_n , так как при T_1 оно становится устойчивым. Поскольку содержание компонента В в расплаве 7 меньше, чем в химическом соединении, то при температуре T_1 ранее выпавшие кристаллы компонента В будут растворяться. Пока не исчезнет последний кристалл компонента В, система будет двухкомпонентной и трехфазной, а следовательно, инвариантной ($C_{усл} = 2 - 3 + 1 = 0$). После растворения всех кристаллов компонента В система становится двухфазной моновариантной, поэтому температура начнет понижаться ($C_{усл} = 2 - 2 + 1 = 1$), а состав расплава при дальнейшей кристаллизации химического соединения будет изменяться (по кривой ME). При эвтектической температуре будет кристаллизоваться эвтектика, состоящая из кристаллов химического соединения A_mB_n и компонента А.

При охлаждении расплава (фигуративная точка 8) в интервале температур от T_3 до T_1 кристаллизуется компонент В. При температуре T_1 становится устойчивым химическое соединение A_mB_n . Так как расплав 8 по составу отвечает составу химического соединения, то при постоянстве температуры T_1 все кри-

сталлы В перейдут в расплав и произойдет полная кристаллизация химического соединения. При дальнейшем понижении температуры пойдет охлаждение кристаллов химического соединения ($C_{\text{усл}} = 1 - 1 + 1 = 1$).

При охлаждении расплава (фигуративная точка 9) кристаллизация компонента В из расплава начнется при более высокой температуре T_4 , а при температуре T_1 лишь часть ранее выпавших кристаллов В перейдет в расплав и при этой температуре смесь полностью закристаллизуется. Твердая фаза будет содержать кристаллы В и химического соединения A_mB_n .

СИСТЕМЫ С НЕОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ КОМПОНЕНТОВ В ЖИДКОМ И ОГРАНИЧЕННОЙ ВЗАИМНОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

В системах с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии из расплавов кристаллизуются не чистые компоненты, а твердые растворы замещения или внедрения. Диаграммы плавкости таких систем могут быть двух типов (рис. 8.13). В системах первого типа (б) состав эвтектического расплава (фигуративная точка E) находится между составами равновесных с ним твердых растворов (фигуративные точки C и D). В системах второго типа (в) эвтектический расплав E более богат компонентом В, чем равновесные с ним твердые растворы C и D .

Диаграммы плавкости можно разбить на ряд областей:

- I — расплав ($C_{\text{усл}} = 2 - 1 + 1 = 2$)
- II — расплав и кристаллы твердого раствора В в А ($C_{\text{усл}} = 2 - 2 + 1 = 1$)
- III — расплав и кристаллы твердого раствора А в В ($C_{\text{усл}} = 2 - 2 + 1 = 1$)
- IV — кристаллы твердого раствора В в А ($C_{\text{усл}} = 2 - 1 + 1 = 2$)
- V — кристаллы твердого раствора А в В ($C_{\text{усл}} = 2 - 1 + 1 = 2$)
- VI — кристаллы твердого раствора А в В и твердого раствора В в А ($C_{\text{усл}} = 2 - 2 + 1 = 1$)

При кристаллизации твердых растворов из расплава меняется как состав расплава, так и состав твердого раствора.

Рассмотрим процесс охлаждения двух характерных, отличных от ранее рассмотренных, смесей. При охлаждении расплава (фигуративная точка 1) до температуры T_1 происходит изменение температуры с постоянной скоростью. При температуре T_1 начинается кристаллизация твердого раствора В в А и на кривой охлаждения 1 появляется излом. Дальнейшая кристаллизация твердого раствора В в А сопровождается изменением состава расплава и твердого раствора и замедленным понижением температуры системы. При температуре T_2 устойчивым становится твердый раствор А в В, поэтому кристаллы твердого раствора В в А растворяются, а кристаллы твердого раствора А в В выпадают. Температура T_2 сохраняется постоянной до исчезновения кристаллов твердого раствора В в А, а затем продол-

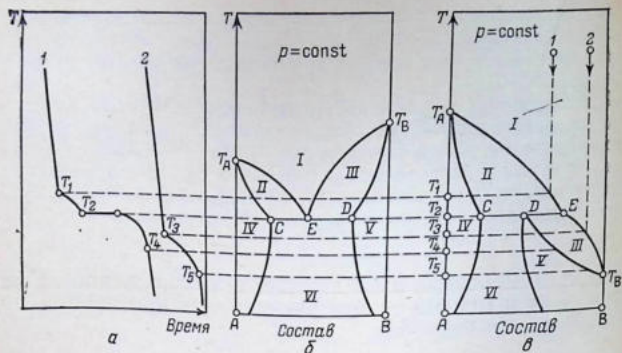


Рис. 8.13. Кривые охлаждения (а) и диаграммы плавкости (б) и (в) систем с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии.

жается кристаллизация твердого раствора А в В, сопровождающаяся понижением температуры от T_2 до T_4 . При температуре T_4 вся система переходит в твердый раствор А в В, после чего идет его охлаждение. Из расплава (фигуративная точка 2) в интервале температур от T_3 до T_5 кристаллизуется твердый раствор А в В. Кристаллизация сопровождается изменением состава расплава и твердого раствора А в В и замедленным понижением температуры системы (кривая охлаждения 2).

СИСТЕМЫ С НЕОГРАНИЧЕННОЙ ВЗАИМНОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ КОМПОНЕНТОВ В ЖИДКОМ И ТВЕРДОМ СОСТОЯНИЯХ (ИЗОМОРФНЫЕ СМЕСИ)

Характерным отличием диаграмм плавкости таких систем является отсутствие эвтектик. В этих системах кристаллизуются твердые растворы и известны три типа диаграмм плавкости (рис. 8.14). Области и равновесные фазы указаны на диаграмме. При охлаждении расплава (фигуративная точка 1) в интервале температур от T_1 до T_2 кристаллизуется твердый раствор в твердом состоянии. Кристаллизация сопровождается замедленным понижением температуры (кривая охлаждения 1, $C_{\text{усл}} = 2 - 2 + 1 = 1$) и изменением состава расплава и твердого раствора.

Кристаллизация расплава (фигуративная точка 2) происходит при постоянной температуре T_3 , так как состав твердого раствора одинаков с составом расплава, из которого он выпадает. На кривой охлаждения 2 при температуре T_3 имеется температурная остановка ($C_{\text{усл}} = 2 - 2 + 1 - 1 = 0$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 4. Исследование равновесия кристалл-жидкий раствор в бинарных системах органических веществ.

Цель работы. Определение температур кристаллизации различного состава и построение диаграммы охлаждения.

Аппаратура и порядок выполнения работы. Стоит из набора пробирок с термометрами, водной баней, фильтровальной бумаги с водонепроницаемой прокладкой в крышке, фильтровальной бумаги, термометра или подобного типа, миллиметровая бумага типа М-3, цометра типа КСН-1.

В несколько чистых сухих пробирок помещают состав смеси двух твердых компонентов А и В 10 г и в две пробирки — чистые компоненты. Проводят пробирками с двумя отверстиями, в одно из которых мешалка, а в другое — термометр, пригодный в интервале температур 273—423 К.

Для работы пригодны системы: нафталин — β -нафталин, β -нафталин — β -нафталин, нафталин — β -нафталин, нафталин — фенол, β -нафталин — фенол, β -нафталин — фенол, β -нафталин — фенол.

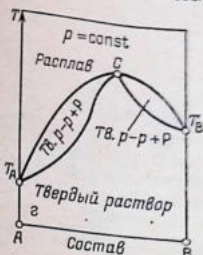
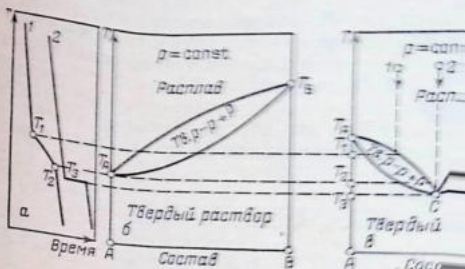


Рис. 8.14. Кривые охлаждения и диаграммы фаз (г) изоморфных систем.

Работа может быть выполнена в двух вариантах: 1) визуальное определение термо-э. д. с. через определенные промежуточные времени при подключении термопары к милливольтметру; 2) автоматическая запись кривых охлаждения на диаграммной ленте потенциометра при подключении термопары к самопишущему потенциометру.

По первому методу эксперимент выполняют следующим образом. Одну из пробирок помещают в баню и нагревают. Когда содержимое пробирки расплавится, в пробирку вставляют термопару и выдерживают пробирку в нагретой бане еще 1—2 мин, чтобы термопара приняла температуру смеси. После этого пробирку вынимают, быстро переносят в другую, более широкую пробирку (воздушная рубашка) и закрепляют пробирку за бортик зажимом. Воздушная рубашка служит для более плавного охлаждения смеси. Пробирку с исследуемой смесью вместе с воздушной рубашкой укрепляют в крышке батарейного стакана, содержащего дистиллированную воду с температурой 293—298К. Во время охлаждения смесь в пробирке перемешивают мешалкой и через каждые 30 с записывают показания милливольтметра. Когда появится твердая фаза и мешалка перестанет свободно перемещаться в пробирке, перемешивание прекращают и записывают показания милливольтметра еще 5—6 раз через каждую минуту. После окончания опыта осторожно вынимают термопару из пробирки и обтирают ее рабочую часть фильтровальной бумагой. Аналогичные операции проводят со всеми смесями системы. Плавление содержимого каждой последующей пробирки производят во время охлаждения предыдущей, не допуская при этом сильного перегрева смеси во избежание окисления и разложения веществ системы. Работу целесообразно выполнять двоим: один перемешивает смесь и производит отсчеты времени (t) по секундомеру, другой следит за показаниями милливольтметра (мВ) и записывает результаты в таблицу.

Смесь 1		Смесь 2		Смесь 3		Смесь 4		Смесь 5		Смесь 6		Смесь 7	
t	мВ	t	мВ	t	мВ	t	мВ	t	мВ	t	мВ	t	мВ

На основании данных таблицы строят кривые охлаждения в координатах показание милливольтметра — время. По точкам излома на кривых охлаждения с помощью градуировочного графика, приведенного на рис. 8.15, находят температуры начала кристаллизации каждой смеси и эвтектическую температуру.

Градуировку термопары проводят по чистым веществам: *n*-толуидин, нафталин, азобензол, α -нафтол, дифениламин.

Полученные данные сводят в таблицу.

№ смеси	Состав смеси		Начало кристаллизации		Кристаллизация эвтектики	
	% (масс.)	% (мол.)	показание милливольтметра	$t, ^\circ\text{C}$	показание милливольтметра	$t, ^\circ\text{C}$

По данным этой таблицы строят диаграмму температура — состав и проводят ее анализ, используя правило фаз Гиббса.

По второму методу воздушную рубашку вместе с пробиркой, содержащей расплавленную смесь и термопару, укрепляют в крышке батарейного стакана, подключают потенциометр к сети переменного тока и включают движение диаграммной ленты, поставив переключатель на боковой панели потенциометра в положение «вкл.». Во время охлаждения смесь в пробирке перемешивают мешалкой. Когда появится твердая фаза и мешалка перестанет свободно перемещаться в пробирке, перемешивание прекращают и продолжают запись еще 5—6 мин. После этого переключатель на боковой панели потенциометра ставят в положение «откл.», запись прекращают, осторожно вынимают термопару из пробирки и обтирают ее рабочую часть фильтровальной бумагой.

Аналогичные операции проводят со всеми смесями системы. Плавнение содержимого каждой последующей пробирки можно производить во время охлаждения предыдущей, не допуская сильного перегрева смеси, что позволяет запись кривых охлаждения вести непрерывно, не останавливая движения диаграммной ленты.

После окончания записи кривых охлаждения для всех смесей переводят переключатели на боковой и передней панелях потенциометра в положение «откл.» и отключают потенциометр от сети. Диаграммную ленту с записанными кривыми охлаждения опускают вниз на 5—7 см и отрезают. После этого измеряют с точностью до 0,5 мм расстояние от нулевой линии диаграммной ленты до излома или температурной остановки на кривой охлаждения. Расстояние в мм переводят в градусы, пользуясь градуировочным граfi-

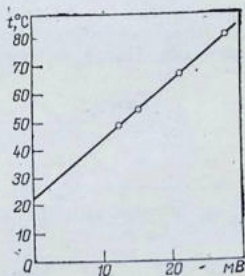


Рис. 8.15. Градуировочный график термопары.

ком термопары, построенным по данным градуировки термопары с потенциометром по чистым веществам. Полученные данные сводят в таблицу, как и в первом методе, строят диаграмму температура — состав и проводят ее анализ.

Работа 5. Исследование равновесия кристаллы — жидкий раствор в бинарных системах металлов или неорганических веществ

Цель работы. Определение температур кристаллизации смесей различного состава и построение диаграммы температура — состав.

Аппаратура и порядок выполнения работы. Схема установки для определения температур кристаллизации смесей различного состава показана на рис. 8.16.

В качестве исследуемых могут быть взяты системы: Bi—Sn, Bi—Sb, Cd—Zn, Pb—Sn, Pb—Sb, Sb—Sn, KNO_3 — NaNO_3 , NaCl — CuCl , KCl — CuCl .

При работе с металлами 30 г смеси заданного состава помещают в фарфоровый тигель 1, насыпают поверх металла порошок древесного угля для предотвращения окисления металла и смесь расплавляют в тигельной печи. После этого в расплав металла помещают горячий спай термопары так, чтобы он не касался дна и стенок тигля, тигель 1 переносят в большой огнеупорный (шамотный) тигель 4, заполненный песком, и по секундомеру через каждые 0,5—1 мин записывают показания милливольтметра. Холодные концы термопары находятся в тающем льде. Работу удобнее выполнять вдвоем, при этом один следит за показаниями милливольтметра, а другой производит отсчет времени и записывает результаты наблюдения. После затвердевания смеси производят еще 5—6 измерений, затем смесь расплавляют, вынимают горячий спай термопары из тигля 1 и опыт прекращают. Аналогичные измерения проводят со всеми смесями различного состава.

При работе с солями 8 г смеси заданного состава помещают в пробирку, закрепляют ее на штативе и опускают в тигельную или вертикально поставленную трубчатую печь, установленную на шамотной плите. Печь нагревают и смесь в пробирке расплавляют. После этого в пробирку опускают горячий спай тер-

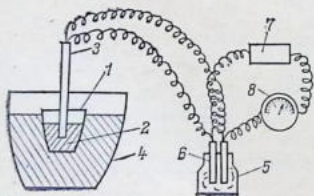
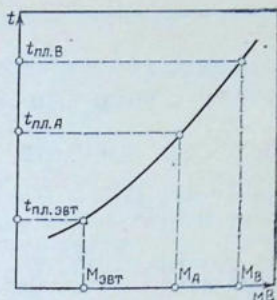


Рис. 8.16. Схема установки для определения температур кристаллизации:

1, 4 — тигли; 2 — исследуемая смесь; 3, 6 — горячий и холодный спай термопары; 5 — сосуд со льдом; 7 — магазин сопротивления; 8 — милливольтметр.

Рис. 8.17. Градуировочный график термомпары.



момпары и через несколько минут пробирку из печи вынимают и быстро опускают в большую пробирку, играющую роль воздушной рубашки. Пробирки сверху закрывают асбестом и через каждые 0,5—1 мин производят отсчет показаний милливольтметра*. После окончания кристаллизации смеси производят еще 5—6 измерений. Результаты измерений сводят в таблицу:

Смесь 1		Смесь 2		Смесь 3		Смесь 4		Смесь 5		Смесь 6		Смесь 7	
t	МВ	t	МВ	t	МВ	t	МВ	t	МВ	t	МВ	t	МВ

По данным таблицы строят кривые охлаждения в координатах: показание милливольтметра — время, по которым определяют число делений милливольтметра, соответствующее изломам начала кристаллизации каждой смеси и эвтектической остановке. Числа делений милливольтметра переводят в градусы, пользуясь градуировочным графиком термомпары, для построения которого по той же методике производят измерения с чистыми металлами и эвтектической смесью исследуемой системы (при работе с металлами) или с чистыми солями и эвтектической смесью (при работе с солями). Температуры плавления чистых металлов, солей и эвтектических смесей берут из справочника. Вид градуировочного графика показан на рис. 8.17.

Полученные данные сводят в таблицу.

№ смеси	Состав смеси		Начало кристаллизации		Кристаллизация эвтектики	
	% (масс.)	% (мол.)	показание милливольтметра	t, °C	показание милливольтметра	t, °C

По данным этой таблицы строят диаграмму температура — состав и проводят ее анализ, пользуясь правилом фаз Гиббса.

* Охлаждение можно вести, не вынимая пробирки из выключенной печи.

ГЛАВА 9

КИНЕТИКА ГОМОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИИ

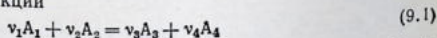
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Химические реакции протекают с различными скоростями. Например, реакция нейтрализации практически протекает мгновенно, в то время как взаимодействие водорода с кислородом при комнатной температуре и в отсутствии катализатора протекает чрезвычайно медленно. Учение о скоростях химических реакций называют химической кинетикой.

Если реагенты (или реагенты и катализатор) находятся в различных фазах, то реакция называется гетерогенной; если же реакция протекает в одной фазе, то называется гомогенной. Гомогенные реакции протекают в объеме, гетерогенные — на поверхности раздела фаз.

СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

При протекании реакции



слева направо концентрация веществ A_1 и A_2 уменьшается, а концентрация веществ A_3 и A_4 увеличивается (рис. 9.1).

Скорость r реакции (9.1) определяется изменением концентрации реагентов в единицу времени. Для реакций, протекающих при постоянном объеме в закрытых системах, скорость реакции выражают уравнением

$$r = \pm \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} \quad (9.2)$$

где ν_i и c_i — соответственно стехиометрический коэффициент и концентрация i -го реагента в момент времени t .

Скорость реакции всегда положительна. Поэтому в уравнении скорости реакции (9.2) ставят знак плюс, если скорость реакции определяют по изменению концентрации конечного вещества в единицу времени, и знак минус, если скорость определяется по изменению концентрации начального вещества.

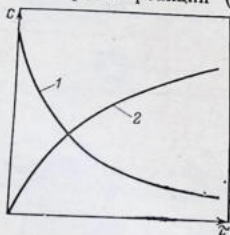


Рис. 9.1. Изменение концентрации c одного из исходных веществ 1 и одного из продуктов реакции 2 при протекании химической реакции.

Согласно закону действия масс скорость r реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам в уравнении скорости реакции. Для элементарной реакции (9.1), протекающей слева направо (прямая реакция), скорость реакции r_1 выражается уравнением

$$r_1 = k_1 c_1^{v_1} c_2^{v_2} \quad (9.3)$$

где k_1 — коэффициент пропорциональности — константа скорости прямой реакции; c_1 и c_2 — концентрации веществ A_1 и A_2 .

Для элементарной реакции (9.1), протекающей справа налево (обратная реакция), скорость реакции r_{-1} равна

$$r_{-1} = k_{-1} c_3^{v_3} c_4^{v_4} \quad (9.4)$$

где k_{-1} — константа скорости обратной реакции; c_3 и c_4 — концентрации веществ A_3 и A_4 .

Константа скорости реакции численно равна скорости реакции при условии, что концентрация всех реагирующих веществ равна единице. Константа скорости реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры, катализатора и его концентрации и от среды, в которой протекает реакция.

КИНЕТИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ

Молекулярность реакции. По числу молекул, участвующих в элементарном акте химического превращения, различают реакции мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные. Поскольку вероятность одновременного столкновения трех частиц мала, тримолекулярные реакции встречаются редко.

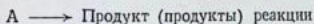
Порядок реакции. Подавляющее большинство химических реакций протекает в несколько стадий. Скорость r_1 таких реакций во многих случаях описывается эмпирическим уравнением

$$r_1 = k_1 c_1^{n_1} c_2^{n_2} \quad (9.5)$$

где n_1 и n_2 — частные порядки соответственно по веществу A_1 и A_2 .

Сумма показателей ($n_1 + n_2$) в кинетическом уравнении (9.5) определяет порядок реакции n в целом. Значения n_1 и n_2 совпадают со стехиометрическими коэффициентами, если реакция (9.1) является элементарной, т. е. протекает в одну стадию. Реакции могут быть нулевого, первого, второго, третьего и т. д. порядков. Возможен дробный и даже отрицательный порядок.

Односторонняя химически необратимая элементарная реакция первого порядка может быть представлена уравнением



Примером реакций первого порядка служит радиоактивный распад, разложение простых эфиров в газовой фазе при высокой температуре, процессы изомеризации.

Скорость реакции первого порядка равна

$$-\frac{dc}{d\tau} = kc \quad (9.6)$$

Интегрируя уравнение (9.6), получим

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c^0}{c} \quad (9.7)$$

где c^0 и c — начальная и текущая концентрации вещества А.

Уравнение (9.7) можно представить в виде

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c^0}{c^0 - c_x} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{1 - \alpha} \quad (9.8)$$

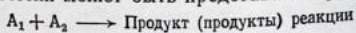
где c_x — изменение концентрации вещества А за время τ ; $\alpha = c_x/c^0$ — степень превращения.

Если $\alpha = 1/2$, то

$$k = (1/\tau_{1/2}) \ln 2 \quad \tau_{1/2} = \ln 2/k$$

где $\tau_{1/2}$ — время полураспада, т. е. время, в течение которого прореагирует половина вещества.

Односторонняя химически необратимая реакция второго порядка схематически может быть представлена уравнением



К реакциям второго порядка относятся: омыление сложного эфира щелочью, взаимодействие третичного амина с галогеналкилом и др.

Скорость реакции второго порядка равна

$$-\frac{dc_1}{d\tau} = kc_1c_2 \quad (9.9)$$

где c_1 и c_2 — текущие концентрации A_1 и A_2 .

Интегрируя уравнение (9.9), получаем

$$k = \frac{1}{\tau(c_2^0 - c_1^0)} \ln \frac{c_1^0(c_2^0 - c_x)}{c_2^0(c_1^0 - c_x)} \quad (9.10)$$

Если $c_1 = c_2 = c$, то уравнение (9.9) примет вид

$$-\frac{dc}{d\tau} = kc^2 \quad (9.11)$$

и после интегрирования

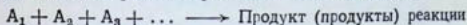
$$k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c^0} \right) = \frac{c_x}{\tau c^0 (c^0 - c_x)} \quad (9.12)$$

При $c = c^0/2$

$$k = \frac{1}{\tau_{1/2}c^0}, \quad \tau_{1/2} = \frac{1}{kc^0} \quad (9.13)$$

Время полупревращения $\tau_{1/2}$ для реакции второго порядка обратно пропорционально начальной концентрации реагирующих веществ.

В случае односторонней реакции n -го порядка



при $c_1^0 = c_2^0 = c_3^0 = \dots = c^0$ скорость реакции равна

$$-\frac{dc}{d\tau} = kc^n \quad (9.14)$$

Интегрируя уравнение (9.14), получим

$$k = \frac{1}{\tau(n-1)} \left(\frac{1}{c^{(n-1)}} - \frac{1}{c^0(n-1)} \right) \quad (9.15)$$

Если $c = c^0/2$, то

$$k = \frac{2^{(n-1)} - 1}{\tau_{1/2}(n-1)c^0(n-1)}, \quad \tau_{1/2} = \frac{2^{(n-1)} - 1}{k(n-1)c^0(n-1)} \quad (9.16)$$

Время полупревращения реакции n -порядка обратно пропорционально начальной концентрации реагентов в степени $(n-1)$.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ

Порядок реакции определяют, используя опытные данные об изменении концентрации реагирующих веществ со временем. Если в реакции принимает участие несколько веществ, необходимо определить частные порядки по отношению к каждому из этих веществ. Для этой цели обычно используют метод избытка, называемый методом изолирования Оствальда.

По методу изолирования Оствальда реагент, частный порядок по отношению к которому определяют, берут в кинетическом опыте в значительно меньшей концентрации по сравнению с концентрацией других реагентов.

Если ставится, например, задача определения n_2 в уравнении (9.5), то при условии $c_2 \ll c_1$

$$r_1 = k'c_2^{n_2} \quad (9.17)$$

где

$$k' = kc_1^{n_1} \approx k(c_1^0)^{n_1}$$

Для определения n_1 необходимо проводить кинетический опыт при $c_1 \ll c_2$.

Методика расчета n_1 и n_2 на основании кинетических данных будет одна и та же.

В том случае, если вещества A_1 и A_2 взяты в количествах, пропорциональных их стехиометрическим коэффициентам в уравнении химической реакции, то

$$r_1 = k''c^{(n_1+n_2)} = k''c^n \quad (9.18)$$

где

$$k'' = kv_1^{n_1}v_2^{n_2}, \quad c = c_1/v_1 = c_2/v_2, \quad n = n_1 + n_2$$

При условии $c_1^0/v_1 = c_2^0/v_2$ можно определить порядок реакции $n = n_1 + n_2$ на основании данных одного кинетического опыта.

Существует несколько способов нахождения частного порядка и порядка реакции.

Метод подбора кинетического уравнения. Экспериментальные данные зависимости концентрации реагирующего вещества от времени подставляют в различные кинетические уравнения (9.8), (9.12) и др.

Если рассчитанные значения константы скорости, например, по уравнению (9.12) сохраняются постоянными (в пределах погрешностей опыта), то порядок исследуемой реакции будет вторым.

Графический метод. Порядок реакции удобно определять графическим методом. Ниже приведены дифференциальные уравнения скоростей реакций различных порядков и их решения:

Порядок	Уравнение скорости реакции	Решение уравнения
1	$-\frac{dc}{d\tau} = kc$	$\ln c = \ln c^0 - k\tau$
2	$-\frac{dc}{d\tau} = kc^2$	$\frac{1}{c} = \frac{1}{c^0} + k\tau$
3	$-\frac{dc}{d\tau} = kc^3$	$\frac{1}{c^2} = \frac{1}{c^0{}^2} + 2k\tau$

Отложив на оси абсцисс время τ , а на оси ординат $\lg c$, $1/c$ и $1/c^2$, для изучаемой реакции получают три линии. Та из них, которая соответствует порядку данной реакции, будет прямой. Например, если реакция имеет второй порядок, то $1/c$, представленная как функция от τ , будет прямой, а функции $\lg c$ и $1/c^2$ от τ окажутся кривыми.

Метод Оствальда — Нойеса. Допускают, что скорость реакции при концентрациях реагентов, пропорциональных их стехиометрическим коэффициентам в уравнении химической реакции (или при избытке всех реагентов, кроме одного), отвечает уравнению (9.15). Подставляя в (9.15) $c^0 - c = \alpha c^0$ и преобразуя, имеем

$$\frac{1}{c^0(n-1)} = \frac{k(n-1)}{[1/(1-\alpha)^{n-1}] - 1} \tau \quad (9.19)$$

Для двух кинетических опытов, протекающих до одной и той же степени превращения ($\alpha_1 = \alpha_2$)

$$\frac{c_1^0(n-1)}{c_2^0(n-1)} = \left(\frac{c_1^0}{c_2^0}\right)^{n-1} = \frac{\tau_2}{\tau_1} \quad (9.20)$$

где c_1^0 и c_2^0 — начальные концентрации реагирующих веществ в опыте (1) и (2); τ_1 и τ_2 — время протекания реакции в двух опытах до одной и той же степени превращения α .

После логарифмирования уравнения (9.20) получают

$$(n-1) \lg \frac{c_1^0}{c_2^0} = \lg \frac{\tau_2}{\tau_1}, \quad n = 1 + \frac{\lg(\tau_2/\tau_1)}{\lg(c_1^0/c_2^0)} \quad (9.21)$$

Уравнение (9.21) справедливо, если реакцию проводят до любой степени превращения. В случае $\alpha = 1/2$ метод определения порядка реакции называют методом определения порядка реакции по периоду полупревращения.

Метод Вант-Гоффа. В этом методе используется дифференциальная форма кинетического уравнения

$$r = -\frac{dc}{d\tau} = kc^n$$

Логарифмируя это уравнение при условии малой степени превращения ($c \approx c^0$), получаем

$$\lg r = \lg k + n \lg c^0 \quad (9.22)$$

Из уравнения (9.22) следует, что между $\lg r$ и $\lg c^0$ имеется линейная зависимость, причем тангенс угла наклона на графике $\lg r - \lg c^0$ равен порядку реакции n .

Порядок реакции n может быть также рассчитан на основании данных двух кинетических опытов с начальными концентрациями реагирующих веществ c_1^0 и c_2^0 по уравнению

$$n = \lg(r_1/r_2) / \lg(c_1^0/c_2^0)$$

При расчетах n величину $-dc/d\tau$ удобнее заменять на $(-\Delta c/\Delta \tau)$.

МЕТОД КВАЗИСТАЦИОНАРНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ

Большинство химических реакций является сложными процессами, протекающими через ряд последовательных и параллельных стадий. Количественное описание кинетики этих процессов может быть существенно упрощено благодаря применению приближенного метода квазистационарных концентраций, предложенного Боденштейном. Сущность метода рассмотрим на примере реакции:



Изменение концентрации веществ A_1 , A_2 и A_3 во времени описывается системой дифференциальных уравнений:

$$\frac{dc_1}{d\tau} = -k_1 c_1 \quad (9.24)$$

$$\frac{dc_2}{d\tau} = k_1 c_1 - k_2 c_2 \quad (9.25)$$

$$\frac{dc_3}{d\tau} = k_2 c_2 \quad (9.26)$$

Интегрирование системы дает:

$$c_1 = c_1^0 e^{-k_1 \tau} \quad (9.27)$$

$$c_2 = c_1^0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left(e^{-k_1 \tau} - e^{-k_2 \tau} \right) \quad (9.28)$$

$$c_3 = c_1^0 \left(1 + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 \tau} - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 \tau} \right) \quad (9.29)$$

Из приведенного примера видно, что кинетическое описание системы из двух последовательных реакций первого порядка заметно усложняется по сравнению с мономолекулярной реакцией

типа $A_1 \xrightarrow{k} A_2$. Увеличение числа стадий влечет за собой еще большие математические трудности.

Практическая значимость метода квазистационарных концентраций состоит в том, что он позволяет заменить дифференциальные уравнения, характеризующие изменение концентраций промежуточных веществ во времени, системой алгебраических уравнений, а это существенно упрощает математическое описание процесса.

Условием стационарности реакции (9.23) является неизменность концентрации промежуточного вещества A_2 в ходе процесса, т. е.

$$c_2 = \text{const} \quad \text{и} \quad \frac{dc_2}{d\tau} = 0 \quad (9.30)$$

Из уравнений (9.25) и (9.30) следует

$$k_1 c_1 - k_2 c_2 = 0 \quad (9.31)$$

где $c_{2\text{ст}}$ — концентрация промежуточного вещества A_2 при стационарных условиях.

Сопоставляя (9.27) и (9.31), получаем уравнение

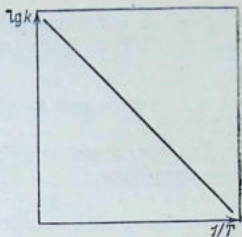
$$c_2 = \frac{k_1}{k_2} c_1^0 e^{-k_1 \tau} \quad (9.32)$$

которое связывает между собой $c_{2\text{ст}}$ с c_1^0 .

В закрытой системе реакция (9.23) не может протекать строго стационарно, поскольку концентрация исходного реагента A_1 (и соответственно скорость первой стадии) будет уменьшаться по мере его расходования. Для достижения стационарности требуется ввести источник реагента A_1 . Только в этом случае условие (9.30) выполнялось бы безоговорочно. Однако при приближенном рассмотрении задачи можно показать, что состояние, близкое к стационарному, т. е. квазистационарное, может быть достигнуто и в закрытой системе. Квазистационарный режим реализуется, если $c_2 \approx c_{2\text{ст}}$. Рассмотрим условие, когда это равенство становится возможным. Поделив (9.28) на (9.32) получим:

$$\frac{c_2}{c_2 \text{ ст}} = \frac{k_2}{k_2 - k_1} \left[1 - e^{-(k_2 - k_1) \tau} \right] \quad (9.33)$$

Рис. 9.2. Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры.



Согласно (9.33) $c_2 \approx c_{2\text{ст}}$, если $k_1 \ll k_2$ и величина $e^{-(k_2 - k_1\tau)}$ стремится к нулю. Это условие реализуется, когда промежуточное вещество (атом, ион, свободный радикал и т. п.) обладает значительно большей реакционной способностью, чем исходное вещество. Такие малоустойчивые промежуточные вещества часто называют интермедиатами.

Применение метода квазистационарного приближения к сложным реакциям позволяет уточнить механизм этих реакций. Под механизмом или маршрутом реакции понимают совокупность элементарных реакций, сумма которых дает общее уравнение химического процесса. Сопоставление экспериментальных данных о концентрационной зависимости скорости реакции с результатами расчета по кинетическому уравнению дает возможность сделать заключение об адекватности принятой схемы элементарных реакций реальному механизму процесса.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КОНСТАНТУ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ

Константа скорости реакции увеличивается для большинства реакций в 2—4 раза при изменении температуры на каждые 10 градусов (правило Вант-Гоффа). Если принять температурный коэффициент постоянным и равным 2, то это означает, что при нагревании, например, на 50 градусов скорость реакции увеличивается в 32 (2^5) раза.

Зависимость константы скорости одностадийной необратимой реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса:

$$k = B e^{-E/RT} \quad (9.34)$$

где B — постоянная; E — энергия активации реакции.

В логарифмической форме уравнение Аррениуса имеет вид

$$\lg k = \lg B - (E/2,3RT) \quad (9.35)$$

Под энергией активации понимают тот избыток энергии по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре, которой должны обладать молекулы, чтобы они могли вступить в реакцию. Энергию активации обычно относят к 1 моль вещества. Из уравнения (9.35) следует, что между логарифмом константы скорости реакции и обратной температурой существует линейная зависимость (рис. 9.2).

Энергия активации может быть рассчитана, используя график $\lg k - 1/T$, по формуле

$$E = -2,3R \operatorname{tg} \alpha \quad (9.36)$$

где $\operatorname{tg} \alpha$ — тангенс угла наклона прямой линии; R — универсальная газовая постоянная.

Для определения энергии активации может быть использовано уравнение

$$E = \frac{2,3RT_1T_2 \lg(k_2/k_1)}{T_2 - T_1} \quad (9.37)$$

где k_2 и k_1 — константы скорости при температурах T_2 и T_1 .

В теории активированного комплекса для одностадийных реакций

$$k = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H^\ddagger/RT} \quad (9.38)$$

где k и h — постоянная Больцмана и постоянная Планка соответственно; $\Delta S^\ddagger$ — энтропия активации; $\Delta H^\ddagger$ — энтальпия активации; $\Delta H^\ddagger = E - RT$ для реакций в растворах.

Энтропия активации при 298 К может быть рассчитана по формуле

$$\Delta S^\ddagger(298) = -24,7R + 2,3R \lg \frac{k(298)}{298} + \frac{E}{298} \quad (9.39)$$

Из уравнений (9.34) и (9.38) следует

$$B = e^{\frac{kT}{h}} e^{\Delta S^\ddagger/R} \quad (9.40)$$

ГОМОГЕННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ

Под воздействием катализаторов скорость реакции резко увеличивается. Увеличение скорости реакции в присутствии катализатора обусловлено тем, что он образует с реагентами реакционноспособные промежуточные вещества, при этом энергия активации реакции уменьшается. Катализатор не смещает химического равновесия.

Каталитические процессы характеризуются следующими особенностями:

1. Небольшое количество катализатора (по сравнению с количеством реагирующих веществ) вызывает значительное изменение скорости реакции, причем действие катализатора примерно пропорционально его концентрации.
2. Количество катализатора остается постоянным*.
3. Действие катализатора специфично.

* Если не считать возможности протекания побочных реакций с участием катализатора.

4. Посторонние вещества по отношению к катализатору могут быть инертными, полезными (т. е. усиливать его действие) или же вредными (т. е. ослаблять или совсем прекращать его действие).

Согласно первому пункту

$$k = k_0 + k_1 c_K \quad (9.41)$$

где k — наблюдаемая константа скорости; k_0 и k_1 — константы скорости некаталитической и каталитической реакции соответственно; c_K — концентрация катализатора.

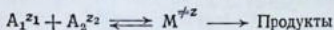
Очень часто $k_0 \ll k_1 c_K$, тогда

$$k = k_1 c_K \quad (9.42)$$

Примерами гомогенно-каталитических реакций являются гидролиз эфиров (работа 2) и нодирование ацетона (работа 3) в присутствии ионов водорода и др.

ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ СИЛЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

Ионная сила раствора $I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i$ оказывает значительное влияние на константу скорости реакции между ионами



где z_1 , z_2 и z — заряды ионов A_1 , A_2 и активированного комплекса $M^{\pm z}$; $z = z_1 + z_2$.

Зависимость константы скорости k реакции между ионами от коэффициентов активности f этих ионов в растворе выражается уравнением Бренстеда — Бьеррума:

$$\lg k = \lg k_0 + \lg (f_1 f_2 / f_{M^{\pm z}}) \quad (9.43)$$

где k_0 — константа скорости реакции для бесконечно разбавленного раствора, когда $f_1 = f_2 = f_{M^{\pm z}} = 1$.

В разбавленных растворах согласно теории сильных электролитов коэффициент активности иона при 298 К

$$\lg f = -0,509 z^2 I^{1/2} / (1 + I^{1/2}) \quad (9.44)$$

Подставляя $\lg f$ для ионов A_1 , A_2 и активированного комплекса $M^{\pm z}$ из (9.44) в (9.43), получим

$$\lg k = \lg k_0 + 1,018 z_1 z_2 I^{1/2} / (1 + I^{1/2}) \quad (9.45)$$

Из уравнения (9.45) вытекает, что зависимость $\lg k$ от $I^{1/2} / (1 + I^{1/2})$ должна быть линейной с тангенсом угла наклона 1,018 $z_1 z_2$.

ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ

Измерение скорости реакции основано на определении концентрации одного из реагирующих веществ через различные промежутки времени с момента начала реакции. Выбор вещества,

концентрация которого контролируется в ходе реакции, диктуется соображениями удобства, быстрого и точного его анализа. Определение концентрации вещества в реакционной смеси выполняют либо с помощью химического анализа, либо методами физико-химического анализа, основанными на изменении какого-нибудь свойства реакционной смеси в процессе реакции. Такими свойствами являются плотность, вязкость, электропроводность, тепловой эффект реакции, спектры, показатель преломления, диэлектрическая постоянная, угол вращения плоскости поляризации.

В случае применения химических методов при изучении скорости процесса обычно отбираются пробы из реакционной смеси. Затем реакция в пробе резко замедляется путем или охлаждения, или добавления инертного растворителя. Часто для остановки реакции в пробе добавляют вещество, которое быстро взаимодействует с одним из реагентов. Анализ выполняют объемным (реже весовым) методом.

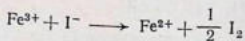
Основными недостатками химических методов измерения скорости являются: 1) трудоемкость, связанная с химическим анализом большого количества проб реагирующей системы; 2) отбор пробы из реагирующей системы не желателен, так как он является по существу вмешательством экспериментатора в наблюдаемый процесс и может привести к его искажению; 3) с помощью химического метода невозможно изучать кинетику быстрых реакций, так как смешение реагентов, отбор проб и остановка реакции требуют некоторого времени (несколько секунд).

В физико-химических методах изучения скорости реакций производится непрерывное измерение какого-либо свойства реагирующей системы с помощью современных приборов. Величина этого свойства часто автоматически записывается на диаграммной ленте самописца или фотографируется с экрана осциллографа. Некоторые физико-химические методы (метод остановленной струи, метод температурного скачка и др.) позволяют изучать скорость химических реакций со временем полупревращения милли- и микросекунды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 1. Определение порядка реакции окисления иодид-ионов ионами трехвалентного железа

Цель работы. Установление частных порядков и общего порядка реакции



Для определения частных порядков по отношению к Fe^{3+} и I^- используют дифференциальный метод Вант-Гоффа. Допус-

кают, что начальная скорость реакции определяется уравнением

$$\left(-\frac{dc}{d\tau}\right)_{\tau=0} = kc_{\text{Fe}^{3+}}^{n_1} c_{\text{I}^-}^{-n_2} \quad (9.46)$$

где $c_{\text{Fe}^{3+}}^0$ и $c_{\text{I}^-}^0$ — начальные концентрации Fe^{3+} и I^- ; n_1 и n_2 — частные порядки.

После логарифмирования (9.46)

$$\lg\left(-\frac{dc}{d\tau}\right)_{\tau=0} = \lg k + n_1 \lg c_{\text{Fe}^{3+}}^0 + n_2 \lg c_{\text{I}^-}^0 \quad (9.47)$$

Если в серии опытов изменяют начальную концентрацию ионов трехвалентного железа, а начальную концентрацию ионов иода сохраняют постоянной, то уравнение (9.47) можно записать в виде

$$\lg\left(-\frac{dc}{d\tau}\right)_{\tau=0} = A_2 + n_1 \lg c_{\text{Fe}^{3+}}^0 \quad (9.48)$$

где $A_2 = \lg k + n_2 \lg c_{\text{I}^-}^0$ — постоянная величина.

Если же в серии опытов изменяют начальную концентрацию иода, а концентрацию трехвалентного железа сохраняют постоянной, то уравнение (9.47) можно преобразовать к виду

$$\lg\left(-\frac{dc}{d\tau}\right)_{\tau=0} = A_1 + n_2 \lg c_{\text{I}^-}^0 \quad (9.49)$$

где $A_1 = \lg k + n_1 \lg c_{\text{Fe}^{3+}}^0$ — постоянная величина.

Уравнения (9.48) и (9.49) используются для определения порядков по отношению к ионам трехвалентного железа и ионам иода.

Порядок выполнения работы. Определение частного порядка по отношению к Fe^{3+} . В четыре колбы наливают растворы $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, HNO_3 , KNO_3 и дистиллированную воду в тех соотношениях, которые указаны в таблице*.

Раствор	Объем раствора, мл			
	колба 1	колба 2	колба 3	колба 4
$\frac{1}{60} \text{M Fe}(\text{NO}_3)_3$	10	20	30	40
$0,1 \text{M HNO}_3$	10	10	10	10
$0,1 \text{M KNO}_3$	40	30	20	10
H_2O	20	20	20	20

В первую колбу добавляют несколько капель 1%-ного раствора крахмала, 20 мл 0,025 М KI, раствор энергично переме-

* На скорость реакции между ионами влияет ионная сила раствора. В связи с этим для поддержания постоянной ионной силы раствора, а также для подавления гидролиза Fe^{3+} в работе используют KNO_3 и HNO_3 .

шивают. Момент вливания раствора KI из пипетки в колбу принимают за начало реакции (включают секундомер). Выделившийся иод в результате протекания реакции взаимодействует с крахмалом, и реакционная смесь окрашивается в синий цвет. Через 2 мин после начала реакции в реакционную смесь вливают 0,01 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до исчезновения синей окраски. Отмечают на бюретке количество добавленного раствора тиосульфата и время повторного появления синей окраски. Через 2 мин снова добавляют раствор тиосульфата до исчезновения синей окраски. Записывают объем добавленного тиосульфата и время появления синей окраски. Эту операцию повторяют 5—6 раз.

Аналогичные опыты выполняют со второй, третьей и четвертой колбами.

В момент появления синей окраски количество добавленного тиосульфата эквивалентно количеству двухвалентного железа:

$$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = c_x V \quad (9.50)$$

где $c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ — концентрация тиосульфата; c_x — концентрация двухвалентного железа; $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ — общий объем израсходованного тиосульфата от начала реакции к моменту времени τ ; V — объем реакционной смеси.

Из уравнения (9.50) следует

$$c_x = c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} / V \quad (9.51)$$

Результаты кинетических измерений заносят в таблицу.

$c^0_{\text{Fe}^{2+}} =$; $c^0_{\text{I}^-} =$; температура

τ , с	$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$, мл	c_x , моль/л	$\frac{1}{c_x}$	$\frac{1}{\tau}$

Для нахождения скорости реакции в начальный момент времени используется эмпирическое уравнение

$$\frac{1}{c_x} = \alpha + \beta \frac{1}{\tau} \quad (9.52)$$

где α и β — постоянные величины.

Воспользовавшись уравнением (9.52), легко показать, что

$$\left(\frac{dc_x}{d\tau} \right)_{\tau=0} = \frac{1}{\beta}$$

Величина β определяется из тангенса угла наклона прямой в координатах $1/c_x$ — $1/\tau$. Величина β может быть также рассчитана по способу наименьших квадратов.

Вычисленные значения $1/\beta$ записывают в таблицу.

№ колбы	1	2	3	4
$c_{\text{Fe}^{3+}} \cdot 10^3$, моль/л	1,67	3,34	5,01	6,68

На основании полученных значений $(dc_x/d\tau)_{\tau=0} = 1/\beta$ в четырех опытах строят график в осях координат $\lg 1/\beta - \lg c_{\text{Fe}^{3+}}$. Согласно уравнению (9.48) тангенс угла наклона прямой будет равен частному порядку по отношению к железу.

Определение частного порядка по отношению к I^- . В четыре колбочки наливают растворы KI , HNO_3 , KNO_3 и дистиллированную воду в соотношениях, указанных в таблице.

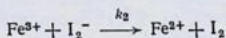
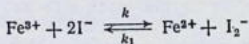
Раствор	Объем раствора, мл			
	колба 1	колба 2	колба 3	колба 4
0,025M KI	10	20	30	40
0,1M HNO_3	10	10	10	10
0,1M KNO_3	32,5	30	27,5	25
H_2O	27,5	20	12,5	5

В первую колбу добавляют несколько капель 1% раствора крахмала и 20 мл 1/60 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Отмечают время начала реакции. В дальнейшем методика работы такая же, как и при определении порядка реакции по отношению к ионам Fe^{3+} . Опытные и расчетные данные заносят в таблицы, аналогичные таблицам при определении порядка реакции по отношению к Fe^{3+} . Порядок реакции по отношению к I^- находят из графика $\lg 1/\beta - \lg c_{\text{I}^-}$.

Общий порядок реакции равен сумме частных порядков по отношению к Fe^{3+} и I^- :

$$n = n_1 + n_2$$

Допуская механизм реакции

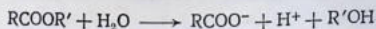


и применяя к промежуточному веществу I_2^- принцип стационарности, можно получить

$$n = n_1 + n_2 = 1 + 2 = 3$$

Работа 2. Изучение скорости омыления сложных эфиров в присутствии ионов водорода

Цель работы. Определение среднего значения константы скорости реакции омыления сложного эфира (например, метил- или этилацетата) водой при двух температурах и энергии активации реакции



Омыление эфира в нейтральном водном растворе практически не происходит, но его можно осуществить в присутствии ионов водорода, которые являются катализатором реакции.

При большом избытке воды скорость омыления будет зависеть только от концентрации эфира, т. е. реакция будет первого порядка. Поэтому скорость ее определяется по уравнениям (9.6) и (9.8), т. е.

$$-\frac{dc}{dt} = k(c_{\text{эф}}^0 - c_x) \quad \text{и} \quad k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{\text{эф}}^0}{c_{\text{эф}}^0 - c_x} \quad (9.53)$$

где $c_{\text{эф}}^0$ — начальная концентрация эфира; c_x — концентрация прореагировавшего эфира (равная концентрация образовавшейся кислоты); $(c_{\text{эф}}^0 - c_x)$ — концентрация эфира в данный момент времени t .

Порядок выполнения работы. В тщательно вымытую колбу вместимостью 250 мл наливают 200 мл раствора сильной кислоты*. Затем в колбу с кислотой прибавляют 10 мл этилацетата и смесь энергично взбалтывают до полного растворения эфира. Из колбы отбирают пипеткой две пробы, каждая из которых вливается в отдельную колбу с заранее налитым в нее из бюретки раствором 0,15 н. $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Объем раствора гидроксида бария V берется в зависимости от концентрации кислоты: если концентрация сильной кислоты составляет 0,1 н., то объем раствора гидроксида бария должен быть 45 мл, при концентрациях же кислоты 0,2 н. и 0,3 н. объемы раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ будут соответственно 50 мл и 60 мл. Колбы с пробамми закрывают и помещают в воздушный термостат с температурой 50—60 °С.

Затем остатки реакционной смеси разливают поровну в две плоскодонные колбы, одну из которых ставят в термостат с температурой 25 °С, другую — в термостат с температурой 35 °С. Заранее готовят охлажденную до 0—5 °С дистиллированную воду (около 1 л), которая потребуется для разбавления реакционных проб.

Так как по мере течения реакции количество кислоты непрерывно увеличивается, то о скорости процесса судят по увеличению количества $\text{Ba}(\text{OH})_2$, идущего на титрование проб реагирующей смеси.

* Концентрации растворов HCl , HNO_3 и H_2SO_4 указываются преподавателем.

После того как содержимое проб примет температуру термостатов (15—20 мин), начинают измерения. Время взятия первой пробы принимают условно за нуль.

Для торможения реакции в коническую колбу предварительно наливают 40—50 мл охлажденной дистиллированной воды. Затем быстро вливают 10 мл реакционной смеси, отобранной сухой пипеткой и взятой при температуре 35°C. Пробу титруют 0,15 н. раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в присутствии фенолфталеина. Титрование считается законченным, если розовая окраска держится в течение нескольких секунд. За момент взятия пробы принимают момент вливания смеси в холодную воду. После этого берут пробу при температуре 25°C и делают те же операции.

В дальнейшем пробы отбирают попеременно из обеих колб. Промежутки времени выбирают такими, чтобы количество $\text{Ba}(\text{OH})_2$ при последующих титрованиях каждый раз возрастало примерно на 1 мл. По мере протекания реакции скорость ее падает, поэтому промежутки времени надо соответственно увеличивать. Реакцию следует вести в течение 3—4 ч, отбирая по 6—8 проб из каждой колбы.

После окончания отбора проб, колбы, находящиеся в воздушном термостате, вынимают и непрореагировавший $\text{Ba}(\text{OH})_2$ титруют 0,1 н. раствором HCl . Определяют средний объем V' 0,1 н. раствора HCl , пошедший на титрование.

Для расчета константы скорости реакции формула (9.53) преобразуется к виду

$$k = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{V_{\infty} - V_0}{V_{\infty} - V_{\tau}}$$

где V_0 , V_{τ} и V_{∞} — объемы растворов гидроксида бария, пошедшие на титрование проб в начальный момент реакции, в момент времени τ и при полном завершении реакции соответственно.

Значение V_{∞} рассчитывается из данных анализа двух проб, которые были поставлены в воздушный термостат:

$$V_{\infty} = V - x$$

где V — объем раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$, добавленный к пробам перед помещением их в воздушный термостат (45 мл, 50 мл или 60 мл в зависимости от концентрации используемой кислоты).

Величина x , соответствующая избыточному объему раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$, который был взят для обеспечения полного протекания реакции гидролиза эфира, пропорциональна среднему объему V' 0,1 н. HCl :

$$x = aV'$$

где a — коэффициент пропорциональности, определяемый из данных титрования 10 мл раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0,1 н. раствором HCl , равный $a = 10/V''$; V'' — объем 0,1 н. раствора HCl до точки эквивалентности.

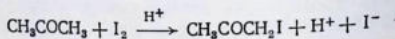
Найдя среднее значение константы скорости при температурах 25 °С и 35 °С, по уравнению (9.37) вычисляют энергию активации E .

Значения τ , V_{τ} , $(k_{\text{ср}})_{t_1}$, $(k_{\text{ср}})_{t_2}$ и E заносят в таблицу.

$t_1 = 25^\circ\text{C}$			$t_2 = 35^\circ\text{C}$			E , кДж/моль
τ , с	V_{τ} , мл	k , с ⁻¹	τ , с	V_{τ} , мл	k , с ⁻¹	
		$k_{\text{ср}} =$			$k_{\text{ср}} =$	

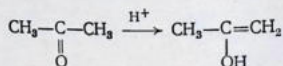
Работа 3. Изучение скорости реакции иодирования ацетона

Цель работы. Определение среднего значения константы скорости реакции иодирования ацетона в кислой среде:

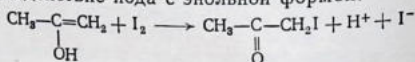


Процесс иодирования ацетона в кислой среде является автокаталитическим и протекает в две стадии:

1) реакция энолизации ацетона:



2) взаимодействие иода с энольной формой:



Первая реакция протекает сравнительно медленно, вторая — быстро и практически до конца. Поэтому скорость процесса в целом определяется скоростью энолизации ацетона; она пропорциональна концентрации ацетона и ионов водорода, т. е. в соответствии с уравнениями (9.9) и (9.10)

$$-\frac{dc}{d\tau} = k(c_{\text{ац}}^0 - c_x)(c_{\text{H}^+}^0 + c_x)$$

и

$$k = \frac{2,3}{\tau(c_{\text{ац}}^0 + c_{\text{H}^+}^0)} \cdot \lg \frac{c_{\text{ац}}^0(c_{\text{H}^+}^0 + c_x)}{c_{\text{H}^+}^0(c_{\text{ац}}^0 - c_x)} \quad (9.54)$$

где $c_{\text{ац}}^0$ — начальная концентрация ацетона; $c_{\text{H}^+}^0$ — начальная концентрация ионов водорода; c_x — концентрация ацетона, подвергшегося превращению (или концентрация ионов водорода, образовавшихся в реакции) за время τ .

Порядок выполнения работы. После установки термостата на указанную преподавателем температуру в мерную колбу вместимостью 250 мл наливают 25 мл 0,1 н. раствора иода в

4%-ном растворе KI, добавляют 25 мл 1 н. HCl и доливают дистиллированной водой несколько ниже метки (примерно на 20 мл). Затем колбу погружают в термостат и спустя 15—20 мин добавляют примерно 10 г 15%-ного (масс.) раствора ацетона в воде (навеску раствора ацетона берут на аналитических весах). После вливания ацетона содержимое колбы быстро доводят до метки добавлением дистиллированной воды, термостатированной при той же температуре. Смесь энергично взбалтывают и тотчас отбирают сухой пипеткой первую пробу в объеме 25 мл, а колбу во избежание улетучивания ацетона закрывают пробкой. Время отбора первой пробы принимается за время начала иодирования ($\tau=0$).

Эту пробу вливают в 25 мл 0,1 н. раствора NaHCO_3 и содержание иода определяют титрованием 0,01 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутствии крахмала.

За ходом реакции наблюдают путем отбора и анализа проб реакционной смеси через определенные промежутки времени. Рекомендуется производить титрование примерно через 30, 60, 90, 120, 160 и 180 мин после начала опыта при 20—25 °C и примерно через каждые 15 мин при температуре больше 30 °C.

Результаты наблюдений заносят в таблицу:

τ , мин	Объем 0,01 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, мл	$c_{\text{иод}}^0$, моль/л	$c_{\text{H}^+}^0$, моль/л	c_x , моль/л	Константа скорости k , с^{-1}
					$k_{\text{ср}} =$

Величина c_x определяется по уравнению:

$$c_x = \frac{n_0 - n_\tau}{25} \cdot \frac{N}{2}$$

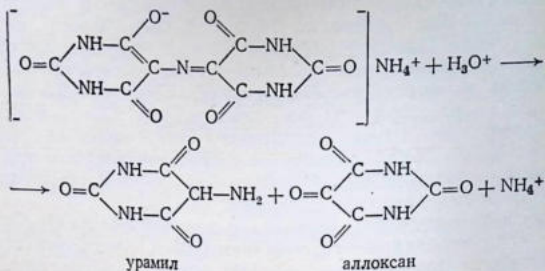
где n_0 и n_τ — число миллилитров раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшее на титрование соответственно первой и данной проб; N — нормальность раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Подставляя в расчетное уравнение значения $c_{\text{иод}}^0$, $c_{\text{H}^+}^0$, c_x и τ , вычисляют константу скорости k и записывают ее значения в таблицу. После этого определяют $k_{\text{ср}}$.

Работа 4. Изучение скорости разложения мурексида в кислой среде

Цель работы. 1. Определение среднего значения константы скорости разложения мурексида в кислой среде при двух температурах. Расчет энергии активации и энтропии активации по уравнениям (9.37) и (9.39). 2. Изучение влияния концентрации водородных ионов на скорость разложения мурексида.

В кислой среде мурексид (аммонийная соль пурпуровой кислоты) разлагается на урамил и аллоксан:



Если концентрация ионов водорода сн^+ в кинетическом опыте значительно больше концентрации мурексида, то скорость этой реакции описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка (9.6). Константа скорости k пропорциональна концентрации ионов водорода:

$$k = k_0 C_H +$$

где k_0 — коэффициент пропорциональности, численно равный константе скорости реакции при концентрации ионов водорода $c_{H^+} = 1$ моль/л.

Реакция разложения мурексидов в кислой среде сопровождается изменением окраски от фиолетовой до бесцветной. Поэтому для изучения кинетики реакции используется спектрофотометрический метод.

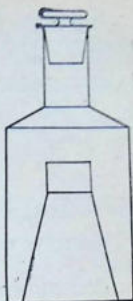
Порядок выполнения работы. Измерения оптической плотности реакционной смеси производят на фотоэлектроколориметре. Светофильтр — зеленый. Длина кюветы $l = 1$ см. Описание устройства фотоэлектроколориметра и устройства приспособления для термостатирования кюветы даны в гл. 4 в разд. «Экспериментальная часть. Спектры поглощения жидкостей и растворов.»

Реакционную смесь готовят в сосуде, изображенном на рис. 9.3. В одну из внутренних частей сосуда наливают 5 мл раствора мурексида, имеющего оптическую плотность $D=0,8-1,0$ при длине кюветы 1 см, а в другую — 5 мл раствора кислоты, указанной преподавателем. Сосуд с раствором помещают в термостат. Через 10—15 мин сосуд вынимают из термостата и встряхивают. Реакционную смесь наливают в правую кювету фотоэлектроколориметра и измеряют оптическую плотность через определенные промежутки времени.

Для получения более точных результатов рекомендуется определять оптическую плотность следующим образом. Измеряют начальное значение оптической плотности, затем тотчас же устанавливают на шкале барабана значение оптической плот-

Рис. 9.3. Сосуд для приготовления реакционной смеси.

ности на 0,02 меньше (до ближайшего целого значения) и в момент прохождения стрелки гальванометра через нуль шкалы включают секундомер. Затем снова снижают значение оптической плотности на барабане фотоэлектроколориметра на 0,02 и отмечают время прохождения стрелки гальванометра через нуль и т. д. Момент включения секундомера принимается за начало реакции.



Опыт прекращают, когда оптическая плотность исследуемого раствора достигает значений, близких к 0,1.

Результаты кинетических измерений заносят в таблицу. Значение константы скорости рассчитывают по приведенной ниже формуле

$$k = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{D_0}{D}$$

где D_0 и D — оптические плотности реакционной смеси при $\tau=0$ и в момент времени τ .

Время реакции τ , с	Оптическая плотность D	k , с ⁻¹

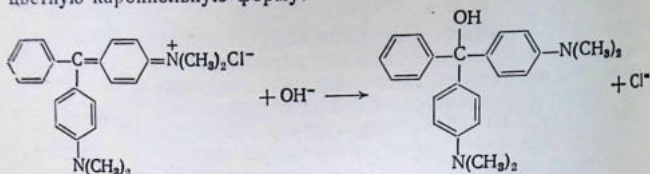
Для определения энергии активации E и энтропии активации $\Delta S^\ddagger$ кинетические измерения выполняют при двух температурах. Расчет E и $\Delta S^\ddagger$ производят по уравнениям (9.37) и (9.39).

При исследовании влияния концентрации ионов водорода на скорость реакции можно использовать растворы кислот HCl или H_2SO_4 с концентрациями 0,001—0,005 моль-экв/л.

Работа 5. Изучение скорости реакции малахитового зеленого с ионами гидроксида в присутствии солей

Цель работы. Изучение влияния ионной силы раствора на константу скорости взаимодействия малахитового зеленого с гидроксид-ионом.

В щелочной среде малахитовый зеленый превращается в бесцветную карбинольную форму:



Скорость реакции изучается спектрофотометрическим методом.

При избытке OH^- скорость реакции описывается уравнением реакции первого порядка

$$k = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{c_0}{c} = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{D_0}{D}$$

где D_0 и D — оптические плотности раствора в начале реакции и в момент времени τ .

Порядок выполнения работы. Кинетические измерения выполняют на фотоэлектроколориметре, снабженном приспособлением для термостатирования. Светофильтр — оранжевый. Длина кюветы 1 см.

При исследовании влияния ионной силы раствора на скорость реакции малахитового зеленого с ионами гидроксила проводят пять кинетических опытов. Раствор реакционной смеси готовят в специальном сосуде (см. рис. 9.3). В одну из внутренних частей сосуда наливают растворы 0,02 н. NaOH и 0,4 н. KNO_3 и воду, а в другую — 10 мл раствора малахитового зеленого, имеющего оптическую плотность приблизительно 0,8—1 при длине кюветы 1 см. Объемы реагентов, необходимые для приготовления реакционной смеси, приведены в таблице:

Раствор	Объем раствора, мл				
	опыт 1	опыт 2	опыт 3	опыт 4	опыт 5
0,02 н. NaOH	5	5	5	5	5
0,4 н. KNO_3	5	4	3	2	1
H_2O	0	1	2	3	4

Сосуд с растворами помещают в термостат (не допускать смешения растворов). Готовят фотоэлектроколориметр для измерений оптической плотности: устанавливают нуль отсчета, помещают в левую кювету воду (раствор сравнения), а правую оставляют пустой в гнезде фотоэлектроколориметра с целью ее термостатирования. Через 10—15 мин сосуд с растворами энергично встряхивают. Растворы реакционной смеси

наливают в правую кювету и измеряют оптическую плотность через различные промежутки времени (до значения $D=0,1$). Рекомендации для более точного определения D приведены в работе 4.

Концентрации NaOH и KNO₃ в реакционной смеси рассчитывают по формуле

$$c = c_1 V_1 / 20$$

где c_1 и V_1 — концентрация и объем рабочего раствора NaOH (или KNO₃).

Ионная сила раствора $I = 1/2 (c_{\text{Na}^+} + c_{\text{OH}^-} + c_{\text{K}^+} + c_{\text{NO}_3^-})$, так как $z^2 = 1^2 = 1$ (c — в моль/л).

Кинетические данные заносят в таблицу:

Номер опыта	c_{NaOH} , моль/л	c_{KNO_3} , моль/л	$I = 1/2 \sum z^2 c_i$	τ , с	D	$\lg D$

Константу скорости рассчитывают из графика зависимости $\lg D - \tau$ по формуле

$$k = -2,3 \lg \alpha$$

где $\lg \alpha$ — тангенс угла наклона прямой.

Строят график зависимости $\lg k$ от $I^{1/2}(1+I^{1/2})$ и полученное значение тангенса наклона сравнивают с теоретическим его значением, рассчитанным по формуле (9.45).

Работа 6. Изучение влияния состава водноорганического растворителя на кинетику гидролиза монозамещенного бензолсульфохлорида

Цель работы. Изучение влияния состава водноорганического растворителя на константу скорости, энергию и энтропию активации гидролиза монозамещенного бензолсульфохлорида.

В водноорганическом растворителе гидролиз монозамещенного бензолсульфохлорида протекает по уравнению:



где R — $n=\text{NO}_2$; $m=\text{NO}_2$; $n=\text{Cl}$; $m=\text{Cl}$ и другие заместители.

Природа водноорганического растворителя и его состав оказывают существенное влияние на скорость этой реакции, энергию и энтропию активации.

Согласно теоретическим представлениям влияние среды на скорость реакции связано с взаимодействием молекул растворителя с молекулами реагентов, промежуточными веществами, которые возникают в ходе реакции, и с активированным комплексом.

По теории активированного комплекса влияние растворителя на константу скорости реакции описывается уравнением Бренстеда — Бьеррума (9.43), из которого следует, что влияние растворителя на константу скорости реакции определяется его влиянием на коэффициенты активности реагентов и активированного комплекса. Коэффициент активности j полярной молекулы в растворителе с диэлектрической проницаемостью ϵ определяется уравнением Кирквуда:

$$\lg \gamma = - \frac{\mu^2}{2,3kT r^3} \cdot \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}$$

где μ и r — дипольный момент и радиус молекулы соответственно.

Используя уравнения Бренстеда — Бьеррума и Кирквуда, получено уравнение

$$\lg k = \lg k_0 + \frac{1}{2,3kT} \left(\frac{\mu_{\neq}^2}{r_{\neq}^3} - \frac{\mu_1^2}{r_1^3} - \frac{\mu_2^2}{r_2^3} \right) \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}$$

где k и k_0 — константы скорости реакции в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ и $\epsilon=1$; соответственно μ_1 , μ_2 и $\mu_{\neq}$ — дипольные моменты реагентов и активированного комплекса; r_1 , r_2 и $r_{\neq}$ — радиусы молекул реагентов и активированного комплекса.

Данное уравнение не учитывает влияния специфического взаимодействия (образование молекулярных комплексов) реагентов с растворителем, поэтому линейная зависимость между $\lg k$ и $\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}$ возможна лишь при отсутствии этого взаимодействия.

Поскольку в результате гидролиза монозамещенного бензолсульфохлорида образуются ионы, то за скоростью реакции можно следить по возрастанию электропроводности реакционной смеси во времени. Удельная электропроводность раствора КЖ-102 в комплексе с помощью кондуктометров (например, ной смеси может быть самописцем). Сопротивление реакционного переменного тока с цифровыми мостами (Р-5010, Р-5016 и др.).

Порядок выполнения работы. В реакционный сосуд наливают 20 мл водноорганического растворителя. Сосуд с раствором помещают в термостат. Через 10—15 мин в растворитель реакционную смесь тщательно перемешивают до полного растворения навески бензолсульфохлорида, в раствор погружают электроды для измерения электропроводности. Измерения проводят изводят через 10—30 с в зависимости от скорости протекания реакции.

Между текущей концентрацией продуктов реакции и удельной электропроводностью имеется линейная зависимость. Поэтому вместо концентрации вещества в уравнение константы

скорости реакции (9.8) можно подставить соответствующие величины удельной электропроводности

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\kappa_{\infty} - \kappa_0}{\kappa_{\infty} - \kappa_{\tau}} \quad (9.56)$$

где κ_{τ} и κ_{∞} — удельная электропроводность реакционной смеси в момент времени τ от начала протекания реакции и при полном ее завершении соответственно; условно за начало реакции может быть принято время полного растворения навески сульфохлорида; κ_0 — соответствующая этому времени электропроводность.

Трудность расчета констант скорости по уравнению (9.56) состоит в том, что необходимо знать удельную электропроводность раствора при полном завершении реакции κ_{∞} , которую для медленных реакций определить довольно сложно. В этой связи в практике кинетических измерений для определения констант скорости реакции первого порядка используют метод Гуггенгейма, который позволяет обойтись при расчете константы скорости без знания величины κ_{∞} .

Сущность метода Гуггенгейма состоит в том, что константу скорости реакции рассчитывают на основании электропроводностей реакционных смесей в момент времени τ_1 и $\tau_2 = 2\tau_1$. При этом уравнение для расчета константы скорости принимает вид

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\kappa_{\tau_1} - \kappa_0}{\kappa_{\tau_2} - \kappa_{\tau_1}}$$

где κ_{τ_1} и κ_{τ_2} — удельные электропроводности раствора в момент времени τ_1 и $\tau_2 = 2\tau_1$ от начала реакции.

Если в кинетическом опыте измеряется сопротивление реакционной смеси, то константу скорости реакции рассчитывают по формуле

$$k = \frac{1}{\tau_1} \ln \left[\left(1 - \frac{R_{\tau_1}}{R_0} \right) / \left(\frac{R_{\tau_1}}{R_{\tau_2}} - 1 \right) \right] \quad (9.57)$$

где R_{τ_1} , R_{τ_2} и R_0 — сопротивления раствора в момент времени τ_1 , $\tau_2 = 2\tau_1$ и $\tau = 0$ от начала реакции соответственно.

При расчете констант скорости по методу Гуггенгейма опытные данные и результаты расчета заносят в таблицу.

τ_1 , с	$\tau_2 = 2\tau_1$, с	κ_1 , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹ (или R_1 , Ом)	κ_2 , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹ (или R_2 , Ом)	k , с ⁻¹
				$k_{\text{ср}} =$

Определение константы скорости выполняют в 3—4 водно-органических растворителях с различным содержанием воды или в одном водноорганическом растворителе при трех температурах (по заданию преподавателя). Строят графики в координатах k — молярная доля воды в растворителе, $\lg k - 1/(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$. Значения ϵ берут из таблицы.

Таблица 9.1. Значения диэлектрических проницаемостей при 25°C

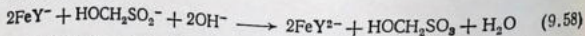
Вода — ацетон				Вода — Диоксан			
[H ₂ O], % (масс.)	ε	[H ₂ O], % (масс.)	ε	[H ₂ O], % (масс.)	ε	[H ₂ O], % (масс.)	ε
10	26,2	50	50,6	10	6,07	50	35,5
20	31,5	60	55,74	20	11,86	60	44,5
30	37,33	70	61,90	30	19,07	70	53,2
40	43,39	80	67,62	40	27,21	80	63,5

Значения энергии активации и энтропии активации рассчитывают по уравнениям (9.37) и (9.39).

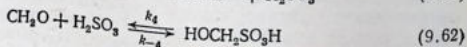
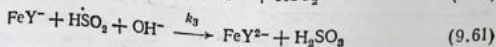
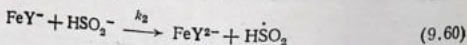
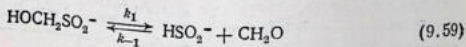
Работа 7. Полярографическое исследование кинетики восстановления комплексоната железа (III) гидроксиметилсульфинатом натрия (ронгалитом)

Цель работы. Изучение влияния добавок формальдегида на скорость восстановления комплексоната железа (III) ронгалитом. Определение стационарной концентрации интермедиата и констант скоростей отдельных стадий.

Динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) образует растворимые соединения со многими металлами. В щелочной среде ЭДТА присутствует в виде четырехзарядного аниона, который обозначим символом Y⁴⁻. Реакция восстановления комплексоната железа (III) ронгалитом в таком случае запишется:



Эта реакция имеет большое практическое значение, являясь стадией процесса иницирования полимеризации в производстве синтетического каучука. Суммарная реакция (9.58) состоит из ряда последовательно-параллельных процессов, которые в соответствии с литературными данными можно представить следующей схемой:



Интермедиатами данного процесса являются частицы HSO_2^- и $\dot{\text{HSO}}_2$. Приведенную схему реакций можно описать следую-

щими дифференциальными уравнениями:

$$-\frac{d[\text{FeY}^-]}{d\tau} = k_2[\text{FeY}^-][\text{HSO}_2^-] + k_3[\text{FeY}^-][\dot{\text{HSO}}_2][\text{OH}^-] \quad (9.63)$$

$$\frac{d[\text{HSO}_2^-]}{d\tau} = k_1[\text{R}^-] - k_{-1}[\text{HSO}_2^-][\text{CH}_2\text{O}] - k_2[\text{FeY}^-][\text{HSO}_2^-] \quad (9.64)$$

$$\frac{d[\dot{\text{HSO}}_2]}{d\tau} = k_2[\text{FeY}^-][\text{HSO}_2^-] - k_3[\text{FeY}^-][\dot{\text{HSO}}_2][\text{OH}^-] \quad (9.65)$$

Поскольку в квазистационарном режиме

$$\frac{d[\text{HSO}_2^-]}{d\tau} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{d[\dot{\text{HSO}}_2]}{d\tau} = 0$$

из (9.64) и (9.65) имеем:

$$[\text{HSO}_2^-] = \frac{k_1[\text{R}^-]}{k_{-1}[\text{CH}_2\text{O}] + k_2[\text{FeY}^-]} \quad (9.66)$$

$$[\dot{\text{HSO}}_2] = \frac{k_1 k_2 [\text{R}^-]}{k_3 [\text{OH}^-] (k_{-1} [\text{CH}_2\text{O}] + k_2 [\text{FeY}^-])} \quad (9.67)$$

Подставляя (9.66) и (9.67) в (9.63) получим, что скорость реакции равна:

$$r = -\frac{d[\text{FeY}^-]}{d\tau} = \frac{2k_1 k_2 [\text{R}^-][\text{FeY}^-]}{k_{-1}[\text{CH}_2\text{O}] + k_2[\text{FeY}^-]} \quad (9.68)$$

Уравнение (9.68) записано без учета быстропротекающей стадии (9.62), благодаря чему в него входит текущая концентрация формальдегида. Изменяя ее путем введения добавок формальдегида, можно провести экспериментальную проверку полного кинетического уравнения и выполнить расчет констант отдельных элементарных реакций. Для этого преобразуем кинетическое уравнение (9.68) к виду:

$$\frac{1}{r} = A + B \frac{[\text{CH}_2\text{O}]}{[\text{FeY}^-]} \quad (9.69)$$

где

$$A = \frac{1}{2k_1[\text{R}^-]}, \quad B = \frac{k_{-1}}{2k_1 k_2 [\text{R}^-]}$$

Если в систему вводить добавки формальдегида, то

$$[\text{CH}_2\text{O}] = [\text{CH}_2\text{O}]_{\text{ст}} + [\text{CH}_2\text{O}]_{\text{доб}} \quad (9.70)$$

где $[\text{CH}_2\text{O}]_{\text{ст}}$ — стационарная концентрация формальдегида, устанавливающаяся согласно схеме реакций (9.59)–(9.61); $[\text{CH}_2\text{O}]_{\text{доб}}$ — концентрация добавки.

* Здесь и дальше $[\text{R}^-]$ означает концентрацию аниона гидроксиметилсульфината $\text{HOCH}_2\text{SO}_2^-$.

бавки. С учетом (9.70) уравнение (9.69) запишется в виде

$$\frac{1}{r} = A + B \frac{[\text{CH}_2\text{O}]_{\text{ст}} + [\text{CH}_2\text{O}]_{\text{доб}}}{[\text{FeY}^-]} \quad (9.71)$$

Из (9.71) следует, что результаты измерения скорости реакции при постоянной концентрации добавки формальдегида и различной текущей концентрации комплексоната железа(III) или при постоянной текущей концентрации комплексоната и переменной концентрации формальдегида, нанесенные на график, соответственно, в координатах $1/r = f(1/[\text{FeY}^-])$ и $1/r = f([\text{CH}_2\text{O}]_{\text{доб}})$ должны представлять прямые линии. Постоянная A , рассчитанная как отрезок, отсекаемый прямыми на оси ординат, позволит оценить значение константы скорости расщепления ронгалита k_1 . Соблюдение линейных зависимостей в указанных выше координатах и совпадение значений константы k_1 , найденных по обоим графическим зависимостям, явится подтверждением правильности кинетического уравнения (9.68) и схемы стадий, на которой оно основано. Определив тангенс угла наклона прямой $1/r = f([\text{CH}_2\text{O}]_{\text{доб}})$, можно рассчитать отношение констант скорости элементарных реакций:

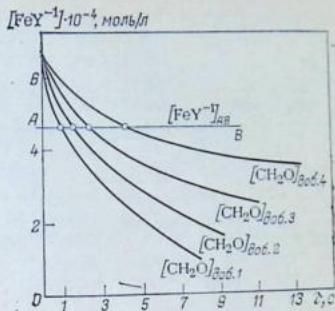
$$\frac{k_{-1}}{k_1 k_2} = 2 [\text{R}^-] [\text{FeY}^-] \operatorname{tg} \alpha \quad (9.72)$$

Тангенс угла наклона прямой $1/r = f(1/[\text{FeY}^-]) \operatorname{tg} \beta$ позволяет рассчитать стационарную концентрацию формальдегида $[\text{CH}_2\text{O}]_{\text{ст}}$, поскольку все остальные члены уравнения известны:

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{k_{-1}}{2 k_1 k_2 [\text{R}^-]} ([\text{CH}_2\text{O}]_{\text{ст}} + [\text{CH}_2\text{O}]_{\text{доб}}) \quad (9.73)$$

Порядок выполнения работы. Изменение концентрации железа (III) в ходе реакции регистрируется посредством полярографа ОН-105 с записывающим устройством. Рабочим электродом является ртутный капельный электрод с периодом капания 5 с. и скоростью истечения ртути 0,72 мг/с. В качестве вспомогательного электрода служит донная ртуть; электродом сравнения — насыщенный каломельный электрод. Катодное восстановление FeY^- проводится при потенциале — 0,90В относительно насыщенного каломельного электрода. Полярограф работает в потенциостатическом режиме: постоянство потенциала поддерживается автоматически, регистрируемой величиной является значение предельного диффузионного тока $I_{\text{диф}}$. Для осуществления количественных определений и соблюдения прямо пропорциональной зависимости между предельным током и концентрацией определяемого вещества необходимо, чтобы скорость поступления разряжающегося иона в приэлектродный слой определялась только процессом диффузии. Процесс миграции — перемещение ионов под действием сил электрического поля — должен быть исключен. С этой целью в исследуемом электролите создают достаточную концентрацию постороннего

Рис. 9.4. Кинетические кривые восстановления FeY^{-1} в зависимости от концентрации добавки формальдегида $[\text{CH}_2\text{O}]_{\text{доб.}}$.



электролита, называемого в полярографии фоном. Добавление фонового электролита обеспечивает также высокую электропроводность и определенную кислотность раствора. В настоящей работе в качестве фона используется буферный раствор Бриттона — Робинсона с $\text{pH} = 10,8 \div 11$. Для его приготовления к 100 см³ раствора, содержащего в расчете на 1 дм³ борной кислоты — 0,84 г, ледяной уксусной кислоты — 2,5 см³, концентрированной (~85%) фосфорной кислоты — 2,2 см³, добавляют 83 см³ 0,2 М раствора гидроксида натрия.

Работу выполняют, начиная с построения градуировочного графика зависимости предельного тока $i_{\text{диф}}$ от концентрации комплексоната железа (III) в растворе. Растворы комплексоната готовят в фоновом электролите Робинсона — Бриттона разбавлением исходного, имеющего концентрацию $8 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ $[\text{FeY}^-]$. Полярографирование проводят при непрерывном барботаже аргона, что необходимо для полного удаления кислорода из исследуемых растворов.

Чтобы получить кинетическую кривую восстановления комплексоната железа (III), в полярографическую ячейку помещают раствор FeY^- в фоновом электролите и продувают его в течение 10—15 мин аргоном. Этого времени достаточно, чтобы раствор принял заданную температуру и освободился от растворенного в нем кислорода. На полярографе устанавливают поляризующее напряжение —0,90 В и, не прерывая барботажа аргона, с помощью шприца в ячейку вводят раствор ронгалита в фоновом электролите. Объем раствора ронгалита подбирают таким образом, чтобы его концентрация в ячейке была на порядок выше, чем концентрация FeY^- . Затем регистрируют изменение катодного тока восстановления комплексоната железа (III) i во времени. Используя градуировочный график, экспериментальные данные $i = f(\tau)$ пересчитывают на $[\text{FeY}^-] = f(\tau)$ и получают графическое изображение кинетической кривой. Кривые получают в зависимости от концентрации добавки формальдегида, которую меняют в пределах $1 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. По ним графическим методом определяют скорости реакции восстановления комплексоната железа (III). С этой целью серию кинетических кривых, представленных на рис. 9.4, пересекают прямой АВ, отвечающей определенному

значению текущей концентрации комплексоната $[\text{FeY}]_{\text{ав}}$. В точках пересечения строят касательные к кривым и по тангенсам угла их наклона находят скорости реакции r в зависимости от концентрации формальдегида. Чтобы найти скорости процесса восстановления в зависимости от текущей концентрации $[\text{FeY}]$, выбирают одну из кинетических кривых, отвечающую, например, добавке $[\text{CH}_2\text{O}]_{\text{доб. 1}}$, и находят тангенсы углов наклона касательных, проведенных к различным точкам кривой. Каждой точке соответствует своя текущая концентрация $[\text{FeY}]'$.

Затем строят графические зависимости $1/r = f([\text{CH}_2\text{O}]_{\text{доб. 1}})$ и $1/r = f(1/[\text{FeY}]')$ и по соотношениям (9.69) — (9.73) рассчитывают значения константы скорости расщепления гидроксиметилсульфината k_1 и стационарную концентрацию формальдегида $[\text{CH}_2\text{O}]_{\text{ст.}}$.

Результаты кинетических измерений заносят в таблицы.

Время реакции t , с	Катодный ток i , мА	Концентрация $[\text{FeY}]$, моль/дм ³	Концентрация $[\text{CH}_2\text{O}]_{\text{доб. 1}}$, моль/дм ³	Расчетные данные					
				r , моль/дм ³ ·с	$\frac{1}{r}$, дм ³ ·с/моль	$\frac{A}{r}$, дм ³ ·с/моль	$\frac{k_1}{1/c}$	$\text{tg } \alpha$	$\frac{k-1}{k_1 k_2}$

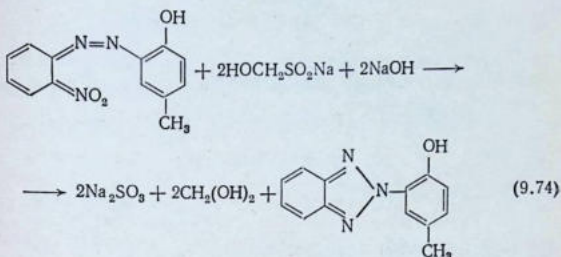
Температура
Концентрация гидроксиметилсульфината в ячейке $[\text{R}]$ °С моль/дм³
Концентрация добавки формальдегида $[\text{CH}_2\text{O}]_{\text{доб. 1}}$ моль/дм³

Время реакции t , с	Катодный ток i , мА	Концентрация $[\text{FeY}]$, моль/дм ³	$[\text{FeY}]$, моль/дм ³	Расчетные данные					
				$\frac{1}{[\text{FeY}]}$, дм ³ /моль	r , моль/дм ³ ·с	$\frac{1}{r}$, дм ³ ·с/моль	$\frac{A}{r}$, дм ³ ·с/моль	$\frac{k_1}{1/c}$	$\text{tg } \beta$

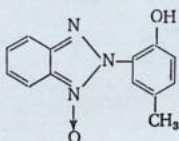
Работа 8. Колориметрическое исследование кинетики и механизма восстановления нитроазокрасителя (НАК) гидроксиметилсульфинатом натрия в щелочной среде

Цель работы. Экспериментальная проверка кинетического уравнения реакции восстановления НАК гидроксиметилсульфинатом натрия; расчет эффективной константы скорости процесса в целом и константы скорости первой элементарной стадии.

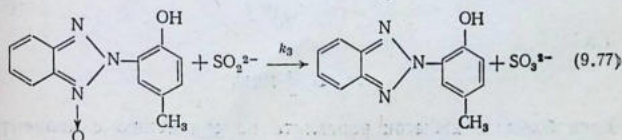
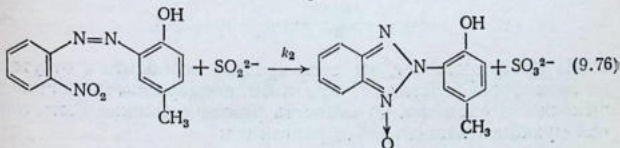
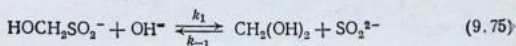
Реакция восстановления НАК гидроксиметилсульфинатом лежит в основе отечественного способа производства препарата «беназол П», который используется в качестве светостабилизирующей добавки к полимерным материалам. Восстановление осуществляется в щелочной среде по суммарной реакции:



Процесс (9.74) протекает через стадию образования промежуточного продукта восстановления НАК-N-оксида бензтриазола:



Можно предположить, что восстановление НАК гидроксиметилсульфинатом натрия описывается следующей схемой элементарных стадий:



Для того чтобы проверить достоверность схемы реакций (9.75) — (9.77), необходимо вывести уравнение скорости на ее основе и сопоставить его с экспериментальными кинетическими данными. Согласно (9.76) скорость восстановления НАК описывается дифференциальным уравнением

$$-\frac{d[\text{НАК}]}{d\tau} = k_2 [\text{НАК}] [\text{SO}_2^{2-}] \quad (9.78)$$

Обозначим концентрацию N-оксида бензтриазола через [N] и используем условие квазистационарного приближения:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{SO}_2^{2-}]}{d\tau} &= k_1 [\text{R}^-] [\text{OH}^-] - k_{-1} [\text{SO}_2^{2-}] [\text{CH}_2(\text{OH})_2] - \\ &\quad - k_2 [\text{НАК}] [\text{SO}_2^{2-}] - k_3 [\text{N}] [\text{SO}_2^{2-}] = 0 \end{aligned} \quad (9.79)$$

$$\frac{d[\text{N}]}{d\tau} = k_2 [\text{НАК}] [\text{SO}_2^{2-}] - k_3 [\text{N}] [\text{SO}_2^{2-}] = 0 \quad (9.80)$$

Из (9.79) и (9.80) следует, что

$$[\text{SO}_2^{2-}] = \frac{k_1 [\text{R}^-] [\text{OH}^-]}{k_{-1} [\text{CH}_2(\text{OH})_2] + k_2 [\text{НАК}] + k_3 [\text{N}]} \quad (9.81)$$

$$[\text{N}] = \frac{k_2}{k_3} [\text{НАК}] \quad (9.82)$$

Подстановка (9.81) и (9.82) в (9.78) дает кинетическое уравнение

$$r = -\frac{d[\text{НАК}]}{d\tau} = \frac{k_2 k_1 [\text{НАК}] [\text{R}^-] [\text{OH}^-]}{k_{-1} [\text{CH}_2(\text{OH})_2] + 2k_2 [\text{НАК}]} \quad (9.83)$$

Согласно (9.83) скорость восстановления НАК является функцией от концентрации красителя, формальдегида и щелочности раствора. Если допустить, что в отсутствие добавок формальдегида

$$k_{-1} [\text{CH}_2(\text{OH})_2] \ll k_2 [\text{НАК}]$$

то уравнение (9.83) упростится:

$$r = -\frac{d[\text{НАК}]}{d\tau} = \frac{k_1}{2} [\text{R}^-] [\text{OH}^-] \quad (9.84)$$

Из (9.83) вытекает, что если процесс проводить в отсутствие добавок формальдегида и при этом поддерживать постоянной щелочность раствора, то скорость реакции должна быть линейной функцией концентрации ронгалита:

$$r = k'_{\Phi} [\text{R}^-] \quad (9.85)$$

где

$$k'_{\Phi} = \frac{k_1}{2} [\text{OH}^-]$$

Взяв большой избыток ронгалита по сравнению с концентра-

щей НАК и обеспечивая тем самым условие $[R^-] = \text{const}$, получим

$$r = k''_{\text{эф}}[\text{OH}^-] \quad (9.85)$$

где

$$k''_{\text{эф}} = \frac{k_1}{2} [R^-]$$

Уравнения (9.85) и (9.86) позволяют рассчитать константу скорости элементарной реакции расщепления гидроксиметилсульфината k_1 .

Порядок выполнения работы. Кинетические измерения проводят с помощью фотоэлектроколориметра ФЭК-М в соответствии с методикой, изложенной в гл. 4. Выполняют градуировку фотоэлектроколориметра по растворам НАК известной концентрации. Последние готовят разбавлением исходного раствора, имеющего концентрацию не выше $8 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Измерение оптической плотности растворов D проводят с зеленым светофильтром ($\lambda_{\text{эф}} = 500$ нм) в кювете с $l = 1$ см.

Реакционную смесь готовят в сосуде, изображенном на рис. 9.3. Во внутреннюю часть сосуда наливают отмеренные количества щелочи и раствора НАК. Во вторую часть осторожно по стенке наливают раствор гидроксиметилсульфината натрия. Для исследования влияния щелочности среды можно использовать раствор NaOH или KOH с концентрацией $0,1 \div 2$ моль/дм³. Концентрация ронгалита в растворе может меняться в пределах $2 \cdot 10^{-4} \div 2 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³. Заполненный сосуд помещают в термостат на 10—15 мин. Затем его вынимают и быстро встряхивают. Реакционную смесь наливают в термостатированную кювету фотоэлектроколориметра и измеряют оптическую плотность сначала через 30 с, затем интервалы времени между измерениями увеличивают. Используя градуировочный график, экспериментальные данные $D = f(\tau)$ пересчитывают на $c = f(\tau)$, после чего графическим методом определяют скорость реакции r , частные порядки по НАК, гидроксиметилсульфинату и щелочи. По соотношениям (9.85) и (9.86) находят значения эффективных констант скоростей $k'_{\text{эф}}$ и $k''_{\text{эф}}$, а по ним — константу скорости k_1 .

Результаты кинетических измерений заносят в таблицу.

Температура	°C
Концентрация гидроксиметилсульфината в кювете	моль/дм ³
Концентрация щелочи в кювете	моль/дм ³

Время реакции τ , с	Оптическая плотность, D	Концентрация НАК c , моль/дм ³	Расчетные данные				
			r	$k'_{\text{эф}}$	$-2k'_{\text{эф}} \frac{k_1}{[\text{OH}^-]}$	$k''_{\text{эф}}$	$-2k''_{\text{эф}}/[R^-]$

КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ И ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Гетерогенными называются такие физико-химические процессы, которые протекают на границе раздела фаз. К ним относятся процессы растворения твердых тел и газов, испарения и кристаллизации, горения угля, восстановления оксидов металлов, а также электрохимические и каталитические реакции, протекающие на поверхности твердых тел.

Протекание гетерогенных процессов всегда сопровождается переносом массы реагирующих веществ, поскольку собственно химическое превращение происходит на границе раздела фаз, а сами реагенты — в объеме одной или нескольких фаз реакционной системы. Таким образом, наряду со стадиями, в которых происходит химическое превращение, гетерогенные процессы включают стадии диффузионного переноса массы и адсорбции реагентов на поверхности раздела фаз. Именно этим обстоятельством обусловлены специфические кинетические закономерности гетерогенных реакций. Ниже особенности кинетики гетерогенных реакций рассмотрены на примере гетерогенно-каталитических реакций, протекающих в газовой или жидкой фазах на твердых катализаторах.

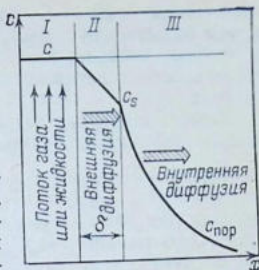
СТАДИИ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Выделяют пять стадий гетерогенно-каталитических реакций: диффузия реагирующих веществ к поверхности; адсорбция исходных веществ; химическая реакция на поверхности; десорбция продуктов реакции; диффузия их от поверхности в объем. Перечисленные выше стадии, кроме диффузионных, имеют химическую природу, поэтому вторую, третью и четвертую стадии объединяют одним названием — химический процесс на поверхности.

При стационарном протекании процесса возможен случай, когда одна из стадий протекает вдали от равновесия, а в остальных стадиях устанавливается состояние, близкое к равновесию (квазиравновесие). Тогда скорость неравновесной стадии в прямом направлении, равная разности скоростей в прямом и обратном направлениях квазиравновесных стадий, будет много меньше значений самих этих скоростей. Такая стадия определяет скорость и кинетические закономерности всего процесса и называется лимитирующей. В зависимости от того, какая из указанных выше стадий является лимитирующей, различают

Рис. 10.1. Распределение концентрации реагирующего вещества у поверхности и внутри зерна катализатора:

I — газовая или жидкая фаза; *II* — диффузионный слой у внешней поверхности гранулы катализатора; *III* — пористая гранула катализатора.



следующие области протекания реакции: внешнелдиффузионную, внутрлдиффузионную и кинетическую. Переход из одной области в другую сопровождается изменением наблюдаемых на опыте кинетических закономерностей (порядка реакции, энергии активации), которые определяются природой и характером лимитирующей стадии.

Большинство катализаторов представляют собой отдельные гранулы (частицы) с очень пористой структурой. Геометрическая поверхность гранул образует внешнюю поверхность, а поверхность пор — внутреннюю. Последняя во много раз превышает внешнюю поверхность. Для того чтобы исходные вещества могли адсорбироваться и реагировать между собой, они из объема газовой или жидкой фазы должны продиффундировать к внешней поверхности гранулы, а затем по порам гранулы к внутренней поверхности катализатора. В первом случае говорят о внешней, а во втором о внутренней диффузии реагирующих веществ. При этом диффузия в поры сопровождается химической реакцией на стенках пор. Поэтому концентрация реагирующих веществ в порах по мере удаления от внешней поверхности гранулы будет уменьшаться. Распределение концентрации реагирующего вещества в каталитической системе представлено на рис. 10.1.

Внешняя диффузия. Скорость внешней диффузии зависит от разности концентраций в объеме раствора или газовой фазы и у внешней поверхности гранулы катализатора. Эта зависимость может быть выражена следующим уравнением:

$$v = \frac{D}{\delta} S_{\text{гр}} (c - c_s) \quad (10.1)$$

где D — коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; δ — толщина диффузионного слоя, м ; $S_{\text{гр}}$ — внешняя поверхность катализатора, м^2 ; c — концентрация реагирующего вещества в объеме жидкой или газовой фазы, $\text{кмоль}/\text{м}^3$; c_s — концентрация вещества у внешней поверхности гранулы катализатора, $\text{кмоль}/\text{м}^3$.

Если внешняя диффузия будет лимитирующей стадией, то $c_s \rightarrow 0$. Из уравнения (10.1) видно, что при $c_s \rightarrow 0$ скорость диффузии прямопропорциональна концентрации c диффундирующего вещества. С уменьшением размеров частиц катализатора внешняя поверхность увеличивается, соответственно растет и скорость внешней диффузии. Величина δ уменьшается с увеличением скорости движения жидкой или газообразной фазы

относительно твердой. Поэтому скорость внешней диффузии будет тем больше, чем больше скорость протекания газа или жидкости через неподвижный слой катализатора или чем больше интенсивность перемешивания суспензии катализатора в жидкой фазе.

Скорость диффузии возрастает с температурой. Энергия активации диффузионного процесса, найденная из уравнения

$$D = D_0 e^{-E_d/RT} \quad (10.2)$$

и равная для газовых или жидких сред $(4 \div 10) \cdot 10^3$ Дж/моль, значительно меньше энергии активации для химических реакций. В связи с этим скорость диффузионного процесса с увеличением температуры растет медленнее, чем скорость химических реакций.

Таким образом, если каталитическая реакция протекает во внешедиффузионной области, то на опыте должны наблюдаться следующие кинетические закономерности: порядок реакции по реагирующему веществу — первый; скорость реакции зависит от размеров частиц катализатора и скорости потока газа или жидкости через слой катализатора; энергия активации процесса не превышает $(4 \div 8) \cdot 10^3$ Дж/моль.

Внутренняя диффузия. Диффузия реагирующих веществ в порах катализатора протекает за счет разности концентраций на внешней поверхности c_s и в объеме зерна катализатора $c_{пор}$. Понижение концентрации реагирующих веществ $c_{пор}$ приводит к неполному использованию внутренней поверхности зерна катализатора. В этом случае говорят о наличии внутридиффузионного торможения реакции. Степень использования поверхности f может быть выражена следующим уравнением:

$$f = v_{наб}/v_s \quad (10.3)$$

где $v_{наб}$ — скорость реакции, которая непосредственно наблюдается на опыте для катализатора с определенным размером частиц; v_s — скорость реакции, которая наблюдалась бы в отсутствие диффузионного торможения, т. е. при условии, что концентрация реагирующего вещества по всей глубине частицы равняется c_s .

Скорость реакции, определяемая на опыте, зависит от размеров частиц катализатора R , эффективного коэффициента диффузии в частице D^* и константы скорости процесса на поверхности k_s . Эта зависимость для реакции первого порядка, протекающей на сферических гранулах, выражается уравнением

$$v_{наб} = k_{наб} c_s = \frac{3k_s}{BR} \left(\frac{e^{BR} + e^{-BR}}{e^{BR} - e^{-BR}} - \frac{1}{BR} \right) c_s \quad (10.4)$$

где $B = \sqrt{k_s/D^*}$ — параметр реакции; $k_{наб}$ — наблюдаемая на опыте константа скорости при наличии диффузионного торможения; k_s — константа скорости реакции в отсутствие диффузионного торможения; R — радиус шарообразных частиц катализатора.

В уравнении (10.4) константы $k_{\text{наб}}$ и k_S отнесены к единице объема катализатора.

Из (10.3) и (10.4) следует:

$$f = \frac{k_{\text{наб}}}{k_S} = \frac{3}{BR} \left(\frac{e^{BR} + e^{-BR}}{e^{BR} - e^{-BR}} \right) = 3\Psi(BR) \quad (10.5)$$

Если B и R малы ($BR \rightarrow 0$), то $f \rightarrow 1$, а $k_{\text{наб}} \rightarrow k_S$. Если B и R велики ($BR \rightarrow \infty$), то первый член в скобках приблизительно равен единице, а второй — нулю. Тогда

$$f = \frac{3}{R} \sqrt{D^*/k_S} \quad (10.6)$$

$$c_{\text{наб}} = k_{\text{наб}} c_S = \frac{3 \sqrt{D^*/k_S}}{R} c_S \quad (10.7)$$

Из уравнений (10.5), (10.6) и (10.7) вытекает, что измельчение частиц катализатора будет приводить к увеличению степени использования поверхности и скорости каталитического процесса, если внутренняя диффузия является лимитирующей стадией.

Адсорбция. Поглощение газов или паров поверхностью твердого тела называется адсорбцией. Адсорбированные молекулы могут проникать и в объем твердого тела. В этом случае имеет место явление абсорбции. Иногда оба явления наблюдаются одновременно.

Величина адсорбции характеризуется количеством вещества, поглощенного 1 м² поверхности или 1 г адсорбента, и измеряется в моль/м² или в моль/г. Различают два типа адсорбционных процессов: физическую и химическую адсорбцию (хемосорбцию). Первый тип адсорбции обусловлен силами межмолекулярного взаимодействия (силами Ван-дер-Ваальса) между молекулами адсорбирующегося вещества и атомами поверхности. Второй тип адсорбции обусловлен силами химического сродства. При физической адсорбции молекулы на поверхности сохраняют в основном свои химические свойства. В этом случае процесс адсорбции можно уподобить конденсации вещества на поверхности твердого тела. При хемосорбции происходит ослабление химических связей, частичный или полный распад молекулы на атомы или радикалы с образованием поверхностных соединений с твердым телом. Хемосорбированные молекулы часто обладают высокой реакционной способностью и могут выступать в качестве промежуточных соединений в каталитической реакции. В некоторых каталитических реакциях скорость адсорбции определяет скорость всего процесса в целом.

Согласно представлениям Лэнгмюра скорость адсорбционно-го процесса равна разности скоростей адсорбции молекул на свободной поверхности и их десорбции с занятой части поверхности:

$$v_a = k_a p (1 - \theta) - k_d \theta \quad (10.8)$$

где k_a и k_d — константы скорости адсорбции и десорбции соответственно;

p — давление газа над поверхностью; θ — степень заполнения поверхности адсорбированным веществом.

Величина θ может быть выражена через отношение адсорбции при данном заполнении поверхности к предельной адсорбции при $\theta=1$:

$$\theta = a/a_{\infty} \quad (10.9)$$

где a и a_{∞} — адсорбция при данном заполнении поверхности и в насыщенном мономолекулярном слое соответственно.

Если устанавливается адсорбционное равновесие, то:

$$k_a p (1 - \theta) = k_d \theta \quad (10.10)$$

$$\theta = Kp/(1 + Kp)$$

Учитывая (10.9), можно записать:

$$a = a_{\infty} Kp/(1 + Kp) \quad (10.10a)$$

где K — константа адсорбционного равновесия.

Адсорбционная константа K зависит от температуры. Эта зависимость выражается следующим уравнением:

$$K = K_0 e^{-\Delta H_a/RT} \quad (10.11)$$

где ΔH_a — дифференциальная теплота адсорбции.

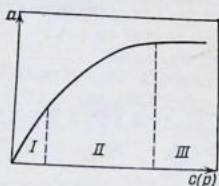
Уравнения (10.10) и (10.10a) называются изотермой адсорбции и выражают зависимость адсорбции от давления вещества в газовой фазе при постоянной температуре. На рис. 10.2 изображена изотерма адсорбции по Лэнгмюру. На изотерме можно выделить три области адсорбции.

Область низких давлений I. В этом случае $Kp \ll 1$, и уравнение (10.10a) переходит в следующее:

$$a = a_{\infty} Kp = Hp \quad (10.12)$$

где $H = a_{\infty} K$ — адсорбционная константа Генри.

Из уравнения (10.12) следует, что при низких давлениях адсорбция пропорциональна давлению.



Область средних давлений II. Адсорбция описывается полным уравнением Лэнгмюра (10.8).

Область высоких давлений III. В этом случае $Kp \gg 1$, адсорбция достигает своего макси-

Рис. 10.2. Изотерма адсорбции по Лэнгмюру.

мального значения и не зависит от давления адсорбирующего вещества:

$$a = a_{\infty} \quad (10.12a)$$

Если на поверхности адсорбируется смесь разных веществ, то адсорбция каждого компонента определяется выражением:

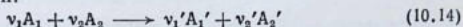
$$a_1 = a_{\infty} \frac{K_1 p_1}{1 + K_1 p_1 + K_2 p_2} \quad (10.13)$$

$$a_2 = a_{\infty} \frac{K_2 p_2}{1 + K_1 p_1 + K_2 p_2} \quad (10.13a)$$

Из уравнений (10.13) и (10.13a) следует, что адсорбция одного вещества должна уменьшать адсорбцию другого тем в большей степени, чем больше его адсорбируемость. Уравнения (10.10), (10.13) могут быть использованы для описания адсорбции из растворов. В этом случае парциальные давления следует заменить на концентрации веществ в растворе.

Уравнение Лэнгмюра описывает некоторые случаи физической адсорбции газов и паров, адсорбцию из растворов и применяется для описания хемосорбции и кинетических закономерностей гетерогенно-каталитических реакций.

Химическая реакция на поверхности. Химические превращения на поверхности могут быть описаны кинетическими уравнениями, аналогичными для гомогенных реакций. Так, для одностадийной реакции:



протекающей на поверхности, скорость пропорциональна степени заполнения поверхности θ_i соответствующими компонентами реакции:

$$v = k \theta_{A_1}^{v_1} \theta_{A_2}^{v_2} \quad (10.15)$$

В частности, для мономолекулярной реакции, протекающей на поверхности, скорость химического процесса подчиняется уравнению:

$$v = k \theta_A \quad (10.16a)$$

а для бимолекулярной:

$$v = k \theta_{A_1} \theta_{A_2} \quad (10.16b)$$

Реакция между веществами A_1 и A_2 может протекать также при столкновении молекул A_1 из газовой или жидкой фазы с молекулами вещества A_2 , адсорбированными на поверхности. Так как число ударов о поверхность пропорционально парциальному давлению вещества в газовой фазе или его концентрации в жидкости, то скорость бимолекулярной реакции в этом случае будет подчиняться уравнению:

$$v = k \theta_{A_2} p_{A_1} \quad (10.17)$$

Уравнения (10.15) и (10.16) не могут быть непосредственно применены для расчета скорости каталитического процесса, так

как содержат величины θ_{A_1} и θ_{A_2} , которые обычно недоступны измерению. В связи с этим в кинетических уравнениях величины θ_{A_1} и θ_{A_2} заменяются концентрациями c_{A_1} , c_{A_2} или парциальными давлениями p_{A_1} , p_{A_2} реагирующих веществ в жидкой или газообразной фазах.

Наиболее простые выражения для скорости получаются, если процесс лимитируется химическим актом на поверхности, а на стадии адсорбции устанавливается равновесие. В этом случае степень заполнения поверхности может быть выражена через давления компонентов в газовой фазе с помощью уравнения Лэнгмюра. Если вещества A_1 и A_2 адсорбируются независимо друг от друга, то степень заполнения поверхности веществами A_1 и A_2 выражается соответственно:

$$\begin{aligned}\theta_{A_1} &= K_1 p_{A_1} / (1 + K_1 p_{A_1}) \\ \theta_{A_2} &= K_2 p_{A_2} / (1 + K_2 p_{A_2})\end{aligned}\quad (10.18)$$

Из уравнений (10.16б) и (10.18) получается выражение для скорости реакции на поверхности:

$$\begin{aligned}v &= k \frac{K_1 p_{A_1} K_2 p_{A_2}}{(1 + K_1 p_{A_1})(1 + K_2 p_{A_2})} = \\ &= k \frac{K_1 K_2 p_{A_1} p_{A_2}}{1 + K_1 p_{A_1} + K_2 p_{A_2} + K_1 K_2 p_{A_1} p_{A_2}}\end{aligned}\quad (10.19)$$

Уравнение (10.19) может принимать различные формы в зависимости от адсорбируемости веществ и условий проведения процесса.

1. Если адсорбируемость A_1 велика, а A_2 мала, то $K_1 p_{A_1} \gg 1$ и $K_2 p_{A_2} \ll 1$. Тогда

$$v = k p_{A_2} \quad (10.20)$$

где $k_1 = k K_2$.

Реакция подчиняется уравнению первого порядка по компоненту A_2 , а порядок по компоненту A_1 равен нулю.

2. Если адсорбируемость и концентрации A_1 и A_2 малы, то $K_1 p_{A_1} + K_2 p_{A_2} + K_1 K_2 p_{A_1} p_{A_2} \ll 1$ и

$$v = k_2 p_{A_1} p_{A_2} \quad (10.21)$$

где $k_2 = k K_1 K_2$.

Реакция будет первого порядка по обоим компонентам.

3. Если адсорбируемость и концентрации A_1 и A_2 достаточно велики, то $K_1 p_{A_1} + K_2 p_{A_2} + K_1 K_2 p_{A_1} p_{A_2} \gg 1$ и

$$v = k \quad (10.22)$$

Реакция подчиняется уравнению нулевого порядка по обоим компонентам.

Указанные закономерности наблюдаются, например, при каталитическом гидрировании непредельных органических соединений, при восстановлении нитросоединений в жидкой фазе.

Если адсорбция компонентов реакции подчиняется уравнениям (10.13) и (10.13а), то скорость бимолекулярной реакции:

$$v = k \frac{K_1 p_{A_1} K_2 p_{A_2}}{(1 + K_1 p_{A_1} + K_2 p_{A_2})^2} \quad (10.23)$$

Для необратимой мономолекулярной реакции, когда продукт реакции A'_1 сильно адсорбируется на поверхности, выражение для скорости по (10.13) и (10.16а) принимает вид:

$$v = k \frac{K_1 p_{A_1}}{1 + K_1 p_{A_1} + K'_1 p'_{A_1}} \quad (10.24)$$

где K'_1 — адсорбционный коэффициент для продукта реакции; p'_{A_1} — его парциальное давление в газовой фазе.

Уравнению (10.24) подчиняется реакция каталитического дегидрирования некоторых углеводородов и спиртов. Скорость жидкофазных каталитических реакций может быть выражена уравнениями, аналогичными (10.19) и (10.24). Так, для реакции разложения пероксида водорода на поверхности твердых катализаторов скорость может быть выражена уравнением

$$v = k \frac{K_n c_n}{1 + K_n c_n} \quad (10.24a)$$

где c_n — концентрация пероксида водорода; K_n — его адсорбционная константа.

Таким образом, вид кинетического уравнения и порядок гетерогенных реакций могут меняться в зависимости от условий проведения процесса, характера и величины адсорбции исходных веществ и продуктов реакции.

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Зависимость скорости гетерогенно-каталитических реакций от температуры описывается уравнением Аррениуса:

$$\lg k = \lg B - \frac{E}{RT} \quad (10.25)$$

где k — константа скорости; E — энергия активации.

Если энергия активации рассчитана из уравнения (10.25) по температурной зависимости константы скорости отдельной стадии каталитического процесса, то она будет отвечать истинной энергии активации $E_{\text{ист}}$ этой стадии. Если каталитический процесс протекает через лимитирующую стадию, то истинной энергией активации процесса следует считать энергию активации этой стадии. Например, для реакций, лимитирующей стадией которых является адсорбция, энергия активации адсорбции может рассматриваться как истинная. На практике обычно

имеют дело с каталитическим процессом в целом. Константа скорости, определяемая на опыте, в этом случае включает константы скорости или константы равновесия отдельных стадий этого процесса. Энергия активации, рассчитанная по уравнению (10.25) соответственно включает в себя энергии активации и тепловые эффекты этих стадий и называется поэтому кажущейся энергией активации $E_{\text{наб}}$.

Выражение, связывающее между собой $E_{\text{ист}}$ и $E_{\text{наб}}$, зависит от механизма процесса и вида кинетического уравнения. Так, для реакции, скорость которой выражается уравнением (10.20)

$$E_{\text{наб}} = E_{\text{ист}} + \Delta H_{\text{a}, \text{A}_2} \quad (10.26)$$

Если же скорость реакции описывается уравнением (10.21), то

$$E_{\text{наб}} = E_{\text{ист}} + \Delta H_{\text{a}, \text{A}_1} + \Delta H_{\text{a}, \text{A}_2} \quad (10.26\text{a})$$

где $\Delta H_{\text{a}, \text{A}_1}$ и $\Delta H_{\text{a}, \text{A}_2}$ — теплоты адсорбции вещества A_1 и A_2 .

Уравнения (10.26) и (10.26a) получаются из уравнений (10.20) и (10.21), если в них поставить выражения (10.25) и (10.11).

Характерным для каталитических реакций является то, что кажущаяся энергия активации может изменяться с температурой. Причиной этого может быть смена лимитирующей стадии (переход реакции из кинетической во внутридиффузионную область), изменение механизма или сложный характер кинетики реакции. Например, энергия активации реакции окисления ацетилена при температурах ниже 463 К равна 70 кДж/моль, а при температурах выше 573 К — 28 кДж/моль. Это объясняется тем, что при повышении температуры реакция переходит из кинетической области во внутридиффузионную область.

Аналогичное объяснение имеет зависимость кажущейся энергии активации каталитической реакции от размеров частиц катализатора. Уменьшение размеров частиц катализатора способствует переходу реакции из диффузионной области в кинетическую, что сопровождается увеличением энергии активации приблизительно в два раза. Например, уменьшение размеров частиц никелевого катализатора от 20 до 3 мкм приводит к увеличению энергии активации реакции восстановления *p*-нитрофенола в жидкой фазе от 22 до 40 кДж/моль.

Таким образом, энергия активации, найденная на опыте, может зависеть от характера лимитирующей стадии реакции, вида кинетического уравнения и характера адсорбции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

КИНЕТИКА ЖИДКОФАЗНЫХ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

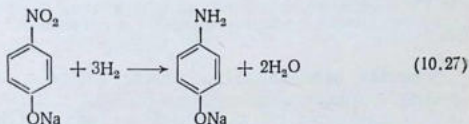
Ниже описаны работы по исследованию кинетики реакций каталитической гидрогенизации и разложения пероксида водорода. Реакции каталитической гидрогенизации находят широкое

применение в промышленности для получения полупродуктов органического синтеза, например ароматических аминов из нитросоединений, циклогексанола и циклогексанона из фенола, углеводородов этиленового ряда из ацетиленовых производных. В качестве катализаторов в этих реакциях применяют платину, палладий, никель или в виде высокодисперсных порошков, или нанесенных на различные носители: кизельгур, оксид хрома, оксид алюминия, уголь. Реакция разложения пероксида водорода используется в качестве модельной для оценки каталитической активности оксидов, комплексных соединений переходных металлов, фталоцианинов, порфиринов и природных ферментов.

Работа 1. Изучение кинетики восстановления нитросоединений водородом в жидкой фазе на никеле Ренэя

Цель работы. Определение порядка и кинетических констант каталитической реакции восстановления *n*-нитрофенолята натрия в воднощелочных средах.

Реакция



протекает на поверхности катализатора между адсорбированными молекулами *n*-нитрофенолята натрия и водорода. Водород и нитросоединение адсорбируются независимо друг от друга, а так как опыт проводится при атмосферном давлении, которое не меняется в ходе опыта, то степень заполнения поверхности водородом θ_{H_2} , выражаемая уравнением (10.18), остается постоянной. Тогда, включая первый сомножитель в уравнении (10.19) в константу и используя концентрацию нитросоединения вместо парциального давления c_{RNO_2} , можно получить выражение для скорости восстановления нитросоединения в форме:

$$v = \frac{k_1 c_{\text{RNO}_2}}{1 + K_2 c_{\text{RNO}_2}} \quad (10.28)$$

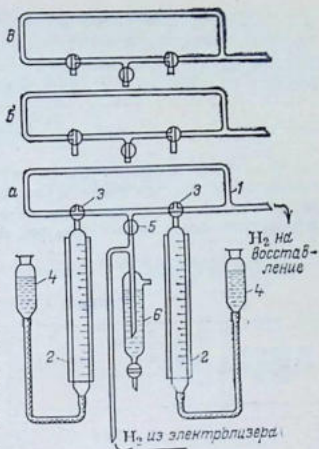
где k_1 включает константу реакции k , адсорбционную константу K_2 и парциальное давление водорода над жидкостью.

При концентрациях *n*-нитрофенолята натрия больше 0,1% ($K_2 c_{\text{RNO}_2} \gg 1$) реакция подчиняется уравнению нулевого порядка:

$$v = k_1 / K_2 = k^0 \quad (10.29)$$

Рис. 10.5. Система бюреток для измерения скорости поглощения водорода:

1 — распределительная гребенка; 2 — бюретки; 3 — трехходовые краны; 4 — уравнивающие склянки; 5 — кран для отключения системы от электролизера; 6 — маностат.



определенный объем раствора (80—100 см³) и вновь герметизируют систему. Для удаления воздуха из реакционного сосуда система продувается водородом, который периодически проверяется на присутствие в нем кислорода. После продувки системы закрывают кран 10, набирают водород в бюретки, трехходовые краны ставят в положение б. Реакционный сосуд помещают в термостат, установленный на заданную температуру, присоединяют электроды к потенциометру и включают мотор 5 (см. рис. 10.3). С помощью автотрансформатора 6 устанавливают скорость вращения мешалки, равную 3—4 тыс. об/мин. После того как потенциал катализатора и уровень запорной жидкости в бюретке перестанут изменяться, можно считать, что установка готова для проведения опыта.

Порядок выполнения работы. Включают термостат и с помощью контактного термометра устанавливают заданную температуру. После того как установка подготовлена к опыту, опускают реакционный сосуд в термостат и набирают в бюретки водород, устанавливая уровни запорной жидкости в нижнем положении. С помощью автотрансформатора устанавливают число оборотов мешалки, равное 3—4 тыс. об/мин, включают потенциометр и ленту самописца. После того как уровень в бюретке перестанет меняться и раствор примет температуру термостата (обычно через 5—10 мин), включают мотор и с помощью медицинского шприца вводят определенное количество раствора *п*-нитрофенолята натрия и вновь включают мотор. Моментом начала реакции считается включение мотора. Отсчет времени по секундомеру производится каждые 15 с с регистрацией израсходованного водорода на бюретке, при этом жидкость в бюретках и уравнивательных склянках необходимо поддерживать на одном уровне. Окончание восстановления определяется по постоянству уровня жидкости в бюретке в течение 2 мин.

Так как активность катализатора несколько меняется после первого ввода нитропродукта, то опыт повторяют. Для выясне-

ния влияния концентрации восстанавливаемого вещества на скорость реакции опыт повторяют для различного количества нитропродукта. Отсчитанный по бюретке объем водорода приводят к нормальным условиям по следующей формуле:

$$V^0 = \frac{(p_{\text{бар}} - p_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot 273}{760T} V \quad (10.32)$$

где V^0 — объем водорода, приведенный к нормальным условиям, см³; V — измеренный объем, см³; $p_{\text{бар}}$ — барометрическое давление, мм рт. ст.; $p_{\text{H}_2\text{O}}$ — давление паров воды при соответствующей температуре, мм рт. ст.; T — температура вблизи газовой бюретки, К.

Полученные данные заносят в таблицы.

Условия проведения опыта

Температура в лаборатории, К	Барометрическое давление, мм рт. ст.	Температура опыта, К	Масса катализатора, г	Размер частиц катализатора, мкм	Объем растворителя, см ³

Результаты опыта

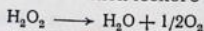
№ п/п	Количество гидрируемого вещества Q, моль	Время опыта τ , с	Деления бюретки, см ³	Объем поглощенного водорода, V_{τ} , нсм ³	Скорость поглощения водорода v , нсм ³ /с	$\lg \frac{V_{\infty} - V_{\tau}^0}{V_{\infty}}$

На основании данных второй таблицы стоят графики в координатах $V^0_{\tau} - \tau$, $v - V^0_{\tau}$ и $\lg [1 - (V^0_{\tau}/V^0_{\infty})] - \tau$. По тангенсу угла наклона прямолинейного участка кривой $V^0_{\tau} - \tau$ находят скорость реакции v и k^0 [см. уравнение (10.28)], а по прямолинейному участку кривой в координатах $\lg [1 - (V^0_{\tau}/V^0_{\infty})] - \tau$ находят константу k_1 [см. уравнение (10.31)]. Найденные значения константы относят к единице массы катализатора. Объектом гидрирования могут также служить маленовокислый и коричневокислый натрий, аллиловый спирт, ацетон.

Работа 2. Изучение кинетики гетерогенно-каталитического разложения пероксида водорода в жидкой фазе

Цель работы. Определение порядка реакции, наблюдаемой константы скорости и кажущейся энергии активации реакции.

Скорость гетерогенно-каталитического разложения H_2O_2 :



пропорциональна величине адсорбции пероксида водорода на поверхности, и зависимость ее от концентрации описывается уравнением (10.24а). При низких концентрациях пероксида водорода в растворе величина адсорбции пропорциональна концентрации (см. рис. 10.2). Тогда

$$v = kK_{\Pi}c_{\Pi} \quad (10.33)$$

Выражая скорость реакции через количество кислорода, выделившегося в единицу времени, можно записать

$$\frac{dn_{O_2}}{dt} = kK_{\Pi}c_{\Pi}m \quad (10.34)$$

где n_{O_2} — количество выделившегося кислорода; m — масса катализатора.

Так как

$$n_{O_2} = V_{O_2}^{\circ}/22\,400, \quad c_{\Pi} = (V_{\infty}^{\circ} - V_{\tau}^{\circ})/W \cdot 22\,400$$

то скорость реакции может быть выражена следующим уравнением:

$$\frac{dV_{O_2}^{\circ}}{dt} = kK_{\Pi}(V_{\infty}^{\circ} - V_{\tau}^{\circ})m/W \quad (10.35)$$

где W — объем раствора; V_{∞}° и V_{τ}° — соответственно объемы кислорода, выделившегося при полном разложении пероксида водорода и к моменту времени τ ; верхний индекс «0» при объемах V_{∞}° и V_{τ}° указывает, что последние приведены к нормальным условиям.

Уравнение (10.35) можно записать в следующем виде:

$$\frac{dV_{O_2}^{\circ}}{dt} = k_{\text{наб}}(V_{\infty}^{\circ} - V_{\tau}^{\circ})\alpha \quad (10.36)$$

где наблюдаемая константа скорости

$$k_{\text{наб}} = kK_{\Pi} \quad \text{и} \quad \alpha = m/W$$

Проинтегрировав (10.36), получим расчетную формулу для $k_{\text{наб}}$:

$$k_{\text{наб}} = \frac{2,3}{\alpha\tau} \lg \frac{V_{\infty}^{\circ}}{V_{\infty}^{\circ} - V_{\tau}^{\circ}} \quad (10.37)$$

Приготовление катализатора для разложения H_2O_2 . На аналитических весах взвешивают заданные количества мелкодисперсного носителя и катализатора. При использовании в качестве катализатора фталоцианинов переходных металлов (Fe, Mn, Co), а также MnO_2 последние берут из расчета 100—300 мг на 1 г носителя. Общая масса носителя и катализатора должна находиться в пределах 100—500 мг. Носитель и катализатор помещают в агатовую ступку и тщательно перетирают. Для большей однородности полученную смесь просеивают через сито № 0,008.

Изучение кинетики разложения пероксида водорода производится на установке, которая подобна описанной ранее (см. рис. 10.3).

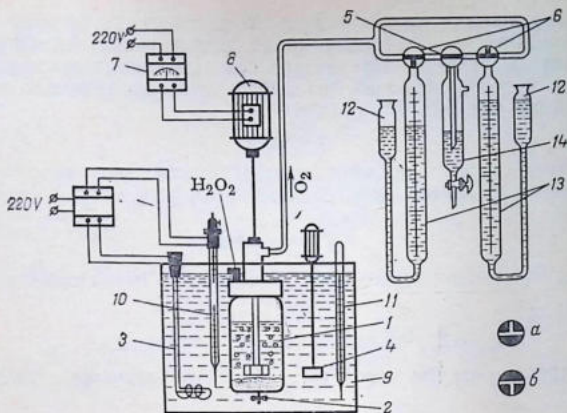


Рис. 10.6. Схема установки для изучения кинетики гетерогеннокаталитического разложения пероксида водорода:

1 — реакционный сосуд; 2 — затяжная гайка; 3 — нагреватель; 4 — мешалка; 5 — двухходовой кран; 6 — трехходовые краны; 7 — реостат; 8 — электромотор; 9 — термостат; 10 — контактный термометр; 11 — термометр; 12 — уравнительная склянка; 13 — газовые бюретки; 14 — маностат.

Порядок выполнения работы. В реакционный сосуд 1 (рис. 10.6) загружают 20 мг полимерного фталоцианина кобальта, нанесенного на 100 мг графита или сажи*, и 100 мл раствора КОН или H_2SO_4 . Концентрация растворов щелочи (или кислоты) задается преподавателем. Реактор закрывают фторопластовой крышкой с мешалкой и с помощью затяжной гайки 2 и струбцины герметизируют его. Затем реакционный сосуд при помощи резинового шланга соединяют с измерительной бюреткой и закрепляют его в термостате. Включают в сеть нагреватель 3 и мешалку 4. Устанавливают температуру в термостате 293 или 298 К. При включении нагревателя на панели загорается неоновая лампочка, которая гаснет при достижении заданной температуры. Температура поддерживается с точностью $\pm 0,1$ градуса. При установившейся температуре перед началом проведения опыта установку проверяют на герметичность. Убедившись в герметичности установки, двухходовым краном 5 соединяют бюретку с атмосферой и заполняют ее водой до начального деления. Затем двухходовой кран ставят в положение «закрыто», при этом трехходовой кран 6 на рабочей бюретке должен находиться в положении а.

* Опыт можно проводить также с катализатором без носителя. В этом случае навеску металлофталоцианина увеличивают до 100 мг.

После выполнения указанных операций включают мешалку, при помощи реостата 7, закрепленного на панели установки, устанавливают скорость вращения в пределах 500—1000 об/мин и в дальнейшем периодически контролируют ее с помощью тахогенератора. В реакционный сосуд медицинским шприцем вводят необходимый объем пероксида водорода (0,8—1 мл 13—17 н. H_2O_2). Во избежание потери части вводимого реагента игла шприца должна полностью входить в штуцер. Одновременно с вводом пероксида водорода включается секундомер. Этот момент считают началом реакции. По мере понижения уровня воды в бюретке уравнительную склянку опускают так, чтобы уровни воды в бюретке и в уравнительной склянке были одинаковыми, а давление в системе было равно атмосферному давлению. Через каждые 15—120 с в зависимости от скорости процесса измеряют объем выделившегося кислорода. Если вместимость одной бюретки недостаточна для измерения объема кислорода, выделившегося при полном разложении пероксида водорода, то поворотом трехходовых кранов б одновременно отключают ее (положение а) и подключают вторую бюретку (положение б), продолжая отсчеты. Время переключения и остаточный объем фиксируют и заносят в таблицу. Опыт считается законченным, если кислород перестает выделяться и уровень воды в бюретке не изменяется в течение 4—5 мин. После окончания опыта производят еще один ввод H_2O_2 . Измерения считают законченными, если результаты двух вводов совпадают. В противном случае производится еще один — контрольный. Аналогично проводят эксперимент и при других температурах до 333—343 К через интервалы 8—10 градусов.

Объем выделившегося кислорода в дальнейшем приводят к нормальным условиям. Значение V_∞ определяют как разность уровней в бюретке в моменты, принятые за окончание и начало реакции. V_∞° в см^3 можно также рассчитать, зная концентрацию H_2O_2 , по соотношению

$$V_\infty^\circ = \frac{c_n V_n}{2} \cdot 22\,400$$

где c_n — исходная концентрация пероксида водорода, моль/ см^3 ; V_n — объем H_2O_2 , вводимый в реакционный сосуд, см^3 .

Результаты полученных измерений заносят в таблицу.

Условия проведения опыта

Катализатор	Содержание катализатора на носителе, мг/г	Масса катализатора, г	Концентрация щелочи, моль/л	Количество вводимого пероксида водорода, моль	Скорость перемешивания, об/мин	Температура опыта, К	Температура воздуха вблизи газовой бюретки, К	Барометрическое давление, мм рт. ст.

Результаты опыта

Время опыта τ , с	Деления бю- ретки, см ³	Объем выделив- шегося кисло- рода V_{τ} , см ³	Объем выделив- шегося кисло- рода при нор- мальных усло- виях V_{τ}° , см ³	Объем выделив- шегося кисло- рода при пол- ном разложе- нии H_2O_2 V_{∞} см ³	Полный объем выделившегося кислорода при нормальных условиях V_{∞}° , см ³	$V_{\infty}^{\circ} - V_{\tau}^{\circ}$, см ³	$\lg(V_{\infty}^{\circ} - V_{\tau}^{\circ})$

На основании данных второй таблицы строят графики в координатах $\lg(V_{\infty}^{\circ} - V_{\tau}^{\circ}) - \tau$ или $1/(V_{\infty}^{\circ} - V_{\tau}^{\circ}) - \tau$ и определяют порядок реакции, а так же средние значения константы скорости. Полученные значения константы скорости, вычисленные графически, сопоставляют с величиной $k_{\text{наб}}$, вычисленной по уравнению (10.37). По вычисленным значениям констант при двух температурах определяют температурный коэффициент скорости. Строят график зависимости $\lg k = f(1/T)$ и по уравнению (10.25) рассчитывают кажущуюся энергию активации.

При изучении кинетики разложения пероксида водорода при одной температуре можно варьировать концентрацию кислоты или щелочи. По полученным данным, как изложено выше, определяют порядок реакции и среднее значение константы скорости.

КИНЕТИКА ГАЗОФАЗНЫХ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Работа 3. Изучение кинетики реакции дегидрирования изопропилового спирта

Цель работы. Определение постоянных уравнения Фроста — Баландина для реакции дегидрирования изопропилового спирта.

Реакцию дегидрирования изопропилового спирта:



изучают в интервале температур 393—473 К на никель-хромовом катализаторе на установке, схема которой изображена на рис. 6.3.

В данной работе для изучения кинетики реакции дегидрирования в газовой фазе используется проточный метод.

Рассмотрим закономерности протекания реакций в проточном реакторе. Допустим, что в реакторе с сечением S и длиной слоя катализатора l (рис. 10.7) протекает необратимая мономолекулярная реакция:



Выделим в реакторе слой катализатора толщиной dl . Если скорость подачи реагента n_0 моль/с, то на входе в слой dl количество реагента равно $n_0 - m$, а на выходе $n_0 - (m + dm)$. Изменение количества вещества за счет реакции равно:

$$dm = vdlS \quad (10.38)$$

где v — скорость реакции, отнесенная к единице объема, занимаемого катализатором.

Так как реакция мономолекулярная, то согласно уравнению (10.15):

$$v = k\theta_A \quad (10.39)$$

Если вещества А, В и С сильно адсорбируются на катализаторе и при протекании реакции устанавливается адсорбционное равновесие, то выражение (10.24) для θ примет вид:

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{K_A p_A + K_B p_B + K_C p_C} \quad (10.40)$$

Парциальное давление i -ого компонента можно выразить через молярную долю и общее давление в системе:

$$p_i = \left(n_i / \sum n_i \right) p \quad (10.41)$$

При этом $n_A = n_0 - m$, $n_B = n_C = m$, $\sum n_i = n_0 + m$.

Подставляя (10.41) в (10.40), получаем:

$$\theta_A = \frac{K_A (n_0 - m)}{K_A (n_0 - m) + K_B m + K_C m} \quad (10.42)$$

Используя уравнения (10.42), (10.38) и (10.39), выразим изменение количества вещества А в слое катализатора:

$$dm = \frac{K_A (n_0 - m) k S dl}{K_A (n_0 - m) + K_B m + K_C m} \quad (10.43)$$

где Sdl — элемент объема катализатора dV_k .

Интегрируя уравнение (10.43) в пределах от 0 до V_k и проводя несложные преобразования, получим:

$$n_0 \ln \frac{n_0}{n_0 - m} - \frac{K_B' + K_C' - 1}{K_B' + K_C'} m = \frac{k}{K_B' + K_C'} V_k \quad (10.44)$$

где $K_B' = K_B/K_A$ и $K_C' = K_C/K_A$ — относительные адсорбционные коэффициенты.

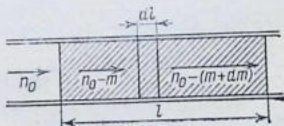


Рис. 10.7. Разрез проточного реактора.

Заменяя m/n_0 через x , а постоянные $(K'_B + K'_C - 1)/(K'_B + K'_C)$ и $k/(K'_B + K'_C)$ соответственно через β и α , получаем уравнение Фроста — Баландина:

$$\frac{n_0}{V_K} \ln \frac{1}{1-x} = \alpha + \frac{n_0}{V_K} \beta x \quad (10.45)$$

Строя зависимость $(-2,3 n_0/V_K) \lg(1-x)$ от $(n_0/V_K)x$, находят значения кинетических констант α и β .

Порядок выполнения работы. Порядок подготовки к опыту тот же самый, что и при определении константы равновесия этой реакции. После того как катализатор восстановлен и температура в системе достигла заданной, начинают подачу изопропилового спирта в реакционное пространство, при этом пробоотборник устанавливается на нижний штуцер. Скорость подачи должна быть выбрана таким образом, чтобы степень превращения на этом штуцере была меньше равновесного значения. Каждую минуту производят отсчет по газовой бюретке и рассчитывают скорость выделения водорода. После установления постоянной скорости выделения водорода отбирается проба на хроматографический анализ. Такая операция повторяется при последовательно увеличивающейся скорости подачи изопропилового спирта в реактор. Всего проводится 6—8 опытов, результаты которых заносят в таблицу.

Температура воздуха вблизи газовой бюретки К

Температура опыта К

Атмосферное давление мм рт. ст.

Скорость подачи спирта, моль/с	Объем катализатора, см ³	Время, с	Деление бюретки, см ³	Скорость выделения водорода, см ³ /с	Состав пробы, %	
					ацетон	спирт

Скорость выделения газа приводят к нормальным условиям ($v^\circ_{H_2}$) и рассчитывают скорость выделения водорода в моль/с:

$$n_{H_2} = v^\circ_{H_2} / 22\,400$$

Степень превращения рассчитывается двумя методами.

1. По скорости выделения водорода:

$$x' = n_{H_2} / n_0$$

2. По результатам хроматографического анализа:

$$x'' = \frac{g_{au}/M_{au}}{(g_{au}/M_{au}) + (g_{cn}/M_{cn})}$$

где g — массовая доля соответствующего компонента в сконденсированной фазе; M — молекулярная масса.

Результаты расчетов заносят в таблицу.

n_0/V_K	x'	x''	$x_{\text{ср}} = \frac{x' + x''}{2}$	$x_{\text{ср}} \frac{n_0}{V_K}$	$-2,3 \lg(1-x)$	$-\frac{n_0}{V_K} 2,3 \lg(1-x)$

По данным таблицы строят график в координатах уравнения (10.40), по которому находят константы α и β .

ГЛАВА 11

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

Перенос электричества в проводниках первого рода — металлах осуществляется движением электронов по проводнику в направлении от отрицательного полюса источника тока к положительному. В проводниках второго рода — электролитах перенос электричества осуществляется движением ионов. Анионы в электрическом поле движутся к положительно заряженному электроду — аноду, катионы — к отрицательно заряженному электроду — катоду (рис. 11.1).

Допустим, что в растворе содержится k различных ионов. Обозначим скорость в электрическом поле i -ого иона через v_i (в см/с), концентрацию его через c_i (в моль экв/л), расстояние между электродами через L (в см) и разность потенциалов между электродами через E (в В). Под воздействием электрического поля через сечение S (в см²) за 1 с пройдет $v_i S c_i / 1000$ моль эквивалентов i -ого сорта ионов.

Согласно закону Фарадея, 1 моль экв ионов переносит один фарадей (F) электричества. Отсюда i -ым сортом ионов за 1 с через сечение S будет перенесено количество электричества: $v_i S F c_i / 1000$. Очевидно, количество электричества, перенесенное за 1 с через сечение S всеми k ионами, присутствующими в растворе, будет равно: $\sum v_i S F c_i / 1000$. Количество электричества

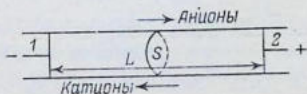


Рис. 11.1. Схема переноса электричества ионами:

1, 2 — электроды.

(в Кл), прошедшее через раствор за 1 с, есть сила тока I (в А).

Отсюда

$$I = \sum v_i S F c_i / 1000 \quad (11.1)$$

Скорость движения иона в растворе пропорциональна напряженности электрического поля E/L :

$$v_i = u_i E / L \quad (11.2)$$

Коэффициент пропорциональности u_i в уравнении (11.2) называется абсолютной подвижностью иона i . Исходя из уравнения (11.2), легко показать, что u_i измеряется в $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Подставив выражение (11.2) в уравнение (11.1), получим:

$$I = \sum u_i (E/L) S F c_i / 1000 \quad (11.3)$$

В соответствии с законом Ома

$$E = IR = I \rho L / S \quad (11.4)$$

где R — сопротивление, Ом; ρ — удельное сопротивление (в Ом·см) электролита.

Исходя из уравнений (11.3) и (11.4), получим:

$$1/\rho = \kappa = \sum u_i F c_i / 1000 \quad (11.5)$$

Величина κ , обратная удельному сопротивлению электролита, называется удельной электропроводностью (в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Удельная электропроводность раствора электролита — это электропроводность столба раствора длиной в 1 см и площадью поперечного сечения в 1 см^2 .

Заменяя произведение $u_i F = \lambda_i$, уравнение (11.5) можно записать в виде:

$$\kappa = \sum \lambda_i c_i / 1000 \quad (11.6)$$

Величина λ_i (в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$) называется эквивалентной электропроводностью (подвижностью) иона i . Для одно-одновалентного электролита АВ, распадающегося на ионы A^+ и B^- , уравнения (11.5) и (11.6) примут вид:

$$\kappa = F (u_{A^+} + u_{B^-}) c_i / 1000 = (\lambda_{A^+} + \lambda_{B^-}) c_i / 1000 \quad (11.7)$$

Если АВ является слабым электролитом, то

$$c_i = c\alpha$$

где c — концентрация электролита АВ (в моль-экв/л); α — степень диссоциации.

Подставляя последнее выражение в (11.7), получим:

$$\kappa = F (u_{A^+} + u_{B^-}) c\alpha / 1000 = (\lambda_{A^+} + \lambda_{B^-}) c\alpha / 1000 \quad (11.8)$$

Скорость движения ионов v_i , а следовательно, и величины u_i

и λ_i зависят от концентрации ионов, что связано с электростатическим взаимодействием между ними. Наличие межионного взаимодействия обуславливает возникновение двух видов торможения — электрофоретического и релаксационного — при движении ионов в электрическом поле.

Согласно электростатической теории растворов сильных электролитов вокруг каждого иона раствора устанавливается некоторое статистическое распределение ионов, называемое ионной атмосферой. Последняя несет заряд противоположного знака по отношению к заряду иона и обладает центральной симметрией. Электростатическое взаимодействие иона и ионной атмосферы определяет многие свойства раствора и является причиной появления указанных выше тормозящих эффектов.

При движении иона в электрическом поле его ионная атмосфера перемещается в противоположном направлении, что приводит к возникновению дополнительного трения и торможению движения иона (эффект электрофоретического торможения).

Перемещение иона в электрическом поле сопровождается разрушением ионной атмосферы в одном его положении и созданием ее в другом. Разрушение старой ионной атмосферы и образование новой происходит не мгновенно, а в течение некоторого времени, которое называется временем релаксации. Вследствие этого ионная атмосфера теряет центральную симметрию и позади движущегося иона всегда будет находиться некоторый избыток заряда противоположного знака. Возникающие силы электрического притяжения тормозят движение иона (эффект релаксационного торможения).

В случае очень разбавленного раствора электростатическим взаимодействием ионов можно пренебречь и значения u_i и λ_i достигают своего максимального значения u_i^0 и λ_i^0 .

Абсолютные подвижности ионов при данной концентрации и при бесконечном разбавлении можно связать равенством

$$u_i = f_i u_i^0$$

где f_i — коэффициент пропорциональности, зависящей от природы иона и его валентности.

Исходя из наличия межионного взаимодействия, в уравнение (11.8) вводят коэффициент электропроводности f_λ :

$$f_\lambda = (u_A^+ + u_B^-)/(u_A^{0+} + u_B^{0-}) = (\lambda_A^+ + \lambda_B^-)/(\lambda_A^{0+} + \lambda_B^{0-}) \quad (11.9)$$

Значения подвижности ионов в бесконечно разбавленных растворах табулированы (см. справочник Р, табл. 65).

Для сильных электролитов (если концентрации не слишком велики) допускается, что они диссоциированы нацело ($\alpha=1$). Для слабых электролитов, если концентрация ионов мала, можно считать $f_\lambda=1$.

Удельная электропроводность электролита при увеличении его концентрации в растворе сначала увеличивается [в соответствии с уравнением (11.8)], проходит через максимум и затем

начинает резко падать; уменьшается степень диссоциации слабого электролита и возрастает влияние межионных сил в сильных электролитах. Влияние этих факторов может оказаться более сильным, чем увеличение общей концентрации электролита, что и вызовет падение удельной электропроводности раствора. Кроме того, при больших концентрациях электролита в растворе могут образоваться ионные пары и тройники, что приведет к тому, что часть ионов не будет участвовать в переносе электричества.

Температурная зависимость удельной электропроводности в небольшом интервале температур ($\approx 60^\circ\text{C}$) можно представить эмпирическим уравнением

$$\kappa_t = \kappa_{25} [1 + a(t - 25)] \quad (11.10)$$

где κ_{25} — удельная электропроводность раствора при 25°C (298K); a — температурный коэффициент ($a > 0$), который зависит от природы электролита; для сильных кислот он равен примерно 0,016, для сильных оснований — 0,019 и для солей — 0,022.

Увеличение электропроводности с повышением температуры, вероятно, связано с уменьшением вязкости среды. Вследствие уменьшения вязкости среды увеличится скорость движения ионов в электрическом поле, а следовательно и электропроводность раствора. Увеличению электропроводности будет также способствовать частичная дегидратация ионов (уменьшается радиус ионов), которая может наблюдаться при повышении температуры. С ростом температуры уменьшается диэлектрическая проницаемость растворителя. Понижение диэлектрической проницаемости приведет к увеличению сил взаимодействия между ионами (уменьшится степень диссоциации слабого электролита и уменьшится коэффициент f_λ в случае сильного электролита) и понижению электропроводности. Так как удельная электропроводность в рассматриваемом интервале температур увеличивается при повышении температуры, то наблюдаемое явление можно связать с большим влиянием первых двух факторов на величину электропроводности. В тех случаях, когда исследуется электропроводность при более высоких температурах (более 100°C), то на кривой $\kappa-t$ может наблюдаться максимум. Уменьшение электропроводности при некоторых температурах будет связано с величиной диэлектрической проницаемости растворителя.

ЭКВИВАЛЕНТНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

Эквивалентной электропроводностью называется электропроводность столба раствора длиной 1 см и с такой площадью поперечного сечения, что в межэлектродном пространстве помещается объем жидкости, содержащий 1 моль экв растворенного вещества.

Объем (в см³), в котором растворен 1 моль экв, называется разбавлением и обозначается через ϕ . Следовательно, эквивалентная электропроводность может быть выражена через удельную электропроводность и разбавление:

$$\lambda = \kappa \phi \quad (11.11)$$

или

$$\lambda = \kappa \cdot 1000/c \quad (11.12)$$

Из уравнений (11.8), (11.9) и (11.12) получим:

$$\lambda = \alpha f_{\lambda} (\lambda_{0A}^+ + \lambda_{0B}^-) \quad (11.13)$$

Так как с увеличением разбавления величины α и f_{λ} стремятся к единице, то эквивалентная электропроводность, согласно уравнению (11.13), будет стремиться к наибольшему значению:

$$\lambda_0 = \lambda_{0A}^+ + \lambda_{0B}^- \quad (11.14)$$

где λ_0 — эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении.

Для сильных электролитов при концентрациях ниже 10^{-2} моль экв·л⁻¹ изменение эквивалентной электропроводности с концентрацией раствора подчиняется уравнению

$$\lambda = \lambda_0 - A \sqrt{c} \quad (11.15)$$

где A — постоянная, зависящая от природы растворителя и температуры.

В координатах λ — $\sqrt{c}$ этому уравнению соответствует прямая линия. Определив электропроводность раствора при различных концентрациях и затем построив график зависимости λ от $\sqrt{c}$, получим возможность путем графической экстраполяции определить величину λ_0 .

Для слабых электролитов не наблюдается прямолинейной зависимости λ от $\sqrt{c}$. Опыт показывает, что для слабых электролитов λ растет с разбавлением очень медленно и только при очень низких концентрациях она начинает быстро возрастать. Из-за этого своеобразного поведения слабых электролитов для них нельзя определить λ_0 посредством экстраполяции опытных данных для эквивалентной электропроводности. Для слабого электролита величину λ_0 чаще всего определяют из подвижностей ионов согласно уравнению (11.14).

Из уравнений (11.13) и (11.14) следует:

1. Для сильных электролитов ($\alpha=1$) отношение электропроводности для раствора конечной концентрации к электропроводности при бесконечном разведении равно:

$$\lambda/\lambda_0 = f_{\lambda} \quad (11.16)$$

2. Для слабых электролитов ($f_{\lambda}=1$) их отношение будет равно степени диссоциации, т. е.

$$\lambda/\lambda_0 = \alpha \quad (11.17)$$

Для слабых электролитов, диссоциирующих по схеме



константа электролитической диссоциации равна:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (11.18)$$

Так как $\alpha = \lambda/\lambda_0$, то уравнение (11.18) можно записать в виде:

$$K_{\text{дис}} = \frac{\lambda^2 c}{\lambda_0 (\lambda_0 - \lambda)} \quad (11.19)$$

Последнее уравнение дает возможность из измерений электропроводности вычислить константу диссоциации. Уравнения (11.18) и (11.19) являются справедливыми только для разбавленных растворов, когда силами межмолекулярного взаимодействия можно пренебречь. Это положение необходимо учитывать при определении константы диссоциации слабого электролита.

Уравнение (11.19) после несложных преобразований можно свести к линейному виду:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{1}{K_{\text{дис}} \lambda_0^2} \lambda c \quad (11.20)$$

Прямая, построенная в координатах $1/\lambda - \lambda c$, дает возможность определить величину $1/\lambda_0$ посредством экстраполяции ее на ось ординат $1/\lambda$, а по тангенсу угла наклона прямой вычислить значение $1/K_{\text{дис}} \lambda_0^2$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Измерение электропроводности раствора электролита основано на нахождении величины его сопротивления электрическому току методом компенсации, т. е. сравнением неизвестного сопротивления с известным. Схема установки для определения электропроводности приведена на рис. 11.2.

Передвигая контакт 2 по проволоке реохорда 1, находят такое положение контакта (в), когда нуль-инструмент 5 покажет отсутствие тока в мостике вг. Этому положению контакта

Рис. 11.2. Схема установки для определения электропроводности:

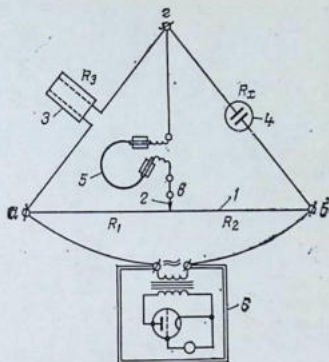
1 — реохорд; 2 — подвижной контакт; 3 — магазин сопротивлений; 4 — сосуд с испытуемым раствором; 5 — наушники (нуль-инструмент); 6 — ламповый генератор.

соответствует равенство потенциалов в точках *в* и *г*, и, следовательно, падение потенциала на участке *аг* должно быть равным падению потенциала на участке *ав*. Аналогично должны быть равными падения потенциалов на участках *бг* и *вб*.

Исходя из закона Кирхгофа, легко показать, что в момент компенсации справедливо соотношение

$$R_3/R_x = av/vб$$

где R_3 и R_x — сопротивление магазина и исследуемого раствора соответственно; *ав* и *вб* — длины плеч реохорда при компенсации.



ИЗМЕРЕНИЕ СОПРОТИВЛЕНИЯ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ПОМОЩЬЮ РЕОХОРДНОГО МОСТА ПЕРЕМЕННОГО ТОКА Р-5066

Метод компенсации (уравнивания моста) при определении сопротивления растворов электролитов используется в современных мостах переменного тока. К этому типу приборов относятся, в частности, мосты переменного тока Р-577 и Р-5066. Рабочая панель моста Р-5066 изображена на рис. 11.3.

На рабочей панели расположены кнопки (рукоятки) включения и регулировки моста, а также указатели уравнивания и отсчета результатов проведенных измерений. Мост Р-5066 предназначен для измерения сопротивления R , емкости C и индуктивности L .

На схеме рабочей панели моста все регулирующие устройства, которыми придется пользоваться при определении сопротивления, обозначены цифрами.

Измерение неизвестного сопротивления раствора электролита нужно проводить в следующем порядке:

1. Поставить в исходное положение ступенчатые переключатели 11 и 12 (на индикаторах «а» и «б» показатель 0) и реохорд 10 (стрелка показателя реохорда на цифре 0,3).
2. Подключить с помощью кабеля к зажимам 1 — «LR—, *» сосудик для электропроводности и к зажиму 2 — «⊥» экрана кабеля.

8. Плавню повернуть рукоятку 8 — «Чувствительность» по часовой стрелке в такое положение, при котором стрелка на микроамперметре 9 отклонится на 20—40 мкА.

9. Установить действительное значение множителя «К» в поддиапазоне «Ω».

а. С помощью переключателя 5 в поддиапазоне «Ω» включить значения К на порядок выше с первоначально выбранным значением множителя «К». Если первоначально выбранный множитель «К» был равен 10^2 ($10^2 < R < 10^3$ Ом), то с помощью переключателя 5 необходимо будет включить множитель $K=10^3$.

б. Наблюдать за движением стрелки на микроамперметре 9; движение ее к нулю (при $K=10^3$) свидетельствует о том, что предварительно выбранное значение множителя $K=10^2$ является действительным. В противном случае в качестве предварительного значения множителя «К» необходимо будет выбрать другое ($K=10$; $K=10^3$) и повторить снова операции а и б.

10. Провести измерение сопротивления исходного раствора электролита последовательным уравниванием моста с помощью ступенчатых переключателей 11 и 12 и реохорда 10:

а. Повернуть на несколько щелчков переключатель 11, наблюдая одновременно за перемещением стрелки на микроамперметре 9. Если при этой операции не будем наблюдать заметного движения стрелки на микроамперметре 9 к положению равновесия, то ступенчатый переключатель необходимо вернуть в исходное положение.

б. Последовательно выставлять на индикаторе «а» с помощью ступенчатого переключателя 12 цифры 1, 2 и т. д. и одновременно повторять пункт а. Эти операции необходимо будет повторять до тех пор, пока не добьемся такого положения, когда стрелка на микроамперметре будет показывать 2—3 мкА. В тех случаях, когда сопротивление исходного раствора электролита примерно известно, то проведение операций, изложенных в пунктах а и б можно ускорить. Допустим, что сопротивление R исходного раствора больше 10^2 Ом и меньше 10^3 Ом. В этом случае на индикаторе «а» сразу же можно выставить цифру 2 и затем, используя ступенчатый переключатель 11, установить стрелку микроамперметра на 2—3 мкА.

в. Путем вращения рукоятки 8 слева направо (не превышать предельного значения, отмеченного на рабочей панели красной чертой) увеличить чувствительность прибора и точно уравновесить мост переменного тока с помощью реохорда 10. При этом стрелка микроамперметра может отклоняться от нуля на 0,5—1 деление. Дальнейшее вращение ручки реохорда 10 вызывает движение стрелки в обратном направлении от нуля.

11. Произвести отсчет на шкале 13 измеренного сопротивления, умножив результат отсчета на соответствующий множитель «К», при котором производились измерения. Если при окончательном уравнивании моста на индикаторах а и б

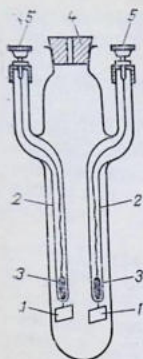


Рис. 11.4. Сосуд для определения сопротивления:
1 — платинированные платиновые электроды; 2 — стеклянные трубки; 3 — легкоплавкий сплав; 4 — пробка; 5 — клеммы.

и на шкале реохорда 10 имеются соответствующие показатели: 3, 6 и 7, а множитель $K=10^2$, то сопротивление R будет равно $3,67 \cdot 10^2$ Ом.

12. По окончании работы необходимо сначала отжать кнопку 6 — «Сеть», затем вынуть вилку из розетки и отсоединить от моста сосуд для электропроводности.

Устройство сосуда для определения сопротивления раствора электролита и подготовка к работе. Сосуды для определения сопротивления могут иметь различную форму; для средних сопротивлений (50—1000 Ом) используется сосуд, изображенный на рис. 11.4.

Платиновые электроды 1 впаяны в стеклянные трубки 2. Контакт электродов с клеммами 5 осуществляется посредством легкоплавкого сплава 3* и медных проволок. Сосуд закрывается пробкой 4, имеющей отверстие для внесения или отбора раствора пипеткой. При этом удобно на пипетку надеть резиновое кольцо на высоте погружения ее в сосуд. Для предотвращения возможной поляризации поверхность электродов платинируют.

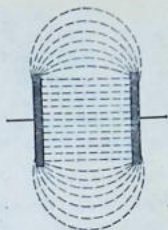
Платинирование электродов производится электролитическим методом. Для этой цели сосуд (см. рис. 11.4) заполняют раствором, содержащим 3 г платинохлористоводородной кислоты и 0,25 г ацетата свинца в 100 мл воды. Электроды через реостат присоединяют к четырехвольтовому аккумулятору. Уменьшая сопротивление реостата, усиливают ток до момента обильного выделения газа.

Направление тока меняют каждые полминуты, пока электроды не покроются тонким слоем платиновой черни. Для этого достаточно бывает 10-минутного пропуска тока при платинировании свежих электродов и 2—3-минутного — при платинировании ранее платинированных электродов.

По окончании процесса электроды тщательно промывают дистиллированной водой. Затем в сосуд наливают разбавленный раствор серной кислоты (примерно 10%-ный), через который пропускают в течение нескольких минут электрический ток от аккумулятора, причем в качестве катода берут электроды, а анодом служит платиновая проволока. Адсорбированный платиновой чернью хлор превращается в хлористый водород, который растворяется в воде. На время хранения электродов в сосуд заливают дистиллированную воду. Перед тем, как приступить к измерениям, дистиллированную воду из сосуда выливают и затем ополаскивают его 2—3 раза исходным раствором.

* Состав легкоплавкого сплава Вуда: 12,5% Sn; 25% Pb; 12,5% Cd и 50% Bi.

Рис. 11.5. Распределение силовых линий в электрическом поле между электродами.



При всех измерениях уровень раствора в сосуде должен быть один и тот же (электроды должны быть полностью покрыты раствором). Обычно в сосуд наливают определенный объем раствора.

Сопротивление раствора электролита будет зависеть не только от его концентрации, площади электродов и расстояния между ними, но также от формы и взаимного расположения электродов, от объема раствора в сосуде для электропроводности. Это обуславливается распределением силовых линий в электрическом поле, вследствие чего ток будет проходить не только через поверхность электродов, обращенных друг к другу, но и через некоторую часть их тыловой стороны (рис. 11.5). Общее сопротивление сосуда с раствором пропорционально расстоянию между электродами и обратно пропорционально их площади:

$$R = \beta \rho L / S \quad (11.21)$$

где β — коэффициент, зависящий от «геометрических» особенностей сосуда.

Если в процессе измерений β , L и S остаются постоянными, то

$$\kappa = 1/\rho = k/R \quad (11.22)$$

где k — постоянная (константа) сосуда для электропроводности.

Для определения постоянной сосуда обычно берут 0,02 н. или 0,01 н. раствор KCl. Значения удельной электропроводности растворов KCl при различных температурах приведены в табл. 11.1.

Раствор готовят из хч KCl, прокаленного при температуре темно-красного каления и сохраняемого в эксикаторе над серной кислотой. Воду для растворения KCl дважды перегоняют, сохраняют в склянке, снабженной трубкой с натронной известью.

Таблица 11.1. Удельная электропроводность κ 0,02 н. 0,01 н. водных растворов KCl

$t, ^\circ\text{C}$	$\kappa, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$		$t, ^\circ\text{C}$	$\kappa, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	
	0,02 н.	0,01 н.		0,02 н.	0,01 н.
15	0,002243	0,001147	21	0,002553	0,001305
16	0,002294	0,001173	22	0,002606	0,001332
17	0,002345	0,001199	23	0,002659	0,001359
18	0,002397	0,001225	24	0,002712	0,001386
19	0,002449	0,001251	25	0,002765	0,001413
20	0,002501	0,001278			

В сосуд для электропроводности наливают 20 мл раствора хлорида калия, помещают его в термостат, выдерживают 10—15 мин, измеряют сопротивление R и затем по уравнению (11.22) вычисляют постоянную сосуда k . По окончании определения постоянной сосуда раствор KCl выливают, сосуд тщательно промывают дистиллированной водой, 2—3 раза исследуемым раствором и затем наливают в него 20 мл этого же раствора.

Работа 1. Измерение сопротивления растворов электролитов различной концентрации и определение константы электролитической диссоциации или коэффициента электропроводности

Цель работы. Установление зависимости удельной и эквивалентной электропроводности от концентрации раствора, а также определение степени диссоциации и константы диссоциации для слабых электролитов и коэффициента электропроводности для сильных.

Порядок выполнения работы. В промытый сосуд для определения сопротивления наливают 20 мл исследуемого раствора*. Сосуд помещают в термостат, выдерживают в нем 10—15 мин и затем измеряют сопротивление с использованием реохордного моста переменного тока Р-5066. По окончании измерения из сосуда пипеткой отбирают 10 мл раствора и прибавляют 10 мл дистиллированной воды. Вода должна иметь ту же температуру, что и раствор, для чего колбу с водой помещают в термостат. Одна пипетка на 10 мл должна быть использована для отбора раствора, другая также на 10 мл — для добавления воды. При отборе раствора из сосуда следует избегать прикосновения пипетки к электродам. Пипетки хранят в штативе в вертикальном положении. Под концы пипеток подкладывают фильтровальную бумагу.

После разбавления раствор тщательно перемешивают, выдерживают в термостате 2—3 мин, измеряют сопротивление электролита. Операции разбавления повторяют 5—6 раз. Опытные и расчетные данные заносят в таблицу.

№ измерения	Концентрация раствора c	R_x	κ	λ	α или f_λ	$K_{дис}$

Найдя сопротивление R_x для каждого значения концентрации, рассчитывают удельную κ и эквивалентную λ электропроводности по уравнениям (11.22) и (11.12).

* Исследуемый раствор и его концентрация указываются преподавателем.

Построив график зависимости эквивалентной электропроводности от концентраций для сильного электролита в координатах $\lambda - \sqrt{c}$ и экстраполируя полученную кривую до пересечения с осью ординат, находят электропроводность при бесконечном разбавлении λ_0 . Для слабого электролита λ_0 рассчитывают по подвижностям ионов [уравнение (11.14)]. Затем при исследовании слабого электролита определяют степень и константу электролитической диссоциации для каждой концентрации по уравнениям (11.17) и (11.19), а для сильных электролитов — коэффициент электропроводности по уравнению (11.16).

Для слабого электролита построить график в координатах $1/\lambda - \lambda c$ и определить из него λ_0 и $K_{\text{дис}}$. Полученные значения λ_0 и $K_{\text{дис}}$ графическим путем сравнить с их значениями, вычисленными соответственно по уравнениям (11.14) и (11.19).

Работа 2. Определение температурного коэффициента электропроводности раствора электролита

Цель работы. Установление зависимости удельной электропроводности электролита от температуры и определение температурного коэффициента электропроводности.

Порядок выполнения работы. В промытый сосуд для определения сопротивления (см. рис. 11.4) наливают 20 мл исследуемого раствора. Сосуд помещают в термостат с температурой 25 °С, выдерживают 10—15 мин и измеряют сопротивление с использованием моста переменного тока Р-5066. Повышают температуру в термостате на 10 °С и через 10—15 мин снова измеряют сопротивление раствора. Таким же образом измеряют сопротивление раствора при 45, 55 и 65 °С или при других температурах, заданных преподавателем. Опытные и расчетные данные заносят в таблицу.

№ измерения	Температура	R_x	κ_t	α

По значению R_x для каждой температуры рассчитывают удельную электропроводность κ_t по уравнению (11.22). Затем строят график зависимости удельной электропроводности от температуры и находят значения температурного коэффициента α удельной электропроводности в исследуемых промежутках температуры [см. уравнение (11.10)]:

$$\alpha_{t-25} = \frac{\kappa_t - \kappa_{25}}{\kappa_{25}(t - 25)}$$

На основании полученных результатов определяют средний температурный коэффициент для данного электролита в интервале температур опыта.

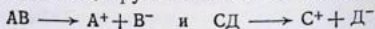
Работа 3. Кондуктометрическое титрование

Цель работы. Сравнение кондуктометрического с обычным объемным методом анализа; определение эквивалентной точки для кислоты (или другого вещества) в окрашенном или мутном растворе.

Определение эквивалентной точки. При кондуктометрическом титровании эквивалентную точку определяют по изменению электропроводности в процессе титрования. Обычно изменение электропроводности в зависимости от количества прибавляемого реагента наносят на график и по точке резкого изгиба кривой определяют эквивалентную точку.

Представим себе, что электролит АВ титруется раствором электролита СД.

Электролиты диссоциируют на ионы по схеме:



Допустим, что ионы A^+ и D^- реагируют между собой, образуя практически недиссоциирующее или малорастворимое соединение АД.

Электропроводность раствора будет изменяться в процессе титрования в основном по следующим причинам:

ион A^+ , имеющий подвижность λ_{A^+} , будет замещаться ионом C^+ с другой подвижностью λ_{C^+} ;

степень диссоциации электролитов АВ, СВ и СД изменяется в процессе титрования;

с прибавлением раствора электролита СД изменяется суммарный объем раствора.

Выразить математически влияние всех трех факторов на величину электропроводности довольно трудно. В некоторых простейших случаях можно судить о характере изменения кривой электропроводности в процессе титрования. Например, если электролиты АВ, СД и СВ диссоциированы полностью, а АД является практически недиссоциированным или малорастворимым соединением, то при некоторых упрощениях можно показать, что изменение удельной электропроводности в зависимости от объема прибавляемого реагента может быть представлено в виде прямых линий, пересекающихся в эквивалентной точке.

Рассмотрим сначала, как будет изменяться удельная электропроводность раствора в процессе титрования при постепенном приближении к эквивалентной точке. До эквивалентной точки в растворе будут присутствовать ионы A^+ , B^- и C^+ . Если раствор будет разбавленным, то уравнение (11.6) для электропроводности можно записать в виде:

$$\kappa_1 = (\lambda_{A^+}c_{A^+} + \lambda_{B^-}c_{B^-} + \lambda_{C^+}c_{C^+})/1000 \quad (11.23)$$

где κ_1 — удельная электропроводность раствора; λ_{A^+} , λ_{B^-} и λ_{C^+} — подвижности ионов A^+ , B^- и C^+ ; c_{A^+} , c_{B^-} , c_{C^+} — концентрации ионов A^+ , B^- и C^+ .

Если обозначим через c_1 и c_2 начальные концентрации АВ и СД, выраженные в моль экв. $\cdot$ л $^{-1}$, а через W и V — соответственно начальный объем раствора и объем прибавляемого реагента, то

$$c_{A^+} = \frac{c_1 W - c_2 V}{W + V}; \quad c_{B^-} = \frac{c_1 W}{W + V}; \quad c_{C^+} = \frac{c_2 V}{W + V}$$

Подставив эти выражения концентраций в уравнение (11.23), после преобразований получим:

$$\kappa_1 \cdot 1000 = \frac{c_1 W}{W + V} (\lambda_{A^+} + \lambda_{B^-}) + \frac{c_2 V}{W + V} (\lambda_{C^+} - \lambda_{A^+}) \quad (11.24)$$

Уравнение (11.24) может быть также записано в виде:

$$\kappa_1 \cdot 1000 = \frac{\kappa_0 \cdot 1000 W}{W + V} + \frac{c_2 V}{W + V} (\lambda_{C^+} - \lambda_{A^+}) \quad (11.25)$$

где κ_0 — удельная электропроводность раствора АВ до начала титрования.

Электропроводность раствора после эквивалентной точки при дальнейшем прибавлении реагента СД будет обуславливаться ионами C^+ , B^- и D^- , так как концентрация ионов A^+ будет практически равна нулю.

Пусть всего прибавлено V' мл раствора СД. В этом случае удельную электропроводность можно будет вычислить из уравнения

$$\kappa_2 \cdot 1000 = \frac{c_1 W}{W + V'} (\lambda_{B^-} - \lambda_{D^-}) + \frac{c_2 V'}{W + V'} (\lambda_{C^+} + \lambda_{D^-}) \quad (11.26)$$

Уравнения (11.25) и (11.26) выражают зависимость κ от V в первой и второй стадиях титрования и являются уравнениями кривых, так как переменная V входит не только в числитель, но и в знаменатель.

Эквивалентную точку находят путем экстраполяции обеих линий до их пересечения. Обычно условия титрования выбирают такими, чтобы $W \gg V$. В этом случае величиной V в знаменателях можно пренебречь, как малой по сравнению с W , и тогда уравнения (11.25) и (11.26) принимают вид:

$$\kappa_1 \cdot 1000 = \kappa_0 \cdot 1000 + [c_2 (\lambda_{C^+} - \lambda_{A^+}) V / W] \quad (11.27)$$

$$\kappa_2 \cdot 1000 = a + [c_2 (\lambda_{C^+} + \lambda_{D^-}) V' / W] \quad (11.28)$$

где $a = c_1 (\lambda_{B^-} - \lambda_{D^-})$ — постоянная величина, не зависящая от V' .

Уравнения (11.27) и (11.28) являются уравнениями прямых. Место пересечения прямых на графике можно определить с достаточной точностью только в том случае, когда будут значительно отличаться тангенсы углов наклона прямых по отношению к оси абсцисс. Из уравнений (11.27) и (11.28) видно, что тангенсы углов наклона определяются подвижностями ионов A^+ , C^+ и D^- и зависят от концентрации реагента.

Рассмотрим, например, как будут идти кривые титрования для следующих реакций:



Пусть

$$V = 200 \text{ мл}; \quad c_1 = 0,01 \text{ н.}; \quad c_2 = 1 \text{ н.}$$

Из таблиц (см. Справочник Р., табл. 49) находим:

$$\lambda_{\text{H}^+} = 350; \quad \lambda_{\text{Cl}^-} = 76; \quad \lambda_{\text{Ag}^+} = 62; \quad \lambda_{\text{NO}_3^-} = 71,4$$

$$\lambda_{\text{Na}^+} = 50; \quad \lambda_{\text{OH}^-} = 198,3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$$

Для первой реакции тангенсы угла наклона будут иметь следующие значения:

$$c_2 \frac{\lambda_{\text{Na}^+} - \lambda_{\text{H}^+}}{200} = \frac{50 - 350}{200} = -1,5$$

$$c_2 \frac{\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}}{200} = \frac{50 + 198,3}{200} = +1,24$$

Для второй:

$$c_2 \frac{\lambda_{\text{H}^+} - \lambda_{\text{Ag}^+}}{200} = \frac{350 - 62}{200} = +1,44$$

$$c_2 \frac{\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}}{200} = \frac{350 + 76}{200} = +2,13$$

Для третьей:

$$c_2 \frac{\lambda_{\text{Na}^+} - \lambda_{\text{Ag}^+}}{200} = \frac{50 - 62}{200} = -0,06$$

$$c_2 \frac{\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}}{200} = \frac{50 + 198,3}{200} = +1,24$$

Кривые титрования для этих трех реакций представлены на рис. 11.6.

Точки a_1 , a_2 и a_3 являются точками излома на соответствующих ломаных линиях. Точка a_1 соответствует полному оттитровыванию хлороводородной кислоты едким натром, точка

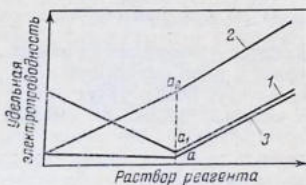


Рис. 11.6. Вид кривых при кондуктометрическом титровании:

1 — сильной кислоты сильным основанием; 2 — нитрата серебра хлороводородной кислотой; 3 — нитрата серебра едким натром.



Рис. 11.7. Вид кривой при кондуктометрическом титровании слабой кислоты сильным основанием.



Рис. 11.8. Вид кривой при кондуктометрическом титровании смеси сильной и слабой кислот сильным основанием.

a_2 — нитрата серебра хлороводородной кислотой и точка a_3 — нитрата серебра едким натром.

Очевидно, с достаточной точностью кондуктометрическим методом титрования можно воспользоваться только для первой и третьей реакций. Для второй же реакции эквивалентную точку определить значительно труднее, так как наклоны прямых мало отличаются друг от друга.

Кондуктометрический метод анализа может быть также с успехом применен для титрования слабой кислоты сильным основанием, для титрования сильной кислоты в присутствии слабой кислоты во многих других случаях.

На рис. 11.7 показана кривая изменения электропроводности при кондуктометрическом титровании слабой кислоты сильным основанием, например уксусной кислоты едким натром.

В начале титрования электропроводность раствора растет вследствие замещения слабодиссоциированной кислоты ее сильнодиссоциированной солью. После эквивалентной точки, т. е. когда вся слабая кислота будет нейтрализована, электропроводность раствора возрастает еще более круто, поскольку в растворе появляется избыток быстро перемещающихся ионов гидроксида.

При титровании смеси сильной и слабой кислот сильным основанием в первую очередь в реакцию с основанием будет вступать сильная кислота, и только после того, как она будет полностью нейтрализована, начнет реагировать с основанием слабая кислота. Кривая титрования для этого случая показана на рис. 11.8.

Кондуктометрический метод особенно полезен в тех случаях, когда приходится титровать окрашенные и мутные растворы, в которых цвет индикатора более или менее замаскирован. Он может быть с успехом применен при изучении реакции нейтрализации или замещения в очень разбавленных растворах и в особенности для веществ, степень диссоциации которых очень мала.

При благоприятных условиях кондуктометрическим титрованием можно получать данные с точностью до 1—2%.

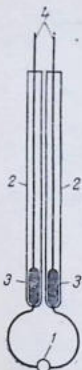


Рис. 11.9. Электроды, применяемые при кондуктометрическом титровании:

1 — стеклянный шарик; 2 — стеклянные трубки; 3 — ртуть; 4 — клеммы.

Порядок выполнения работы. Исследуемый раствор наливают в стеклянный стакан вместимостью около 200 мл и разбавляют дистиллированной водой в 15—20 раз.

Электроды, применяемые в этой работе, состоят из двух платиновых проволоочек, одни концы которых впаяны в стеклянный шарик, другие — в стеклянные трубки (рис. 11.9). (Трубки для устойчивости скрепляют тонкими резиновыми кольцами). Электроды должны быть предварительно платинированы (см. ранее). Растворы во время работы перемешивают ручной или механической мешалкой.

Реагент приливают в процессе работы из бюретки порциями по 1 мл при пользовании обычной бюреткой или по 0,1 мл при пользовании микробюреткой. В последнем случае реагент, очевидно, должен быть в 10 раз более концентрированным, чем в первом.

Сопротивление раствора целесообразнее измерять с помощью реохордного моста Р-38 или на кондуктометре, т. е. на приборах, которые позволяют относительно быстро определить сопротивление раствора электролита и с достаточной точностью.

При кондуктометрическом титровании нет необходимости определять постоянную сосуда k , так как согласно уравнению (11.22) можно графически изобразить зависимость $1/R$ от объема V реагента, характер кривой будет соответствовать зависимости κ от V . На графике находят точку пересечения прямых и определяют объем V_0 реагента в эквивалентной точке.

На основании V_0 рассчитывают количество вещества воль экв, которое было выдано для исследования.

ГЛАВА 12

ЧИСЛА ПЕРЕНОСА ИОНОВ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

ПОНЯТИЕ О ЧИСЛАХ ПЕРЕНОСА

В растворе перенос электричества осуществляется ионами, причем каждый вид ионов переносит определенное количество электричества в зависимости от содержания данных ионов в

растворе, их валентности и скорости движения в электрическом поле.

Общее количество электричества e , прошедшего через раствор, складывается из количества электричества, перенесенного всеми ионами:

$$e = e_1 + e_2 + e_3 + \dots + e_n = \sum e_i \quad (12.1)$$

Доля количества электричества, перенесенного ионами i , называется числом переноса t_i :

$$t_i = e_i / \sum e_i \quad (12.2)$$

Для раствора электролита АВ, диссоциирующего по схеме



числа переноса могут быть выражены равенствами:

$$t_K = e_K / (e_K + e_A) \quad \text{и} \quad t_A = e_A / (e_K + e_A) \quad (12.3)$$

где e_K и e_A — количество электричества, перенесенное катионами A^+ и анионами B^- соответственно.

Отсюда

$$t_K + t_A = 1 \quad (12.4)$$

Поскольку количество электричества, перенесенное ионами данного вида, пропорционально скорости их движения, то числа переноса можно определить через абсолютные скорости ионов:

$$t_K = u_K / (u_K + u_A); \quad t_A = u_A / (u_K + u_A) \quad (12.5)$$

Или, учитывая, что $\lambda = uF$ (см. гл. 11, разд. «Удельная электропроводность»), через подвижности (электропроводности) ионов:

$$t_K = \lambda_K / (\lambda_K + \lambda_A); \quad t_A = \lambda_A / (\lambda_K + \lambda_A) \quad (12.6)$$

Числа переноса зависят от подвижности всех ионов в растворе, природы растворителя, концентрации и температуры. Влияние изменения концентрации незначительно; при концентрации растворов ниже 0,2 н. числа переноса практически остаются постоянными. Благодаря этому можно легко определить значение t_i при бесконечном разбавлении путем экстраполяции. Зная число переноса и эквивалентную электропроводность при бесконечном разбавлении, можно рассчитать подвижность ионов, решая уравнение:

$$\lambda_0 = \lambda_K^0 + \lambda_A^0 \quad \text{и} \quad t_K = \lambda_K^0 / (\lambda_K^0 + \lambda_A^0) \quad (12.7)$$

С увеличением температуры за счет неодинаковой степени дегидратации ионов A^+ и B^- числа переноса выравниваются и стремятся к 0,5.

РАСЧЕТ ЧИСЕЛ ПЕРЕНОСА НА ОСНОВАНИИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Экспериментальное определение чисел переноса ионов основано на определении количества электричества, прошедшего через раствор, и изменения содержания электролита около электродов. Допустим, что электролизу с инертным анодом подвергается электролит АВ, дающий при диссоциации иона A^+ и B^- , с числами переноса t_k и t_a . При пропускании тока ионы будут в определенных количествах в зависимости от их скорости перемещаться от одного электрода к другому, и содержание электролита АВ в растворе около электродов будет изменяться.

Предположим, что через электролизер прошло e_F фарадеев электричества. Тогда согласно закону Фарадея на каждом электроде выделится в результате разряда ионов e_F моль экв вещества. Одновременно при прохождении тока из анодного пространства в катодное перейдет $t_k e_F$ моль экв катионов A^+ и из катодного пространства в анодное $t_a e_F$ моль экв анионов B^- . Найдем изменение содержания электролита АВ в анодном и катодном пространствах электролизера (в моль экв):
В анодном пространстве:

Разрядится анионов B^-	e_F
Перейдет из катодного пространства анионов B^-	$t_a e_F$
Уйдет в катодное пространство катионов A^+	$t_k e_F$

Таким образом, убывает в анодном пространстве:

Анионов B^-	$e_F - t_a e_F = e_F(1 - t_a) = e_F t_k$
Катионов A^+	$e_F t_k$

Очевидно, содержание электролита АВ в анодном пространстве уменьшится на величину Δ_a , равную $t_k e_F$.
Отсюда

$$t_k = \Delta_a / e_F \quad (12.8)$$

В катодном пространстве:

Разрядится катионов A^+	e_F
Перейдет из анодного пространства катионов A^+	$t_k e_F$
Уйдет в анодное пространство анионов B^-	$t_a e_F$

Вычислим убыль количества электролита АВ в катодном пространстве. В катодном пространстве убыло:

Катионов A^+	$e_F - t_k e_F = e_F(1 - t_k) = e_F t_a$
Анионов B^-	$e_F t_a$

Следовательно, количество электролита АВ в катодном пространстве уменьшится на величину

Отсюда

$$\Delta_k = t_a e_F$$

$$t_a = \Delta_k / e_F \quad (12.9)$$

Если анод растворим и дает при растворении катионы A^+ , то в анодном пространстве будет наблюдаться увеличение содержания АВ, что видно из следующего баланса:

Перейдет с анода в раствор катионов A^+	e_F
Уйдет в катодное пространство катионов A^+	$t_K e_F$
Придет из катодного пространства анионов B^-	$t_A e_F$

По окончании электролиза в анодном пространстве увеличится

Катионов A^+	$e_F - t_K e_F = e_F(1 - t_K) = e_F t_A$
Анионов B^-	$e_F t_A$

Увеличение содержания электролита АВ составит:

$$\Delta_a = t_A e_F$$

Из последнего выражения можно вычислить значение

$$t_A = \Delta_a / e_F \quad (12.10)$$

Таким образом, определяя экспериментально Δ_K или Δ_a и количество электричества e_F , прошедшего через раствор, можно найти числа переноса ионов исследуемых электролитов при условии, что на электродах не проходят побочные электрохимические процессы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Установка для определения чисел переноса. Схема лабораторной установки для определения чисел переноса показана на рис. 12.1.

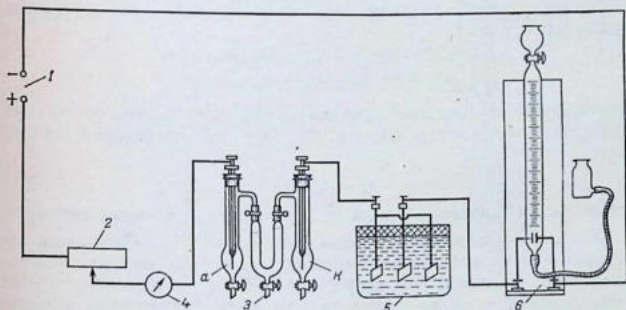


Рис. 12.1. Схема установки для определения чисел переноса ионов:

1 — источник постоянного тока; 2 — реостат; 3 — электролизер для определения чисел переноса ионов (а — анодный сосуд; к — катодный сосуд); 4 — миллиамперметр; 5 — медный кулонометр; 6 — газовый кулонометр.

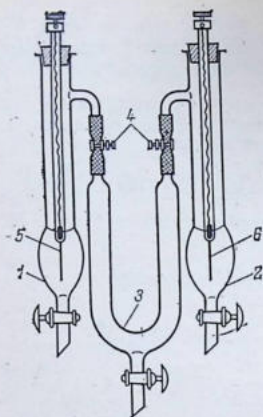


Рис. 12.2. Электролизер для определения чисел переноса ионов:

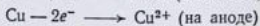
1 — анодный сосуд; 2 — катодный сосуд; 3 — соединительный сосуд; 4 — зажимы; 5, 6 — электроды.

Поскольку при измерении чисел переноса необходимо определять изменение содержания электролита у каждого электрода отдельно, то в электролизере 3 анодное и катодное пространство должны быть в достаточной степени разделены. Для этой цели удобно пользоваться прибором, изображенным на рис. 12.2.

Кулонометры. Количество протекающего через цепь электричества определяется с помощью кулонометров — приборов, основанных на электрохимическом принципе действия. Расчет количества электричества производится на основании законов электролиза Фарадея. Необходимым условием при этом является протекание на электроде одного единственного электрохимического процесса, отсутствие побочных химических реакций и механических потерь продукта, т. е. электродный процесс должен проходить с выходом по току 100%.

По методам определения количества образующихся веществ кулонометры подразделяются на весовые, объемные и титрационные.

Медный кулонометр (весовой) состоит из медных электродов — пластинок, погруженных в раствор CuSO_4 (рис. 12.3). На границе раздела электрод — электролит протекают процессы:



Определение количества протекающего электричества e_F производится по привесу катода за счет выделившейся на нем меди:

$$e_F = m/31,77 \quad (12.11)$$

где m — масса выделившейся меди, г; 31,77 — химический эквивалент меди.

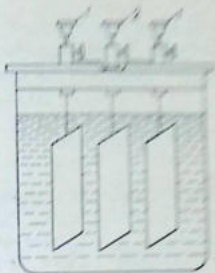
Точность показаний кулонометра 0,1—0,5%. Основным источником погрешностей является частичное растворение медных электродов в кислом растворе, особенно в присутствии кислорода воздуха, и образование оксида меди (I) за счет реакции на катоде:



в нейтральном растворе и при малых плотностях тока, а также

Рис. 12.3. Медный кулонометр:

1 — анод; 2 — катод.



осаждение меди на катоде в губчатой форме при высоких плотностях тока. Для повышения точности показаний кулонометра рекомендуется:

1) в качестве электролита использовать раствор следующего состава: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — 150 г/л; H_2SO_4 — 50 г/л; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ — 50 г/л;

2) вести электролиз при умеренных плотностях тока на катоде в пределах от 2 до 20 $\text{мА} \cdot \text{см}^{-2}$.

В объемных кулонометрах количества выделяющихся на электродах веществ определяют измерением их объемов. Примером такого типа приборов является газовый кулонометр (рис. 12.4).

Кулонометр состоит из градуированной бюретки 1 (50 мл), в нижний конец которой впаяны два платиновых электрода 3.

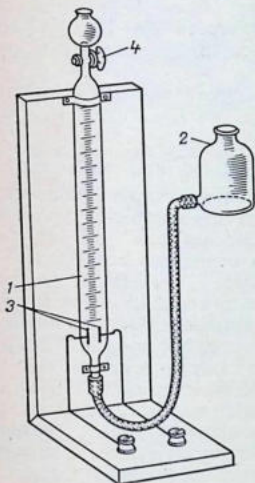


Рис. 12.4. Газовый кулонометр:

1 — градуированная бюретка; 2 — уравнительная склянка; 3 — платиновые электроды; 4 — кран.

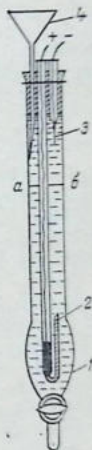


Рис. 12.5. Серебряный титрационный кулонометр:

1 — стеклянный сосуд; 2 — серебряный анод; 3 — платиновый катод; 4 — горелка.

Бюретку и уравнительную склянку 2 заполняют 0,5 М раствором сульфата натрия (марки хч)*.

При электролизе на катоде выделяется водород:



а на аноде — кислород:



Для повышения точности показаний кулонометра рекомендуется перед каждым опытом насыщать раствор электролита водородом и кислородом. С этой целью собирают установку согласно рис. 12.1, в которую включают только один газовый кулонометр (электролизер 3 и другие кулонометры не включаются) и пропускают ток 50 мА в течение 5—10 мин. Электролиз ведут при открытом кране 4 (см. рис. 12.4). Затем, поднимая уравнительную склянку, заполняют газовую бюретку раствором настолько, чтобы в ней оставалось примерно 1—2 мл газа. После этого закрывают кран 4, уровни растворов в бюретке и склянке приводят к одной и той же высоте и отсчитывают объем V_1 оставшегося в бюретке газа. Очевидно, давление газа в бюретке при этих условиях будет равно атмосферному. Аналогично определяется объем V_2 газовой смеси и по окончании основного опыта. Разность $V_2 - V_1 = V$ будет соответствовать объему гремучей смеси, выделившейся в кулонометре за время опыта.

Количество электричества определяют по формуле:

$$e_F = \frac{4}{3}(p - h)V/(RT) \quad (12.12)$$

где p — внешнее давление, мм рт. ст.; h — давление насыщенного пара воды при температуре опыта, мм рт. ст. (см. Справочник, Р, табл. 21).

В титрационных кулонометрах количество вещества, образовавшегося в процессе электролиза, определяется методом объемного анализа — титрованием.

К этому типу кулонометров относится серебряный титрационный кулонометр Кистяковского (рис. 12.5). Он состоит из стеклянного сосуда 1, серебряного анода 2 и платинового катода 3. Серебряный анод приклепывается к платиновой проволочке, которая впаяна в стеклянную трубку. Оба электрода и воронка 4 крепятся в пробке. Сосуд 1 заполняют примерно на $\frac{3}{4}$ (линия ab) 10—20%-ным раствором KNO_3 (марки хч). Поверх раствора KNO_3 осторожно, чтобы избежать перемешивания растворов, наливают через воронку 0,5 н. раствор HNO_3 .

В процессе электролиза серебряный анод растворяется, образуя ионы Ag^+ , а на катоде выделяется водород. По окончании опыта весь раствор сливают через кран в предварительно взвешенную колбу, взвешивают ее с раствором с точностью 0,01 г и вычисляют массу m раствора.

* В присутствии, например, ионов Fe^{2+} точность измерений кулонометра уменьшается.

Содержание растворенного Ag^+ определяют титрованием 0,02 н. раствором KCNS в присутствии железоаммонийных квасцов. Для анализа берут навески около 5 г с точностью до 0,001 г. Количество электричества в фарадеях вычисляют по формуле

$$e_F = mVc \cdot 10^{-3} \quad (12.13)$$

где m — масса раствора, г; V — объем (среднее значение) раствора KCNS , израсходованного на титрование 1 г раствора, мл; c — концентрация раствора KCNS , моль экв. $\cdot$ л $^{-1}$.

Работа 1. Определение чисел переноса ионов H^+ и SO_4^{2-} в растворе серной кислоты

Цель работы. Определение чисел переноса ионов в растворе.

Электрохимические процессы при электролизе раствора H_2SO_4 . При электролизе с инертными электродами в растворе H_2SO_4 происходят следующие электрохимические процессы: на катоде



на аноде



Перенос электричества в растворе осуществляется ионами H_3O^+ и SO_4^{2-} (концентрация OH^- ничтожно мала). Поэтому изменение содержания серной кислоты за время опыта в катодном пространстве будет соответствовать балансу, приведенному в конце теоретической части данной главы.

Согласно формуле (12.9)

$$t_{\text{SO}_4^{2-}} = \Delta_K / e_F \quad (12.14)$$

Легко показать, что увеличение содержания серной кислоты в анодном пространстве при электролизе будет равно:

$$\Delta_A = e_F t_{\text{SO}_4^{2-}}$$

Поэтому число переноса анионов можно также определить по увеличению содержания H_2SO_4 в анодном пространстве:

$$t_{\text{SO}_4^{2-}} = \Delta_A / e_F \quad (12.15)$$

Порядок выполнения работы. При использовании медного кулонометра целесообразно предварительно покрыть его катодным слоем электролитической меди. Для этой цели собирают установку согласно рис. 12.1 без электролизера 3 и других кулонометров, помещают в медный кулонометр очищенный наждачной бумагой и промытый катод и пропускают ток 30—50 мА в течение 0,5 ч. Затем катод вынимают, промывают водой, спиртом, сушат в сушильном шкафу и взвешивают на аналитических весах.

После этого в установку включают другие кулонометры (согласно заданию) и электролизер с платиновыми электродами, заполненный 0,05 н. раствором H_2SO_4 . Электроды должны быть предварительно промыты хромовой смесью и водой. Пропускают через цепь ток силой 20—40 мА в течение 1—1,5 ч.

За время электролиза определяют начальную концентрацию H_2SO_4 . Для этого берут пипеткой (10 мл) раствор кислоты и пробу титруют 0,05 н. раствором едкого натра в присутствии метилового оранжевого. По окончании опыта закрывают зажимы 4 (см. рис. 12.2), сливают катодит и анолит из электролизера в предварительно взвешенные сухие колбы, взвешивают их с раствором с точностью до 0,01 г и вычисляют массу m католита и анолита. Для разбавленных растворов плотность принимают равной единице и массы растворов считают совпадающими с их объемами.

Затем из каждой колбы отбирают пипеткой 2—3 пробы по 10 мл и титруют их 0,05 н. раствором едкого натра. Катод медного кулонометра после промывки и сушки взвешивают на аналитических весах, определяют объем газа в газовом кулонометре и определяют количество Ag^+ в кулонометре Кистяковского.

Опытные данные заносят в следующую таблицу.

	До электролиза	Катодит	Анолит
Масса пустой колбы			
Масса колбы с раствором			
Масса раствора m			
Расход 0,05 н. NaOH на титрование 10 мл раствора	} 1 проба } 2 проба		
Среднее значение			
Масса катода медного кулонометра после опыта		г	
до опыта		г	
Привес Δm катода медного кулонометра		г	
Показания газового кулонометра после опыта		мл	
до опыта		мл	
Объем гремучего газа		мл	
Давление насыщенного водяного пара при $t^\circ C$		мм рт. ст.	
Масса колбы с раствором, взятым из кулонометра Кистяковского		г	
Масса пустой колбы		г	
Масса раствора		г	

Навески раствора, взятые на титрование

1-я проба

2-я проба

Объем 0,02 н. раствора KCNS, израсходованного на титрование 1 г раствора

1-я проба

2-я проба

г

г

мл

мл

мл

Среднее значение

Расчет чисел переноса проводят по катодиту и анодиту согласно уравнениям (12.14) и (12.15). Количество электричества e_F рассчитывают по данным кулометров согласно уравнениям (12.11), (12.12) и (12.13) и затем вычисляют среднее значение e_F . Убыль кислоты в катодите вычисляют по формуле

$$\Delta_k = \frac{m(V - V_k)}{10} \cdot c \cdot 10^{-3}$$

где m — масса катодита, г; V и V_k — объемы 0,05 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование 10 мл исходного раствора H_2SO_4 и катодита соответственно, мл; c — концентрация раствора NaOH, моль-экв-л $^{-1}$.

Аналогично рассчитывают Δ_a — увеличение кислоты в анодите.

Работа 2. Определение чисел переноса ионов K^+ и Cl^- в растворе хлорида калия

Цель работы. Определение чисел переноса ионов K^+ и Cl^- .

Электрохимические процессы при электролизе раствора KCl. Если проводить электролиз раствора KCl с растворимым анодом, например кадмиевым, то на аноде будет происходить растворение металла:



а на катоде — выделение водорода:



Перенос электричества в этом случае осуществляется, главным образом, ионами K^+ и Cl^- , так как содержание их в растворе много больше концентрации образующихся в процессе электролиза ионов Cd^{2+} и OH^- .

Увеличение содержания ионов Cl^- в анодном пространстве при этом составит:

$$\Delta_a = e_{FCl^-} \quad (12.16)$$

Из этого соотношения при экспериментальном определении Δ_a и e_F можно вычислить t_{Cl^-} , а затем по уравнению (12.4) значение t_{K^+} .

Порядок выполнения работы. При экспериментальном определении чисел переноса в растворе KCl катодный процесс выделения водорода удобно заменить осаждением металла, на-

пример меди. Поэтому в нижнюю часть катодного пространства (см. рис. 12.2) обычно наливают насыщенный раствор CuSO_4 или $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и погружают туда медный катод. После этого при открытых зажимах через левую ячейку электролизера (см. рис. 12.2) заливают 0,5 н. раствор KCl , заполняют им весь электролизер и вставляют кадмиевый анод. Последний целесообразно предварительно подвергнуть амальгамированию, для чего слегка протравленный в HNO_3 электрод погружают на короткое время в раствор нитрата ртути (I) и затем промывают дистиллированной водой.

Сборка установки, порядок измерений и оформление опытных данных аналогичны описанным в работе 1. Электролиз ведут 1 ч при силе тока 30—40 мА. Исходный раствор и анолит анализируют на содержание Cl^- путем титрования 0,1 н. раствором AgNO_3 в присутствии хромата калия. Для анализа берут навески раствора 2—4 г с точностью до 0,001 г. На основании полученных данных вычисляют увеличение содержания Cl^- в анолите по формуле:

$$\Delta_a = m(V_a - V)c \cdot 10^{-3}$$

где m — масса анолита, г; V и V_a — среднее значение объемов раствора AgNO_3 , израсходованного на титрование 1 г исходного раствора и анолита соответственно, мл; c — концентрация раствора AgNO_3 , моль-экв. $\cdot$ л $^{-1}$.

Число переноса t_{Cl^-} рассчитывают по формуле (12.16).

ГЛАВА 13

ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ

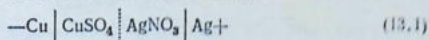
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

Гальванический элемент представляет собой устройство (термодинамическую систему), состоящее из проводников первого (в большинстве случаев металлы) и второго (электролиты) рода, находящихся в контакте друг с другом. На границе раздела различных проводников, например раствор — металл, создается пограничная разность потенциалов — электродный потенциал, в результате чего в гальваническом элементе возникает электродвижущая сила. При работе гальванического элемента химическая энергия реакции, протекающей в нем, переходит в электрическую энергию.

В качестве примера рассмотрим гальванический элемент, состоящий из серебряного и медного электродов, которые по-

гружены соответственно в растворы AgNO_3 и CuSO_4 . Рассматриваемый элемент может быть записан в виде



где вертикальная черточка обозначает поверхность раздела металл — раствор, а вертикальная пунктирная — раствор — раствор. В результате работы элемента на медном электроде будут образовываться и переходить в раствор ионы меди (процесс окисления):



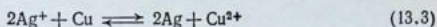
а на серебряном электроде будут разряжаться ионы Ag^+ и осаждаться металлическое серебро (процесс восстановления):



Таким образом, процессы окисления и восстановления в гальваническом элементе протекают отдельно.

Электрод, на котором протекает процесс окисления (13.2a), является отрицательным, а тот электрод, на котором происходит восстановление (13.26), — положительным.

Во внешней же цепи элемента* отрицательные заряды — электроды будут двигаться от медного электрода к серебряному. Суммарный химический процесс, протекающий в элементе (13.1) складывается из отдельных процессов у электродов и выражается уравнением



Если электродные процессы и химическая реакция в гальваническом элементе могут быть осуществлены в прямом (при работе элемента) и обратном (при пропускании электрического тока через элемент в противоположном направлении) направлениях, то такие электроды и гальванический элемент носят название обратимых. В частности, гальванический элемент (13.1) можно отнести к обратимым элементам. При его работе протекают на электродах процессы (13.2a) и (13.26). При пропускании же через него электрического тока в обратном направлении на медном электроде будут разряжаться ионы Cu^{2+} и выделяться металлическая медь, а на серебряном электроде — образовываться ионы Ag^+ и переходить в раствор. В этом случае электрохимическая реакция (13.3) будет протекать справа налево. В дальнейшем будут рассматриваться только обратимые гальванические элементы.

Если химическая реакция в гальваническом элементе будет проведена квазистатически, то полученная работа при этом будет максимально возможной. Максимальная полезная электрическая работа при постоянных температуре и давлении равна

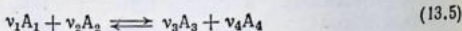
* В простейшем случае проводник первого рода, например, медная проволока, при помощи которого соединяются серебряный и медный электроды.

убыли энергии Гиббса — $(\Delta_r G)_{p, T}$:

$$zFE = -(\Delta_r G)_{p, T} \quad (13.4)$$

где z — количество электронов, участвующих в электродных процессах; F — число Фарадея; E — э. д. с. гальванического элемента.

Пусть в гальваническом элементе при постоянной температуре и постоянном давлении квазистатически протекает обратимая реакция



Если реакция совершила один пробег, то изменение энергии Гиббса может быть определено из уравнения изотермы реакции

$$(\Delta_r G)_{p, T} = -RT \ln K_a + RT \ln \frac{a_3^{\nu_3} a_4^{\nu_4}}{a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2}} \quad (13.6)$$

где K_a — константа равновесия рассматриваемой химической реакции; a_i — активность i -го реагента в момент приготовления гальванического элемента.

Из (13.4) и (13.6) следует

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K_a - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_3^{\nu_3} a_4^{\nu_4}}{a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2}} \quad (13.7)$$

Если в момент приготовления гальванического элемента активности каждого реагента равны единице (все вещества вступают в реакцию в стандартных состояниях), то уравнение (13.7) запишется в виде

$$E^\circ = \frac{RT}{zF} \ln K_a \quad (13.8)$$

где E° — стандартная э. д. с. гальванического элемента.

Подставляя это выражение в (13.7), получаем в общем виде уравнение

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_3^{\nu_3} a_4^{\nu_4}}{a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2}} \quad (13.9)$$

связывающее э. д. с. гальванического элемента с активностями реагирующих веществ. Подставляя в последнее уравнение значения $R=8,314$ Дж/(моль · К), $F=96485$ Кл/моль экв и заменив натуральный логарифм десятичным, получим при 298,15 К:

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{z} \lg \frac{a_3^{\nu_3} a_4^{\nu_4}}{a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2}} \quad (13.10)$$

В частности, для э. д. с. гальванического элемента (13.1), в ко-

тором протекает суммарная реакция (13.3), будем иметь

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Ag}}^2 a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}} a_{\text{Ag}^+}^2}$$

Так как активность чистого твердого вещества принимается равной единице, то последнее уравнение для э. д. с. гальванического элемента (13.1) принимает вид

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Ag}^+}^2}$$

или

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Ag}^+}^2}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

Возникновение скачка потенциала — электродного потенциала на границе раздела металл—раствор. Металл состоит из положительно заряженных ионов, расположенных в узлах кристаллической решетки, и относительно свободных электронов.

Энергию, необходимую для отрыва иона от металла обозначим через U_{Me} , а выделяющуюся при гидратации (сольватации) иона в растворе — через $U_{\text{сольв}}$. Энергия U_{Me} зависит только от природы металла, энергия $U_{\text{сольв}}$ зависит от природы ионов, их активности в растворе и от природы растворителя.

Если металлическую пластинку (электрод) опустить в раствор своей соли, то в зависимости от соотношения $U_{\text{Me}}/U_{\text{сольв}}$ возможны различные начальные электродные процессы.

1. При $U_{\text{сольв}} > U_{\text{Me}}$ в начальный момент ионы Me^{z+} преимущественно будут переходить в раствор. Возможен и обратный процесс — дегидратация ионов Me^{z+} и осаждение его на поверхности металла. Однако в начальный момент он будет протекать с меньшей скоростью, чем первый процесс.

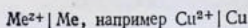
При $U_{\text{сольв}} > U_{\text{Me}}$ металлическая пластинка заряжается отрицательно — на ней избыток электронов, а прилегающий к ней слой растворителя — положительно — избыток катионов, которые электростатическими силами удерживаются в непосредственной близости у поверхности электрода. Образуется двойной электрический слой, несколько напоминающий плоский конденсатор. Возникает скачок потенциала между металлом и раствором.

По мере протекания рассматриваемых процессов на электроде будет изменяться соотношением $U_{\text{Me}}/U_{\text{сольв}}$ и, наконец, наступит такой момент, когда $U_{\text{Me}} = U_{\text{сольв}}$, скорости обоих процессов выравниваются, устанавливается равновесие, скачок потенциала — электродный потенциал достигает равновесного значения.

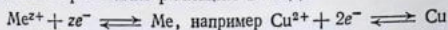
2. При $U_{\text{Me}} > U_{\text{сольв}}$ в начальный момент ионы Me^{z+} преимущественно переходят из раствора на поверхность электрода. Металлическая пластинка заряжается положительно, а прилегающий к электроду раствор отрицательно — избыток анионов. При $U_{\text{Me}} = U_{\text{сольв}}$ устанавливается динамическое равновесие.

ТИПЫ ЭЛЕКТРОДОВ. РАВНОВЕСНЫЙ ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

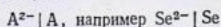
Электроды первого рода. К ним в первую очередь относятся электроды, обратимые относительно катиона, и металлоидные, обратимые относительно аниона. В общем виде схема электрода, обратимого по отношению к катиону Me^{z+} , записывается так



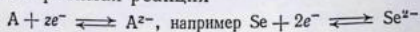
а электродная обратимая реакция в виде



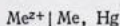
Для электрода, обратимого относительно аниона A^{z-} , схема записи электрода следующая



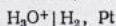
Электродная обратимая реакция



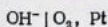
К электродам первого рода относятся также амальгамные электроды



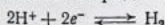
газовые электроды и, в частности, водородный электрод



и кислородный электрод

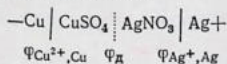


Амальгамные электроды, а также водородный и кислородный электроды будут подробно рассмотрены далее, здесь лишь отметим, что на водородном электроде протекает реакция



а его стандартный потенциал $\varphi_{H^{+}, H_2}^{\circ}$ условно принимается равным нулю при любой температуре.

Электродвижущая сила гальванического элемента может быть представлена как алгебраическая сумма равновесных потенциалов. Так для элемента (13.1):



будем иметь три равновесных потенциала; два из них $\varphi_{Cu^{2+}, Cu}$ и $\varphi_{Ag^{+}, Ag}$ на границе металл — раствор — электродные потенциалы и один φ_d — на границе раздела двух жидкостей — диффузионный потенциал.

Э. д. с. цепи (13.1) будет равна

$$E = \varphi_{Ag^{+}, Ag} + \varphi_d - \varphi_{Cu^{2+}, Cu}$$

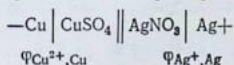
Диффузионный потенциал φ_d обуславливается неодинаковыми скоростями движения ионов и обычно имеет относительно

небольшое значение. В простейших случаях, при соприкосновении двух растворов с различной активностью ($a_1 > a_2$) одного и того же электролита диффузионный потенциал может быть определен из уравнения

$$\varphi_d = \frac{RT}{F} \cdot \frac{(\lambda_0)_A - (\lambda_0)_B}{(\lambda_0)_A + (\lambda_0)_B} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (13.11)$$

где $(\lambda_0)_A$ и $(\lambda_0)_B$ — подвижности ионов при бесконечном разбавлении.

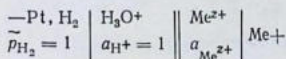
Диффузионный потенциал определяется разностью в подвижности катионов и анионов. Если $(\lambda_0)_A = (\lambda_0)_B$, то $\varphi_d = 0$. Точно измерить диффузионный потенциал даже в указанном простейшем случае невозможно, так как на скорость диффузии ионов влияет не только состав соприкасающихся растворов, но и многие побочные причины. При точных измерениях э. д. с. цепи диффузионный потенциал стремятся настолько уменьшить, чтобы он практически не сказывался на величине э. д. с. Одним из наиболее надежных способов уменьшения величины диффузионного потенциала является включение между двумя растворами электролита солевого мостика. Солевой мостик — это концентрированный раствор (обычно насыщенный) электролита, у которого подвижности катиона и аниона близки (KCl , NH_4NO_3 , RNO_3). Схематически принято устранение диффузионного потенциала при помощи солевого мостика обозначать двумя вертикальными черточками, например:



Если диффузионный потенциал устранен, то э. д. с. цепи (13.1) будет равна

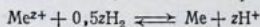
$$E = \varphi_{Ag^+, Ag} - \varphi_{Cu^{2+}, Cu} \quad (13.12)$$

Абсолютные значения равновесных электродных потенциалов не удалось определить экспериментально и вычислить теоретически. Можно опытным путем лишь определить э. д. с. гальванического элемента. Определение электродного потенциала на практике сводится к измерению э. д. с. гальванического элемента, в котором в качестве электрода сравнения берется нормальный водородный электрод. Например, для определения потенциала электрода $Me^{z+} \mid Me$ собирают гальванический элемент



где $\tilde{p}_{H_2} = p_{H_2}/p^\circ$; p° — стандартное давление.

Если электрод $Me^{z+} \mid Me$ в рассматриваемом элементе играет роль положительного полюса, то в нем протекает реакция



Электродвижущая сила гальванического элемента

$$E = \varphi_{\text{Me}^{z+}, \text{Me}} - \varphi_{\text{H}^+, \text{H}_2} = \varphi_{\text{Me}^{z+}, \text{Me}}$$

Согласно (13.10)

$$E = \varphi_{\text{Me}^{z+}, \text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{z+}, \text{Me}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{Me}^{z+}} \tilde{p}_{\text{H}_2}^{0,52}} \quad (13.13)$$

Так как a_{Me} для чистого металла принимается равной единице, то равновесный потенциал электрода $\text{Me}^{z+}|\text{Me}$ описывается уравнением

$$\varphi_{\text{Me}^{z+}, \text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{z+}, \text{Me}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}} \quad (13.14)$$

или при 298,15 К

$$\varphi_{\text{Me}^{z+}, \text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{z+}, \text{Me}}^{\circ} + \frac{0,059}{z} \lg a_{\text{Me}^{z+}} \quad (13.15)$$

где $\varphi_{\text{Me}^{z+}, \text{Me}}^{\circ}$ — стандартный потенциал электрода ($a_{\text{Me}^{z+}} = 1$).

Значения стандартных потенциалов, вычисленных по отношению к нормальному водородному электроду, табулированы (см. справочник Р., табл. 79). Итак, относительный потенциал электрода $\text{Me}^{z+}|\text{Me}$ равен электродвижущей силе элемента, составленного из электрода $\text{Me}^{z+}|\text{Me}$ и нормального водородного электрода. Этот вывод является справедливым для любого типа электродов.

Воспользовавшись уравнением (13.15), получим для э. д. с. элемента (13.1)

$$E = \varphi_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} - \varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Ag}^+}^2}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

Для электрода $\text{A}^{z-}|\text{A}$, обратимого относительно аниона A^{z-} , легко показать, что для относительного потенциала $\varphi_{\text{A}, \text{A}^{z-}}$ уравнение, связывающее его с активностью аниона $a_{\text{A}^{z-}}$ в растворе, может быть записано в виде

$$\varphi_{\text{A}, \text{A}^{z-}} = \varphi_{\text{A}, \text{A}^{z-}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{A}^{z-}} \quad (13.16)$$

или при 298,15 К

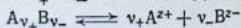
$$\varphi_{\text{A}, \text{A}^{z-}} = \varphi_{\text{A}, \text{A}^{z-}}^{\circ} - \frac{0,059}{z} \lg a_{\text{A}^{z-}} \quad (13.17)$$

где $\varphi_{\text{A}, \text{A}^{z-}}^{\circ}$ — стандартный потенциал ($a_{\text{A}^{z-}} = 1$).

В уравнении для электродного потенциала под знаком логарифма входит активность (активности) иона, по отношению к которому электрод является обратимым. Мы не располагаем методами, которые позволили бы экспериментальным путем определить активность отдельных ионов. Поэтому пришлось вве-

сти понятие средней геометрической активности электролита, которая используется при соответствующих расчетах вместо активности отдельных ионов, например, в уравнениях (13.15) и (13.17).

Для электролита $A_{v_+}B_{v_-}$, диссоциирующего по схеме



средняя геометрическая активность

$$a_{\pm} = (a_+^{v_+} a_-^{v_-})^{1/v} \quad (13.18)$$

и средний коэффициент активности

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-})^{1/v} \quad (13.19)$$

где a_+ и a_- , γ_+ и γ_- — активности и коэффициенты активности катиона A^{z_+} и аниона B^{z_-} соответственно; $v = v_+ + v_-$.

Средняя активность электролита связана со средним коэффициентом активности и моляльностью m электролита $A_{v_+}B_{v_-}$ в растворе соотношением

$$a_{\pm} = (v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{1/v} m \gamma_{\pm} \quad (13.20)$$

Для бинарного электролита ($AgNO_3$, $CuSO_4$ и т. п.)

$$a_{\pm} = m \gamma_{\pm} \quad (13.21)$$

Значения коэффициентов активности для некоторых электролитов при различных значениях моляльности в растворе приводятся в справочниках (см. Справочник Р., табл. 72). В тех случаях, когда значение коэффициента активности неизвестно, можно с некоторым приближением вычислить его по уравнению

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,505 z_+ z_- \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right) \quad (13.22)$$

где z_+ и z_- — валентности катиона и аниона соответственно; I — ионная сила раствора, $I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$.

Электроды второго рода. Электрод второго рода представляет собой металл, покрытый труднорастворимым соединением данного металла (соль, оксид, гидроксид), находящийся в контакте с раствором, который содержит общий анион с труднорастворимым соединением металла. В том случае, когда труднорастворимым соединением данного металла является оксид или гидроксид, роль аниона в растворе играет ион гидроксида.

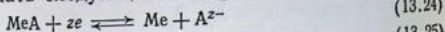
К электродам второго рода можно отнести, например, полуэлементы:



Последний полуэлемент — хлорсеребряный электрод широко используется в лабораторной практике как электрод сравнения.

Рассмотрим несколько подробнее электроды типа $A^{z-} | MeA, Me$ (13.23)

На нем могут протекать следующие электрохимические реакции (13.24)



В первом случае его потенциал ($\varphi_{A^{z-}, MeA, Me}$) будет обратим по отношению к аниону A^{z-} :

$$\varphi_{A^{z-}, MeA, Me} = \varphi^{\circ}_{A^{z-}, MeA, Me} - \frac{RT}{zF} \ln a_{A^{z-}} \quad (13.26)$$

где $\varphi^{\circ}_{A^{z-}, MeA, Me}$ — стандартный потенциал электрода; $a_{A^{z-}}$ — активность анионов A^{z-} в растворе, которая практически будет определяться хорошо растворимой солью, так как концентрация MeA в растворе ничтожно мала.

Во втором случае потенциал электрода ($\varphi_{Me^{z+}, Me}$) будет обратим по отношению к катиону Me^{z+} в растворе

$$\varphi_{Me^{z+}, Me} = \varphi^{\circ}_{Me^{z+}, Me} + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}} \quad (13.27)$$

где $a_{Me^{z+}}$ — активность ионов Me^{z+} в растворе.

Так как раствор по отношению MeA является насыщенным, то

$$a_{Me^{z+}} a_{A^{z-}} = (ПР)_{MeA} \quad (13.28)$$

Подставив $a_{Me^{z+}}$ из уравнения (13.28) в (13.27), получим

$$\begin{aligned} \varphi_{Me^{z+}, Me} &= \varphi_{A^{z-}, MeA, Me} = \varphi^{\circ}_{Me^{z+}, Me} + \\ &+ \frac{RT}{zF} \ln (ПР)_{MeA} - \frac{RT}{zF} \ln a_{A^{z-}} \end{aligned} \quad (13.29)$$

Из (13.26) и (13.29) непосредственно вытекает соотношение

$$\varphi^{\circ}_{A^{z-}, MeA, Me} = \varphi^{\circ}_{Me^{z+}, Me} + \frac{RT}{zF} \ln (ПР)_{MeA} \quad (13.30)$$

Хлорсеребряный электрод. Хлорсеребряный электрод $Cl^- | AgCl, Ag$ хорошо воспроизводим и прост в изготовлении.

Потенциал хлорсеребряного электрода при 298,15 К согласно уравнению (13.26) определяется уравнением

$$\varphi_{Cl^-, AgCl, Ag} = \varphi^{\circ}_{Cl^-, AgCl, Ag} - 0,059 \lg a_{Cl^-} \quad (13.31)$$

где $\varphi^{\circ}_{Cl^-, AgCl, Ag}$ — стандартный потенциал; a_{Cl^-} — активность ионов хлора в насыщенном растворе KCl или в растворе HCl .

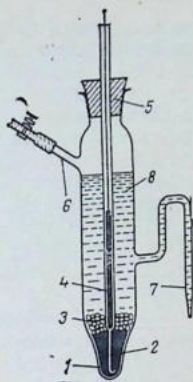
Зависимость стандартного потенциала хлорсеребряного электрода от температуры дается уравнением

$$\varphi^{\circ}_{Cl^-, AgCl, Ag} = 0,2224 - 0,4 \cdot 10^{-4} (t - 25) - 3,2 \cdot 10^{-6} (t - 25)^2 \quad (13.32)$$

где t — температура, °C.

Рис. 13.1. Каломельный электрод:

1, 4 — ртуть; 2 — платиновая проволока; 3 — паста из каломели; 5 — пробка; 6 — боковая трубка; 7 — сифон; 8 — раствор хлорида калия.



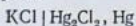
Для изготовления хлорсеребряного электрода на платиновую проволоку, впаянную в стеклянную трубку, электролитическим путем наносят серебро. Поверхностный слой серебра переводят электролизом в хлорид серебра. Электролиз проводят в разбавленном растворе хлороводородной кислоты. По окончании процесса электролиза тщательно промывают электрод водой и затем помещают в электродный сосуд с насыщенным раствором хлорида калия (или HCl) и хлорида серебра.

После проведения измерений с хлорсеребряным электродом рекомендуется хранить его в дистиллированной воде.

Хлорсеребряные электроды производятся нашей промышленностью (Гомельский завод измерительных приборов).

Завод также выпускает таллиевоамальгамные-хлорталлиевые электроды (Ti , 10% амальгама, $\text{TiCl}|\text{KCl}$ насыщ.), которые с успехом могут быть использованы как электроды сравнения. Потенциал такого электрода 0,57В при 298,15К.

Каломельный электрод. Из электродов второго рода в качестве электрода сравнения получил также распространение каломельный электрод:



Его потенциал при 298, 15 К

$$\varphi_{\text{Cl}^-, \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}} = \varphi^\circ_{\text{Cl}^-, \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}} - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (13.33)$$

где $\varphi^\circ_{\text{Cl}^-, \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}}$ — стандартный потенциал; a_{Cl^-} — активность ионов хлора в растворе.

Для приготовления каломельного электрода обычно применяют 0,1; 1; 3,5 н. и насыщенный растворы KCl . Наиболее постоянные потенциалы получают при использовании двух первых растворов KCl . Но проще изготовить электрод с насыщенным раствором KCl , поэтому его чаще всего используют в лабораторном практикуме.

Зависимость потенциала с насыщенным KCl от температуры выражается уравнением

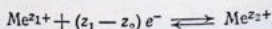
$$\varphi_{\text{Cl}^-, \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}} = 0,2415 - 0,00076(t - 25) \quad (13.34)$$

Каломельный электрод изготовляют следующим образом. На дно сосуда (рис. 13.1) наливают небольшое количество химически чистой (хч) ртути, в которую погружают амальгирован-

ную платиновую проволоку 2 (контакт с ртутью), впаянную в стеклянную трубку. Поверх ртути помещают слой пасты 3 из каломели (толщина около 1 мм), а затем наливают раствор KCl, насыщенный относительно хлорида калия и каломели. Для этого некоторое количество каломели растирают с несколькими каплями ртути и с небольшим количеством раствора KCl, затем полученную пасту взбалтывают раствором KCl и образующуюся суспензию засасывают в сосуд через сифон.

Окислительно-восстановительные электроды. К окислительно-восстановительным относятся электроды, в которых инертный металл (обычно Pt) погружен в раствор, содержащий окисленную и восстановленную формы вещества (например, ионы Fe^{3+} и Fe^{2+}).

Примером окислительно-восстановительного электрода может служить электрод $\text{Me}^{z_1+}, \text{Me}^{z_2+} | \text{Pt}$. Электродный процесс представляет собой окислительно-восстановительную реакцию между ионами:



Как видно из уравнения, материал электрода непосредственного участия в химическом процессе не принимает. Его роль сводится к подводу или отводу электронов к веществам, реагирующим на поверхности электрода. Потенциал такого электрода выражается уравнением:

$$\varphi_{\text{Me}^{z_1+}, \text{Me}^{z_2+}} = \varphi_{\text{Me}^{z_1+}, \text{Me}^{z_2+}}^{\circ} + \frac{RT}{(z_1 - z_2)F} \ln \frac{a_{\text{Me}^{z_1+}}}{a_{\text{Me}^{z_2+}}} \quad (13.35)$$

Например, для электрода $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}$

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

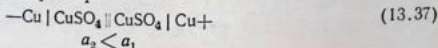
Значения $\varphi_{\text{Me}^{z_1+}, \text{Me}^{z_2+}}^{\circ}$ приводятся в таблицах (см. Справочник Р., табл. 79).

Константа равновесия K_a окислительно-восстановительной реакции может быть вычислена из уравнения

$$\varphi_{\text{Me}^{z_1+}, \text{Me}^{z_2+}}^{\circ} = \frac{RT}{(z_1 - z_2)F} \ln K_a \quad (13.36)$$

Концентрационные элементы. Концентрационные элементы состоят из одинаковых по своему электрохимическому действию электродов, отличающихся друг от друга активностью реагирующих веществ. Эти элементы могут быть разделены на две группы.

1. Элементы, состоящие из одинаковых по своей природе электродов, погруженных в растворы собственной соли с различной активностью, например



При замыкании внешней цепи концентрационного элемента (13.37) на отрицательном электроде пойдет процесс растворения меди:



а на положительном — ее осаждение:

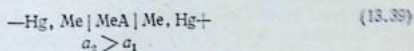


В результате протекания этих процессов в гальваническом элементе активность ионов меди a_2 будет увеличиваться, а активность a_1 — уменьшаться. Элемент будет работать до тех пор, пока активности ионов меди a_1 и a_2 не станут одинаковыми.

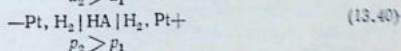
Так как материал электродов один и тот же, то стандартные потенциалы их будут одинаковыми. В связи с этим э.д.с. элемента может быть рассчитана по уравнению

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (13.38)$$

2. Элементы, состоящие из погруженных в один раствор электролита электродов из одного и того же материала, которые отличаются друг от друга тем, что активность реагирующих веществ на них различна. Примером таких элементов являются амальгамные, в которых различие между электродами состоит в неодинаковой активности металла в амальгаме, а также газовые с различным давлением газа на электродах:



$$a_2 > a_1$$



$$p_2 > p_1$$

Выражение для потенциала амальгамного электрода в зависимости от активности ионов металла в растворе $a_{\text{Me}^{z+}}$ и от его активности a в амальгаме имеет следующий вид:

$$\varphi_{\text{Hg, Me}} = \varphi_{\text{Hg, Me}}^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{z+}}}{a} \quad (13.41)$$

где $\varphi_{\text{Hg, Me}}^\circ$ — стандартный потенциал металла.

Потенциал водородного электрода может быть рассчитан по уравнению

$$\varphi_{\text{H}^+, \text{H}_2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{\tilde{p}_{\text{H}_2}^{1/2}} \quad (13.42)$$

где a_{H^+} — активность ионов водорода в растворе;

$\tilde{p}_{\text{H}_2} = p_{\text{H}_2}/p^\circ$ — относительное равновесное давление водорода над электродом; p° — нормальное давление.

Исходя из уравнений (13.41) и (13.42), для э. д. с. гальванических цепей (13.39) и (13.40) получим соответственно

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (13.43)$$

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (13.44)$$

Из уравнений (13.43) и (13.44) следует, что электродвижущая сила концентрационных цепей второй группы не зависит от активности электролита в растворе.

Электродвижущая сила концентрационных цепей в большинстве случаев невелика. Действительно, если взять растворы CuSO_4 в цепи (13.37) с отношением активностей $a_1/a_2=10$, то э. д. с. элемента будет примерно равно 0,03 В.

Для получения значительно больших значений э. д. с. необходимо в одном из растворов взять малорастворимую соль металла или же связать большую часть ионов металла в комплексный анион.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

КОМПЕНСАЦИОННЫЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ Э. Д. С. ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА

Непосредственное измерение э. д. с. с помощью чувствительного вольтметра имеет существенные недостатки. Действительно, если обозначим через R_2 внутреннее сопротивление элемента, через R_1 — сопротивление вольтметра, через E — электродвижущую силу элемента и через I — силу тока в цепи, то согласно закону Ома:

$$I = \frac{E}{R_1 + R_2} \quad \text{или} \quad E = IR_1 + IR_2 = E_1 + E_2$$

Стрелка вольтметра будет показывать только падение напряжения в нем, т. е. E_1 , которое носит название напряжения на клеммах и представляет собой часть истинной э. д. с.:

$$E_1 = E - E_2 = E \frac{1}{1 + (R_2/R_1)} \quad (13.45)$$

Из уравнения (13.45) видно, что показания вольтметра могут приближаться к э. д. с. элемента в том случае, если $R_1 \gg R_2$. Это условие не всегда удается практически выполнить. Кроме того, при работе гальванического элемента в нем происходят различные химические и концентрационные изменения, ведущие к уменьшению его э. д. с. (явление поляризации).

Компенсационный метод измерения э. д. с. гальванического элемента свободен от этих недостатков. На рис. (13.2) показана принципиальная схема компенсационной установки.

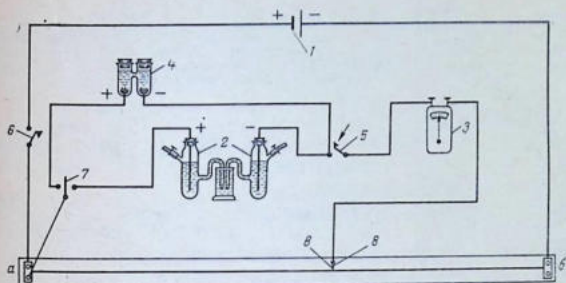


Рис. 13.2. Схема установки для определения э.д.с. компенсационным методом:

1 — аккумулятор; 2 — исследуемый гальванический элемент; 3 — гальванометр; 4 — нормальный элемент; 5 — телеграфный ключ; 6, 7 — выключатели; 8 — подвижной контакт.

Сущность метода компенсации состоит в том, что электродвижущая сила исследуемого элемента уравнивается падением напряжения от аккумулятора на части ab реохорда ab . Для питания реохорда к концам его присоединяют аккумулятор 1. Если проволока ab на реохорде совершенно однородна, то на единицу длины проволоки приходится падение напряжения E/ab .

Для определения э.д.с. исследуемого элемента его присоединяют в боковую цепь так, чтобы направление тока элемента было противоположным направлению тока аккумулятора. Передвигая подвижной контакт 8 вдоль проволоки ab , можно найти такое его положение, при котором падение напряжения аккумулятора на участке ab_x равно э.д.с. исследуемого элемента. В этот момент гальванометр боковой цепи покажет отсутствие тока, а искомая э.д.с. элемента будет равна:

$$E_x = E_{ак} (a b_x / ab) \quad (13.46)$$

где E_x и $E_{ак}$ — электродвижущая сила исследуемого элемента и аккумулятора соответственно; ab_x — отрезок проволоки, на котором напряжение аккумулятора равно э.д.с. исследуемого элемента.

Непосредственно из уравнения (13.46) величина E_x вычислена быть не может, так как неизвестно значение $E_{ак}$. Чтобы обойти это затруднение, в боковую цепь вместо исследуемого элемента включают нормальный элемент Вестона, э.д.с. которого точно известна E_0 . Скомпенсировав э.д.с. нормально-го элемента, получим:

$$E_0 = E_{ак} (a b_0 / ab) \quad (13.47)$$

где ab_0 — отрезок проволоки, на котором падение напряжения аккумулятора равно э.д.с. нормального элемента.

Разделив уравнение (13.46) на уравнение (13.47), получим

$$E_x = E_0 (a b_x / a b_0) \quad (13.48)$$

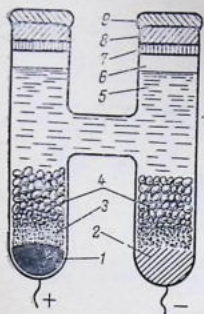


Рис. 13.3. Нормальный элемент Вестона:
1 — ртуть; 2 — амальгама кадмия; 3 — смесь $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$ и Hg_2SO_4 ; 4 — кристаллы $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$; 5 — насыщенный раствор CdSO_4 ; 6 — воздушный пузырек; 7 — парафин; 8 — пробка; 9 — менделеевская замазка.

По уравнению (13.48) можно непосредственно вычислить э.д.с. исследуемого элемента.

Нормальный элемент. Гальванический элемент, который употребляется в качестве нормального, должен быть строго воспроизводим; его э.д.с. не должна изменяться во времени и должна иметь незначительный температурный коэффициент.

Элемент Вестона лучше, чем другие элементы, удовлетворяет этим условиям (рис. 13.3).

В этом элементе электродами являются ртуть и амальгама кадмия, а электролитом — раствор, насыщенный по отношению к сернокислым солям обоих металлов.

Нормальный элемент обычно представляет H-образный стеклянный сосуд. В дно каждого колена сосуда впаивают по платиновой проволочке, которые служат полюсами элемента.

Амальгаму кадмия (12,5%) готовят из хч ртути и кадмия при температуре около 70°C. При этой температуре ее в небольшом количестве вносят в одно из колен H-образного сосуда (до высоты около 0,5 см)*.

Во второе колено сосуда наливают небольшое количество (также до высоты около 0,5 см) ртути. Поверх ртути помещают слой густой пасты, полученной растиранием ртути с твердыми Hg_2SO_4 и $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$ в присутствии очень небольшого количества насыщенного раствора CdSO_4 . После этого в оба колена вносят мелкие кристаллы $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$ (примерно до половины сосуда) и заливают их насыщенным раствором CdSO_4 . Сверху оба колена запаивают или закрывают парафинированными корковыми пробками.

Необходимо следить за тем, чтобы между поверхностью раствора и пробкой (или запаянными концами) имелся небольшой пузырек воздуха, иначе при повышении температуры сосуд может лопнуть.

Электрическая энергия в элементе Вестона получается за счет химического процесса:



Положительным полюсом в элементе служит ртуть, а отрицательным — амальгама кадмия. Электродвижущая сила элемента при 20°C равна 1,0183 В. Зависимость э.д.с. от температуры.

* При температуре 70°C амальгама кадмия находится в жидком состоянии.

ратуры определяется уравнением

$$E_0 = 1,0183 + 1,06 \cdot 10^{-5} (t - 20) \quad (13.49)$$

Электродвижущая сила нормального элемента при работе не изменяется, так как раствор является насыщенным по отношению к обеим солям.

ИЗМЕРЕНИЕ Э. Д. С. ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА С ПОМОЩЬЮ ПОТЕНЦИОМЕТРА ПОСТОЯННОГО ТОКА

Для точного измерения э. д. с. гальванического элемента используются высокоомными потенциометрами постоянного тока, в основу принципа действия которых положена приведенная ранее компенсационная схема. К этому типу приборов относятся потенциометр РЗ7-1 и потенциометр Р-363.

Наружная панель потенциометра РЗ7-1 изображена на рис. (13.4). Зажимы «НЭ» служат для подключения нормального элемента; «Г» — гальванометра с чувствительностью $10^{-8} \div 10^{-9}$ мм·А; «Х₁» и «Х₂» — испытуемого элемента; «Б_А» и «Б_В» —

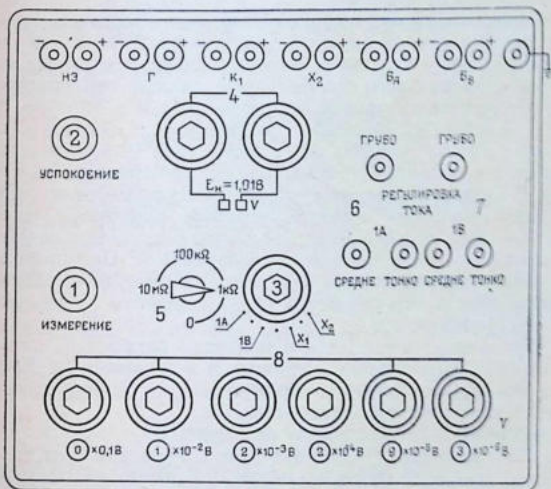


Рис. 13.4. Внешняя панель потенциометра РЗ7-1:

«НЭ» — зажимы для подключения нормального элемента; «Г» — гальванометра; «Х₁» и «Х₂» — испытуемого элемента; «Б_А» и «Б_В» — вспомогательных батарей.

1 — кнопка для включения гальванометра в цепь; 2 — кнопка для замыкания гальванометра накоротко; 3 — кулачковый переключатель; 4 — температурные декады нормального элемента; 5, 6, 7 — ручки для регулировки рабочего тока в цепи; 8 — ручки декад переключателей.

«Бв» — вспомогательных батарей (аккумуляторов) «А» ($2,4 \div 3,3$ В) и «В» ($3,5 \div 4,4$ В). Кнопка 1 — «Измерение» служит для включения гальванометра в цепь; при нажатии на кнопку 2 — «Успокоение» гальванометр замыкается накоротко и его стрелка возвращается в нулевое положение. Кнопкой 2 необходимо пользоваться после каждого нажатия на кнопку 1 в процессе работы.

С помощью ручки кулачкового переключателя 3 и кнопки гальванометр может быть включен в цепь вспомогательных батарей «А» или «В», а также в цепь испытуемого элемента «Х₁» или «Х₂»; 4 — температурные декады нормального элемента. Ручка реохорда 5 служит для «грубой» и «точной» регулировки рабочего тока. Ручками декад переключателей 8 производится компенсация э.д.с. измеряемого элемента.

Порядок измерения э.д.с. исследуемого элемента при помощи потенциометра постоянного тока РЗ7-1.

1. К соответствующим клеммам потенциометра подключить (обратить внимание на полярность) нормальный элемент, гальванометр, исследуемый элемент, батареи А и В.

2. Установить рабочий ток потенциометра. Для этого необходимо сделать следующее.

а. Вычислить по уравнению (13.49) э.д.с. нормального элемента при температуре опыта с точностью 0,0001 В; на температурной декаде 4 выставить значение, соответствующее значению э.д.с. нормального элемента при данной температуре.

б. Произвести настройку рабочего тока в контуре батареи А. Для чего кулачковый переключатель 3 поставить в положение I_А; ручку реохорда 5 — в положение 10 МΩ; нажать на короткое время кнопку 1 и наблюдать за стрелкой гальванометра. В случае отклонения ее от нулевого положения последовательным поворотом ручек 6 («грубо», «средне», «тонко») добиться компенсации нормального элемента и тем самым отрегулировать рабочий ток в контуре батареи А. При проведении регулировки рабочего тока необходимо постепенно увеличивать чувствительность гальванометра путем поворота ручки реохорда 5 от «10 МΩ» до «0».

в. Установить рабочий ток в контуре батареи В, для чего кулачковый переключатель поставить в положение I_В. Компенсация нормального элемента проводится аналогично, как и в пункте б, но только при помощи ручек 7.

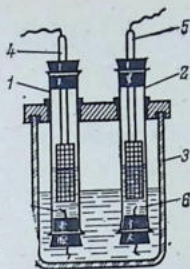
3. Измерить э.д.с. исследуемого элемента.

а. По уравнению (13.15) вычислить значение электродных потенциалов исследуемого элемента. Исходя из полученных значений электродных потенциалов, определить полярность и вычислить электродвижущую силу исследуемого гальванического элемента.

б. Кулачковый переключатель 3 поставить в положение «Х₁» или «Х₂» (в зависимости от того, к каким зажимам подключен исследуемый элемент).

Рис. 13.5. Схема гальванического элемента Якоби — Даниэля:

1 — цинковый полуэлемент; 2 — медный полуэлемент; 3 — стакан с насыщенным раствором KCl; 4 — цинковый электрод; 5 — медный электрод; 6 — раствор CuSO_4 ; 7 — раствор ZnSO_4 .



в. Выставить на измерительных декадах 8 приблизительное значение э.д.с. исследуемого элемента. Поставить ручку реохорда 5 в положение «О», нажимая на короткое время кнопку 1, ручками декад 8 добиться компенсации э.д.с. исследуемого элемента. Значения измеряемой э.д.с. отсчитывают по цифрам в окошечках декад 8.

Работа 1. Измерение э. д. с. элемента Якоби — Даниэля*

Цель работы. Вычисление э.д.с. элемента при заданных концентрациях солей. Приготовление гальванического элемента и измерение его э.д.с. Сравнение полученных результатов с вычисленными значениями э.д.с.

Порядок выполнения работы. Для определения э.д.с. элемента Якоби — Даниэля и наблюдения за ее изменением в зависимости от изменения активности ионов в растворах составляют цепи:

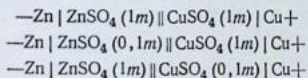


Схема гальванического элемента, составленного из двух полуэлементов, изображена на рис. (13.5).

Результаты измерений заносят в таблицу.

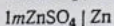
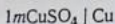
Схема цепи	$(E_x)_{\text{выч}}$	$(E_x)_{\text{оп}}$	Относительная погрешность, %

Работа 2. Определение потенциала отдельного электрода

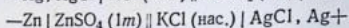
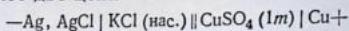
Цель работы. Изучение влияния природы электрода на значение электродного потенциала. Сравнение значений потенциалов, вычисленных по уравнению (13.15), с рассчитанными на основании экспериментальных данных.

* Для исследования могут быть предложены и другие гальванические элементы.

Порядок выполнения работы. Изготавливают два полуэлемента (по заданию руководителя), например



Далее составляют две цепи*



и измеряют их э. д. с.

В первой цепи хлорсеребряный электрод играет роль отрицательного, во второй — положительного электрода. Знаки электродов в исследуемых элементах определяют опытным путем или же сначала вычисляют для данного металла по формуле (13.15), а затем сравнивают с потенциалом хлорсеребряного электрода. Потенциалы отдельных электродов рассчитывают по следующим формулам:

$$E_x = \varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}} - \varphi_{\text{Cl}^-, \text{AgCl}, \text{Ag}}; \quad \varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}} = E_x + \varphi_{\text{Cl}^-, \text{AgCl}, \text{Ag}} \quad (13.50)$$

$$E_x = \varphi_{\text{Cl}^-, \text{AgCl}, \text{Ag}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}; \quad \varphi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}} = \varphi_{\text{Cl}^-, \text{AgCl}, \text{Ag}} - E_x$$

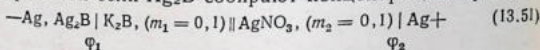
Результаты измерений заносят в таблицу.

Схема цепи	E_x	$(\varphi_x)_{\text{оп}}$	$(\varphi_x)_{\text{выч}}$	Относительная погрешность, %

Работа 3. Определение произведения растворимости труднорастворимой соли серебра Ag_zB

Цель работы. Определение произведения растворимости соли серебра Ag_zB .

Порядок выполнения работы. Для определения произведения растворимости соли Ag_zB собирают концентрационную цепь



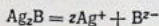
φ_1

φ_2

где K_zB — хорошо растворимая соль калия [KCl , KBr , K_2CrO_4 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ и др.]

Электрод второго рода $\text{B}^{z-} | \text{Ag}_z\text{B}, \text{Ag}$ готовится аналогично хлорсеребряному электроду.

Допустим, что труднорастворимая соль Ag_zB диссоциирует в растворе по уравнению



* При исследовании можно взять в качестве электродов сравнения каломелевый или таллиевоамальгамный-хлорталлиевый электроды.

Тогда произведение растворимости запишется в виде

$$(ПР)_{Ag_2B} = a_{Ag}^2 \cdot a_{B^{z-}} \quad (13.52)$$

Электродвижущая сила элемента (13.51)

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 \quad (13.53)$$

Исходя из уравнений (13.15) и (13.52) и учитывая (13.53), получим при 298,15 К

$$E = 0,059 \lg a_2 [a_1 / (ПР)_{Ag_2B}]^{1/z} \quad (13.54)$$

После несложных преобразований из уравнения (13.54) будем иметь

$$\lg (ПР)_{Ag_2B} = z \lg a_2 + \lg a_1 - \frac{Ez}{0,059} \quad (13.55)$$

Активность ионов серебра в растворе $AgNO_3$ согласно уравнению (13.21)

$$a_2 = 0,1 \gamma_2$$

и активность ионов B^{z-} согласно уравнению (13.20)

$$a_1 = (z^2)^{1/(z+1)} m_1 \gamma_1$$

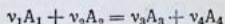
Коэффициенты активности γ_2 и γ_1 находим из таблиц (см. справочник Р, табл. 72).

Измерив э.д.с. элемента (13.51) на потенциометрической установке (см. выше), по уравнению (13.55) вычисляют значение $(ПР)_{Ag_2B}$.

Работа 4. Измерение температурного коэффициента э.д.с. гальванического элемента и расчет термодинамических величин

Цель работы. Приготовление гальванического элемента и измерение его э.д.с. при различных температурах. Вычисление температурного коэффициента dE/dT , а также изменения энтальпии $\Delta_r H^\circ$; энергии Гиббса $\Delta_r G^\circ$ и энтропии $\Delta_r S^\circ$ для реакции, протекающей в гальваническом элементе.

Термодинамика гальванического элемента. Допустим, что в гальваническом элементе квазистатически протекает реакция по уравнению



где A_1 и A_2 — исходные вещества; A_3 и A_4 — продукты реакции; ν_i — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Если в результате протекания реакции прореагирует ν_1 моль вещества A_1 с ν_2 моль вещества A_2 с образованием ν_3 моль вещества A_3 и ν_4 моль вещества A_4 , то говорят, что реакция совершила один пробег. К этим условиям протекания реакции обычно относят наблюдаемые в системе изменения энтальпии, энтропии и ряда других термодинамических величин.

Для квазистатического процесса при постоянных давлении и температуре максимально полезная работа (электрическая) W' равна убыли энергии Гиббса $-\Delta_r G^\circ$:

$$-\Delta_r G^\circ = W' = zFE \quad (13.56)$$

где z — число электронов, участвующих в электродных процессах.

Из уравнения Гиббса — Гельмгольца

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ + T \frac{d\Delta_r G^\circ}{dT} \quad (13.57)$$

и уравнения (13.56) следует, что

$$-\Delta_r G^\circ = zFE = -\Delta_r H^\circ + zFT \frac{dE}{dT} \quad (13.58)$$

При $dE/dT=0$, т. е. когда э.д.с. элемента не зависит от температуры, энергия реакции $\Delta_r H^\circ$ (реакция экзотермическая) полностью превращается в электрическую работу.

При $dE/dT>0$ получаемая работа $W'=zFE$ больше энергии, освобождающейся в результате реакции. Избыток энергии черпается из окружающей среды. Если доступ тепла извне будет затруднен, то элемент при работе будет охлаждаться. Известны гальванические элементы, в которых протекающая реакция является эндотермической ($\Delta_r H^\circ>0$), а $dE/dT>0$. В таких элементах, очевидно, максимально полезная работа полностью производится за счет энергии окружающей среды.

При $dE/dT<0$ получаемая работа меньше энергии, доставляемой реакцией; часть энергии будет выделяться в виде теплоты. Если отдача тепла элементом затруднена, то элемент при работе будет нагреваться.

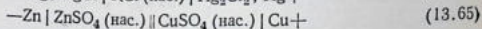
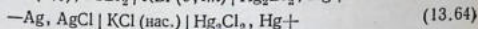
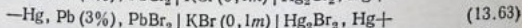
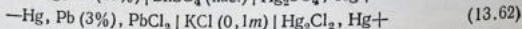
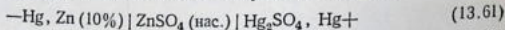
Сопоставляя уравнение (13.58) с уравнением

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \quad (13.59)$$

легко показать, что изменение энтропии

$$\Delta_r S^\circ = zF dE/dT \quad (13.60)$$

Порядок выполнения работы. В работе могут быть использованы гальванические элементы следующих типов:



Для приготовления элементов удобно использовать стеклянные сосуды, приспособленные для погружения в термостат. Схемы сосудов приведены на рис. (13.6). В нижней части сосудов типа *a* и *б* впаяны платиновые проволочки. Перед работой сосуды должны быть хорошо вымыты и высушены.

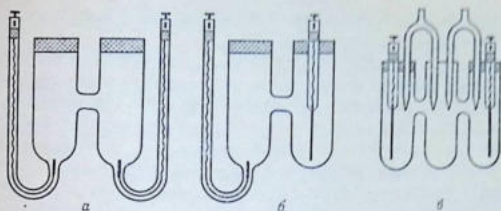


Рис. 13.6. Стекланные сосуды для потенциметрических измерений в термостате.

Приготовление элемента (13.61). Амальгаму цинка готовят растворением 9 масс. ч. металлического цинка в 1 масс. ч. ртути. На технических весах отвешивают 10—15 г ртути и необходимое количество цинка, взятого в виде мелких кусочков. Ртуть помещают в фарфоровый тигель, слегка подогревают (работать в вытяжном шкафу) и в нее вносят цинк при перемешивании стеклянной палочкой. После небольшого охлаждения амальгаму переносят в одно из колен сосуда типа а (см. рис. 13.6), а в другое наливают ртуть. Амальгама и ртуть должны полностью покрывать платиновые контакты.

На ртуть наносят слой пасты, приготовленной растиранием в ступке небольших количеств твердого Hg_2SO_4 , насыщенного раствора ZnSO_4 и капельки ртути. Последнюю добавляют для перевода примесей оксидных соединений ртути (II) в (I). Затем в сосуд осторожно наливают насыщенный раствор ZnSO_4 и оба колена закрывают пробками.

Методика приготовления элементов (13.62) и (13.63) близка к методике приготовления элемента (13.61). Амальгаму свинца получают аналогично амальгаме цинка в элементе (13.61). Электроды $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{KCl}(0,1\text{ m})$ и $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Br}_2|\text{KBr}(0,1\text{ m})$ изготавливают так же, как каломельный электрод.

Приготовление элемента (13.64). В левое колено сосуда типа б с платиновым контактом наливают ртуть, на которую наносят слой пасты, полученной при растирании в ступке твердой Hg_2Cl_2 , насыщенного KCl и капли ртути. Методика приготовления хлорсеребряного электрода изложена в разд. «Теоретическая часть» данной главы. Готовый хлорсеребряный электрод укрепляют во втором колене сосуда. Затем сосуд заполняют насыщенным раствором KCl . Оба колена должны быть плотно закрыты пробками.

Приготовление элемента (13.65). В крайние колена сосуда типа в заливают насыщенные растворы ZnSO_4 и CuSO_4 и помещают в них укрепленные в пробках соответствующие электроды. С помощью электролитических ключей, заполненных растворами медного и цинкового купоросов, и промежу-

точного сосуда с насыщенным раствором KCl электроды соединяют в гальванический элемент.

Для работы по заданию преподавателя готовят один из указанных выше элементов. Приготовленный элемент помещают в термостат, установленный на самую низкую из рекомендованных в задании температуру и выдерживают в нем 15—20 мин. Собирают установку для измерения э. д. с. с потенциометром Р37-1 и Р-363 (описание установки см. выше) и измеряют э. д. с. с точностью $\pm 0,5$ мВ. При данной температуре измерения повторяют несколько раз через 5—6 мин до постоянного значения э. д. с.

Аналогичные опыты проводят при других температурах с интервалами 5—10 градусов.

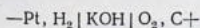
Опытные и расчетные данные заносят в таблицу.

T	E	$\Delta E/\Delta T$	$\Delta_r H^\circ$	$\Delta_r G^\circ$	$\Delta_r S^\circ$
-----	-----	---------------------	--------------------	--------------------	--------------------

На основании опытных данных строят график зависимости э. д. с. от температуры, из которого вычисляют $\Delta E/\Delta T$. Величины $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ вычисляют соответственно из уравнений (13.56), (13.58) и (13.60).

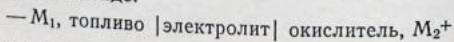
Работа 5. Термодинамика топливного элемента

Цель работы. Экспериментально определить э. д. с. топливного элемента

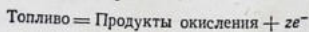


при различных температурах. На основании полученных данных для э. д. с. вычислить изменение энергии Гиббса $[\Delta_r G^\circ(T)]$, энтальпии $[\Delta_r H^\circ(T)]$, энтропии $[\Delta_r S^\circ(T)]$ при протекании реакции в топливном элементе, а также термодинамический коэффициент полезного действия η .

Топливными элементами называются электрохимические источники тока, в которых химическая энергия какого-либо топлива и окислителя, подаваемых к электродам, непосредственно превращается в электрическую энергию. Электрохимическую систему топливного элемента схематически можно записать в следующем виде:



В качестве «топлива» в топливных элементах можно использовать H_2 , C, CO, CH_3OH , N_2H_4 и др. Окислителем служит чистый кислород или кислород воздуха. При работе элемента на отрицательном электроде происходит окисление топлива:



На положительном электроде — восстановление окислителя:



Для увеличения скорости электродных реакций в топливных элементах применяют каталитически активные материалы (M_1 и M_2). Наиболее эффективными катализаторами для водородного электрода являются металлы платиновой группы и их сплавы. В качестве катализаторов кислородного электрода помимо металлов платиновой группы и их сплавов могут быть использованы серебро, а также некоторые органические комплексы металлов — металлофталоцианины, металлопорфирины и др. Существенным достоинством топливных элементов является то, что превращение химической энергии в электрическую осуществляется в них при высоком коэффициенте полезного действия (к. п. д.).

Термодинамический к.п.д. топливного элемента равен:

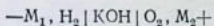
$$\eta = \frac{\Delta_r G^\circ(T)}{\Delta_r H^\circ(T)} = 1 - T \frac{\Delta_r S^\circ(T)}{\Delta_r H^\circ(T)} \quad (13.66)$$

где $\Delta_r G^\circ(T)$, $\Delta_r H^\circ(T)$ и $\Delta_r S^\circ(T)$ — соответственно изменение энергии Гиббса, энтальпии и энтропии при протекании реакции в топливном элементе.

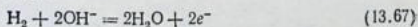
Электрохимические реакции, протекающие в топливных элементах, являются экзотермическими. Поэтому величина $\Delta_r H^\circ(T)$, входящая в уравнение (13.66), будет иметь отрицательное значение. Изменение же энтропии $\Delta_r S^\circ(T)$ может быть как положительным, так и отрицательным. В связи с этим при преобразовании химической энергии в электрическую с помощью топливных элементов принципиально можно достичь к. п. д. более 100% [$\Delta_r S^\circ(T) > 0$]. В последнем случае в электрическую энергию будет превращаться не только химическая энергия реагирующей системы, но и часть энергии окружающей среды.

В зависимости от рабочей температуры топливные элементы подразделяются на низкотемпературные, среднетемпературные и высокотемпературные. Наибольший интерес представляют низкотемпературные топливные элементы, среди которых наиболее простым и разработанным является водородно-кислородный топливный элемент со щелочным электролитом.

В общем виде схематически H_2 — O_2 -элемент можно записать следующим образом

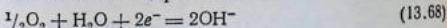


При работе элемента на водородном электроде протекает реакция окисления водорода:

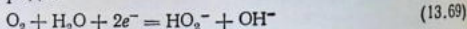


На кислородном электроде — восстановление кислорода. Реакция электрохимического восстановления кислорода может

протекать до образования ионов гидроксида:



или пероксида водорода:

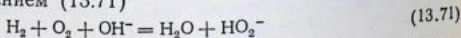


Равновесный потенциал кислородного электрода при протекании реакции (13.68) может быть достигнут лишь при специальных условиях подготовки электрода и тщательной очистки электролита. В щелочных растворах равновесие реакции (13.69) устанавливается на электродах из углеродистых материалов: графита, пирографита, активного угля и сажи.

Суммарный электрохимический процесс, протекающий в топливном элементе, складывается из отдельных процессов на электродах. В случае электродных процессов (13.67) и (13.68) суммарная реакция в водородно-кислородном элементе сводится к образованию воды:



Если же при работе элемента протекают электродные реакции (13.67) и (13.69), то суммарный электрохимический процесс выражается уравнением (13.71)



При протекании реакции (13.70) электродвижущая сила $\text{H}_2\text{--O}_2$ -элемента определяется уравнением

$$E = E^\circ + 2,303 \frac{RT}{2F} \lg \frac{\tilde{p}_{\text{O}_2}^{1/2} \tilde{p}_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (13.72)$$

Если протекает суммарная реакция (13.71), то электродвижущая сила цепи вычисляется по формуле

$$E = E^\circ + 2,303 \frac{RT}{2F} \lg \frac{\tilde{p}_{\text{O}_2} \tilde{p}_{\text{H}_2} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{HO}_2^-}} \quad (13.73)$$

где E° — стандартная э.д.с. цепи; $\tilde{p}_{\text{O}_2}$ и $\tilde{p}_{\text{H}_2}$ — относительные парциальные давления кислорода и водорода; $a_{\text{H}_2\text{O}}$, a_{OH^-} и $a_{\text{HO}_2^-}$ — активности воды, ионов гидроксида и гидропероксида соответственно.

В уравнениях (13.72) и (13.73) E° равна соответственно разности стандартных электродных потенциалов: $\varphi_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^\circ - \varphi_{\text{OH}^-/\text{H}_2}^\circ$ и $\varphi_{\text{OH}_2^-/\text{O}_2}^\circ - \varphi_{\text{OH}^-/\text{H}_2}^\circ$. Стандартные потенциалы реакций (13.67), (13.68) и (13.69) при 298,15 К равны соответственно —0,828, 0,401 и —0,042 ÷ —0,048 В.

В слабощелочных растворах $a_{\text{H}_2\text{O}}$ можно принять равной единице. В этом случае уравнения (13.72) и (13.73) будут иметь вид

$$E = E^\circ + 2,303 \frac{RT}{2F} \lg \tilde{p}_{\text{O}_2}^{1/2} \tilde{p}_{\text{H}_2} \quad (13.74)$$

$$E = E^\circ + 2,303 \frac{RT}{2F} \lg \frac{\tilde{p}_{\text{O}_2} \tilde{p}_{\text{H}_2} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{HO}_2^-}} \quad (13.75)$$

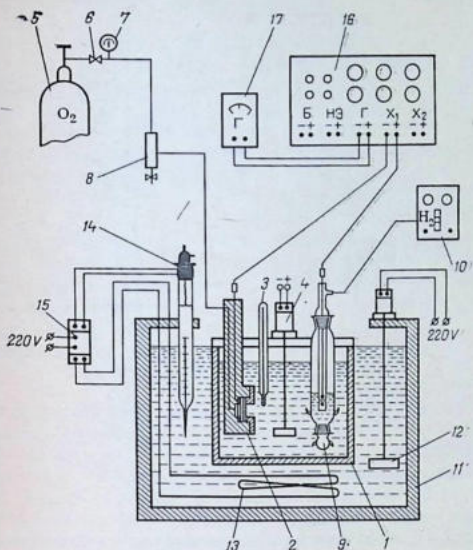


Рис. 13.7. Схема установки для определения э.д.с. топливного элемента:

1 — корпус из никеля; 2 — кислородный электрод; 3 — термометр; 4 — электродвигатель с мешалкой; 5 — баллон с кислородом; 6 — редукционный вентиль; 7 — манометр; 8 — склянка для улавливания щелочи; 9 — водородный электрод; 10 — генератор водорода; 11 — термостат; 12 — мешалка; 13 — нагреватель; 14 — контактный термометр; 15 — реле; 16 — потенциометр; 17 — гальванометр.

Описание установки. Изучение температурной зависимости э.д.с. элемента производится на установке, схема которой представлена на рис. 13.7.

Топливный элемент состоит из никелевого корпуса 1, в пластмассовой крышке которого закреплены кислородный электрод 2, термометр 3 и мешалка из тефлона, которая приводится в движение синхронным электродвигателем 4. Ячейка кислородного электрода схематически изображена на рис. 13.8.

Основной частью кислородного электрода является угольный электрод 2, токоподвод к которому осуществляется при помощи платинового кольца 3. С одной стороны к угольному электроду через входной штуцер подается кислород, с другой — подходит электролит. Никелевый сосуд 1 заполняется электролитом в таком количестве, чтобы угольный электрод полностью находился в растворе. Угольный электрод крепится к корпусу ячейки кислородного электрода с помощью резиновой прокладки 4 и прижимного кольца 5. При повышенных давле-

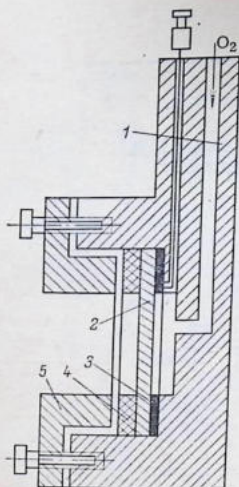


Рис. 13.8. Кислородный электрод:

1 — корпус ячейки; 2 — угольный электрод; 3 — электроконтакт; 4 — прокладка; 5 — прижимное кольцо.

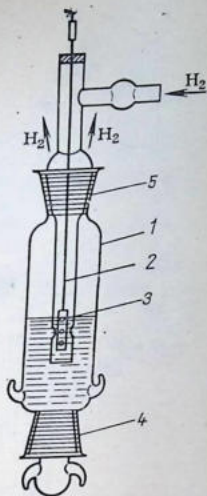


Рис. 13.9. Водородный электрод:

1 — внешний сосуд; 2 — внутренний сосуд; 3 — платиновый электрод; 4 и 5 — шлифы.

ниях кислорода вместо прокладки 4 используется асбестовая мембрана, выполняющая роль гидрозарпорного слоя.

Схема водородного электрода показана на рис. 13.9.

Кислород подается к положительному электроду из баллона 5 под избыточным давлением $(0,01 \div 0,101) \cdot 10^4$ Па (см. рис. 13.7). Давление кислорода устанавливается редукционным вентилем 6 и контролируется манометром 7. Улавливание щелочи при подаче кислорода к положительному электроду осуществляется при помощи склянки 8.

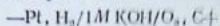
Очищенный электролитический водород подается к отрицательному электроду 9 из генератора водорода СГС-2 10 под избыточным давлением $(5,9 \div 7,8) \cdot 10^4$ Па. Давление H_2 в генераторе водорода поддерживается постоянным и контролируется манометром, расположенным на передней панели генератора.

Приготовление электродов. В топливных элементах электродные реакции протекают на границе раздела электролит — газ — электрод. Создание границы раздела между газом и электролитом осуществляется с помощью гидрофобного вещества. Гид-

рофобизированный угольный электрод (рис. 13.7) таким образом.

К 0,2 г дисперсного углеродистого материала добавляют 2 мл этилового спирта. Затем в смесь мешают магнитной мешалкой и добавляют 1 мл 6%-ной суспензии фторопласта и углеродистый материал послойно на углеродистую подложку с последующей шлифовкой каждого слоя при температуре 383—393 К. Затем электрод прессуют, выдерживая его под давлением $(1,4 \cdot 10^4 - 1,6 \cdot 10^4)$ Па (50—100 кг/см²) в течение 15—20 с. Окончательную термобработку электрода производят при температуре 473 К в течение 10 мин. Развитую поверхность платинового электрода при выполнении работы создают путем платинирования гладкой платины по методике, описанной на с. 244.

Порядок выполнения работы. Составляют цепь



и собирают установку согласно схеме, приведенной на рис. 13.7. После сборки установки работу выполняют в следующем порядке. 1. Включают генератор водорода* в сеть тумблером «Сеть», находящимся на передней панели генератора. После достижения заданного давления водорода подсоединяют газопровод от генератора водорода к входному штуцеру электрода и устанавливают расход газа с помощью регулятора давления на приборе и зажима на водородной линии. Продувают газовую линию водородом в течение 5—10 мин.

2. Открывают кислородный баллон. При этом рукоятка редукционного вентиля должна быть повернута влево. Поворотом рукоятки редукционного вентиля вправо устанавливают заданное давление кислорода по манометру на выходе газа из кислородного электрода. Через выходной штуцер устанавливают режим продувки кислорода со скоростью 60—100 пузырьков газа в минуту.

3. Включают мешалку.

4. Устанавливают температуру в термостате 293 или 298 К. С этой целью включают термостат тумблерами, смонтированными на блоке управления. При этом электродвигатель включается вместе с нагревателем. При достижении температуры на 10 К ниже заданной выключают тумблер «Дополнительный нагрев» во избежание перегрева электролита. После этого выдерживают в термостате ячейку с электролитом в течение 15—20 мин при температуре опыта.

5. При заданной температуре при помощи потенциометра производят измерение э. д. с. топливного элемента через 5—10 мин до установившегося ее значения. Э. д. с. H_2-O_2 -элементов

* Генератор водорода включает преподаватель или лаборант.

та можно считать установившейся, когда скорость изменения ее не превышает 1 мВ/мин.

Аналогичные измерения производят и при других температурах до 323—363 К с интервалом 5 градусов. Условия проведения опыта и результаты измерений э. д. с. сводят в таблицу.

Давление O_2 , Па	Давление H_2 , Па	Концентрация КОН, кмоль/м ³	T , К	E , В

По окончании всех измерений выключают приборы в следующей последовательности:

1. Выключают термостат.
2. Отсоединяют водородную линию от входного штуцера водородного электрода и перекрывают газоход зажимом.
3. Выключают генератор водорода и сбрасывают давление.
4. Закрывают кислородный баллон, сбрасывают давление, руютку редукционного вентиля повертывают влево.
5. Вынимают из розетки электроподводы питания установки.

На основании опытных данных строят график зависимости э. д. с. от температуры и определяют температурный коэффициент э. д. с. водородно-кислородного элемента:

$$\frac{dE}{dT} \approx \frac{\Delta E}{\Delta T} = \frac{E_2 - E_1}{T_2 - T_1} \quad (13.76)$$

где E_1 и E_2 — э. д. с. элемента соответственно при температуре T_1 и T_2 .

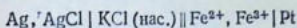
Из уравнений (13.56), (13.58), (13.60) и (13.66) вычисляют значения соответственно $\Delta_r G^\circ(T)$, $\Delta_r H^\circ(T)$, $\Delta_r S^\circ(T)$ и η . Расчетные данные указанных величин, а также $Q_{обр} = T\Delta_r S^\circ$ заносят в таблицу.

$\frac{dE}{dT} \cdot 10^3$ В/К	$\Delta_r G^\circ(T)$, кДж/моль	$\Delta_r H^\circ(T)$, кДж/моль	$\Delta_r S^\circ(T)$, Дж/моль	$T\Delta_r S^\circ$, Дж/моль	η

Работа 6. Определение стандартного окислительно-восстановительного потенциала

Цель работы. Определение окислительно-восстановительного потенциала системы $Fe^{2+}, Fe^{3+}|Pt$ при различных концентрациях ионов в растворе, стандартного окислительно-восстановительного потенциала.

В работе измеряется э. д. с. гальванической цепи



при различных концентрациях ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} . Из полученных данных для э. д. с. определяют потенциал окислительно-восстановительного электрода в условиях опыта и рассчитывают стандартный окислительно-восстановительный потенциал.

Порядок выполнения работы. Для опытов необходимы слабо подкисленные 0,05 н. растворы FeCl_2 и FeCl_3 [или FeSO_4 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$]. Из этих растворов готовят смеси в соотношениях, заданных преподавателем, например:

FeCl_2 , мл	10	30	50	70	90
FeCl_3 , мл	90	70	50	30	10

Для приготовления окислительно-восстановительного электрода в стеклянный сосуд 1 вместимостью 120—130 мл (рис. 13.10) наливают одну из приготовленных смесей и погружают в него платиновый электрод 2, укрепленный в пробке. В пробку также вставлены стеклянная трубка 3 для подвода диоксида углерода и электролитический ключ 4. Кроме того, в ней имеется отверстие для выхода газа. Платина, предварительно должна быть хорошо очищена в хромовой смеси и промыта дистиллированной водой.

С помощью электролитического ключа, заполненного исследуемым раствором или агар-агаром, содержащим KCl , и промежуточного стакана 5 с раствором хлорида калия окислительно-восстановительный полуэлемент соединяется с хлорсеребряным электродом 6. Для предотвращения окисления железа (II) в раствор через трубку 3 в течение всего опыта подают диоксид углерода из аппарата Киппа. Измерения э. д. с. повторяют несколько раз с промежутками в 5—10 мин до постоянства ее значения.

По окончании измерений находящийся в сосуде раствор анализируют на содержание Fe^{2+} и Fe^{3+} . Содержание железа (II) определяют титрованием 10 мл раствора 0,1 н. раствором KMnO_4 (V_1) в присутствии реактива Циммермана—Рейнгарда (MnSO_4 , H_2SO_4 , H_3PO_4). Для определения содержания железа (III) к 10 мл раствора добавляют 1,5—2 г сухого нитрида ка-

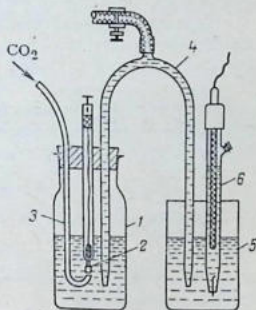


Рис. 13.10. Схема гальванического элемента с окислительно-восстановительным электродом:

1 — стеклянный сосуд; 2 — платиновый электрод; 3 — стеклянная трубка; 4 — электролитический ключ; 5 — стакан с раствором KCl ; 6 — хлорсеребряный электрод.

лия и титруют 0,1 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (V_2) в присутствии крахмала. Титрование повторяют 2—3 раза.

Аналогичные измерения и анализы проводят с остальными смешанными растворами FeCl_2 и FeCl_3 .

Поскольку окислительно-восстановительный потенциал системы Fe^{2+} , Fe^{3+} более положителен, чем потенциал хлорсеребряного электрода, то $E_x = \varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} - \varphi_{\text{Cl}_2, -\text{AgCl}, \text{Ag}}$. На основании этого соотношения рассчитывают $\varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}$ для каждого раствора.

При условии, что концентрация растворов KMnO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, применяемых для определения Fe^{3+} и Fe^{2+} , одинакова, уравнение (13.35) можно преобразовать к виду

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (13.77)$$

Это уравнение может быть использовано для расчета $\varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0$. Результаты опытов заносят в таблицу.

Содержание в исходной смеси, см ³		Расход на титрование, см ³		E_x	$\varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}$	$\varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0$
раствора FeCl_2	раствора FeCl_3	раствора KMnO_4 V_1	раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ V_2			

Работа 7. Определение водородного показателя

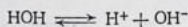
Цель работы. Определение водородного показателя раствора при помощи водородного, хингидронного и стеклянного электродов.

Водородный показатель. В настоящее время широко распространен способ характеристики содержания ионов водорода в растворе при помощи водородного показателя.

Водородный показатель представляет собой десятичный логарифм активности ионов водорода, взятый с обратным знаком:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} \quad (13.78)$$

Изменение pH при реакции нейтрализации. Чистая вода, хотя и в малой степени, но все же диссоциирует на ионы по уравнению, которое в приближенном виде можно записать:



Применяя закон действия масс, получим:

$$a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} = K a_{\text{H}_2\text{O}}$$

где a_{H^+} , a_{OH^-} и $a_{\text{H}_2\text{O}}$ — соответственно активности H^+ , OH^- и H_2O ; K — константа диссоциации воды.

Вследствие того, что степень диссоциации воды очень мала, активность воды практически можно считать постоянной и равной ее концентрации C_{H_2O} . Тогда

$$a_{H^+} a_{OH^-} = K c_{H_2O} = K_a$$

При неизменной температуре ионное произведение воды сохраняет свое значение не только для чистой воды, но и для водных растворов электролитов. Значение константы K_a при комнатной температуре близко к 10^{-14} .

Для чистой воды

$$a_{H^+} = a_{OH^-} = \sqrt{K_a} = 10^{-7}$$

Таким образом, в нейтральном растворе как a_{H^+} , так и a_{OH^-} имеют значение порядка 10^{-7} .

Если к воде или вообще к водному раствору прибавлять кислоту, то активность ионов водорода будет увеличиваться, а активность ионов гидроксида соответственно уменьшаться. Это изменение активности ионов водорода и гидроксида может происходить в очень широком интервале. Так, если к 1 н. раствору щелочи (грубо будем считать, что $a_{OH^-} = 1$) прибавляют 2 н. раствор хлороводородной кислоты, то активности ионов водорода и гидроксида при $K_a = 10^{-14}$ могут принимать следующие значения:

	a_{OH^-}	a_{H^+}
До прибавления HCl	1	10^{-14}
В момент полной нейтрализации	10^{-7}	10^{-7}
В момент, когда прибавленный объем кислоты равен первоначальному объему щелочи	10^{-14}	1

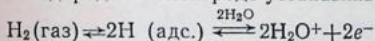
Таким образом, активность ионов водорода в результате разобранного процесса изменилась от 10^{-14} до 1, а рН раствора изменился от 14 до 0.

В некоторых частных случаях рН может быть как меньше нуля, так и больше 14. Действительно, если $a_{H^+} = 5$, то $pH = -\lg a_{H^+} = -0,7$; если $a_{OH^-} = 5$, то $a_{H^+} = 10^{-14}/5 = 2 \cdot 10^{-15}$ и $pH = -\lg 2 \cdot 10^{-15} = 14,7$.

Методы определения рН. Активность ионов водорода, а следовательно, и рН могут быть определены различными методами (калориметрическим, кинетическим и электрометрическим); из них наиболее разработанным и точным является электрометрический, основанный на определении электродного потенциала.

Водородный электрод и определение рН раствора. Водородным электродом может служить пластинка платинированной платины, частично погруженная в раствор, содержащий ионы водорода, через который пропускают газообразный водород.

В водородном электроде устанавливается равновесие:



Потенциал водородного электрода при 298 К определяется уравнением:

$$\varphi_{\text{H}^+, \text{H}_2} = \varphi_{\text{H}^+, \text{H}_2}^\circ + 0,059 \lg (a_{\text{H}^+} / \bar{p}_{\text{H}_2}^{1/2})$$

где $\varphi_{\text{H}^+, \text{H}_2}^\circ$ — нормальный потенциал, который условно принимается равным нулю; $\bar{p}_{\text{H}_2}$ — относительное давление водорода над платиной.

Обычно измерения с водородным электродом проводят при относительном давлении водорода, равным единице (стандартное состояние). Тогда

$$\varphi_{\text{H}^+, \text{H}_2} = 0,059 \lg a_{\text{H}^+} = -0,059 \text{ рН} \quad (13.79)$$

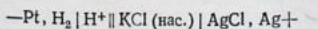
Измерив потенциал водородного электрода, можно при помощи уравнения (13.79) определить рН раствора.

Устройство водородного электрода схематически изображено на рис. (13.11) (левый полуэлемент). Главной его частью является платинированная платиновая пластинка 11, впаянная в стеклянную трубку 14. Последняя крепится при помощи резиновой пробки в стеклянной трубке 9. Трубка 9 в нижней части имеет четыре отверстия для выхода водорода. Исследуемый раствор и водородный электрод помещают в стеклянную трубку 5, которую погружают в насыщенный раствор хлорида калия (солевой мостик). Перед опытом сосуд 5 заполняют исследуемым раствором с таким расчетом, чтобы уровень раствора был немного выше отверстий в трубке 9. При этом платиновый электрод должен быть погружен в раствор примерно на $\frac{2}{3}$ его длины.

Источником водорода могут служить: генератор водорода СГС-2, баллон с электролитическим водородом и электролизер для получения водорода.

Так как водородный электрод чувствителен к следам кислоты и ряда других примесей, то из водорода, получаемого из баллона или электролизера, должны быть удалены вредные примеси*. Для этого водород предварительно пропускают через промывные склянки с водой, щелочным раствором пирогаллола, баритовой водой (для удаления CO_2) и концентрированной серной кислотой. Для удаления воздуха из части системы после промывных склянок целесообразно в течение примерно 5—10 мин выпускать водород в атмосферу.

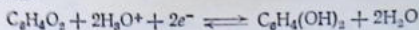
Через 15—20 мин после начала пропускания водорода измеряют на потенциометре постоянного тока э.д.с. элемента (см. рис. 13.11).



После первого измерения э.д.с. цепи снова измеряют ее э.д.с. через 10—15 мин (водород должен непрерывно пропускаться через водородный электрод). Если э.д.с. цепи при этом не изменялась, то это означает, что потенциал водородного электрода достиг своего равновесного значения.

* В генераторе водорода СГС-2 имеется очистное приспособление.

Хингидронный электрод можно отнести к группе окислительно-восстановительных электродов. Электродный процесс можно записать в виде



Потенциал хингидронного электрода при 298,15 К выражается уравнением

$$\varphi_{\text{х.г}} = \varphi^\circ_{\text{х.г}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{х}} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{г.х}}} \quad (13.81)$$

где $a_{\text{х}}$, a_{H^+} и $a_{\text{г.х}}$ — активности хинона, иона водорода и гидрохинона в растворе соответственно.

Так как в кислых растворах степень диссоциации гидрохинона ничтожно мала, то активность хинона и гидрохинона можно принять равными друг другу. Тогда выражение для электродного потенциала хингидронного электрода принимает вид:

$$\varphi_{\text{х.г}} = \varphi^\circ_{\text{х.г}} + 0,059 \lg a_{\text{H}^+} \quad (13.82)$$

Стандартный электродный потенциал хингидронного электрода при 25°C равный 0,699, имеет довольно большой температурный коэффициент:

$$\varphi^\circ_{\text{х.г}} = 0,699 - 7,4 \cdot 10^{-4} (t - 25) \quad (13.83)$$

Для приготовления хингидронного электрода в испытуемый раствор вносят такое количество твердого хингидрона, чтобы после насыщения часть его оставалась в осадке. Так как хингидрон трудно растворим в воде, то для насыщения требуется его практически одна щепотка. Платиновый электрод перед опытом обрабатывают хромовой смесью (лучше горячей) и тщательно промывают водой. Затем исследуемый раствор с взвесью твердого хингидрона заливают в сосуд полуэлемента и помещают в него очищенный платиновый электрод.

В полуэлементе платиновый электрод должен быть частично погружен в осадок гидрохинона. Сосуд для приготовления хингидронного полуэлемента может иметь такую же форму, как и в элементе Якоби — Даниэля (см. рис. 13.5).

Для определения рН исследуемого раствора составляют цепи:

$$-\text{Ag}, \text{AgCl} \mid \text{KCl (нас.)} \parallel \text{H}^+, \text{х.г (тв.)} \mid \text{Pt} + \quad (13.84)$$

$$-\text{Pt} \mid \text{х.г (тв.)}, \text{H}^+ \parallel \text{H}^+, \text{х.г (тв.)} \mid \text{Pt} + \quad (13.85)$$

$$a'_{\text{H}^+} < a''_{\text{H}^+}$$

где a'_{H^+} и a''_{H^+} — активности ионов водорода исследуемого раствора и раствора с известным pH_0 соответственно.

Обозначив э.д.с. цепи (13.84) через E_2 , а цепи (13.85) — через E_3 , запишем

$$E_2 = \varphi_{\text{х.г}} - \varphi_{\text{Ag, AgCl, Cl}^-} = \varphi^\circ_{\text{х.г}} - 0,059 \text{pH} - \varphi_{\text{Ag, AgCl, Cl}^-}$$

$$E_3 = 0,059 \lg (a''_{\text{H}^+}/a'_{\text{H}^+}) = 0,059 (-\text{pH}_0 + \text{pH})$$

Откуда

$$pH = (\varphi_{\text{х.г.}} - \varphi_{\text{H}_2/\text{H}^+}) / E_{\text{H}_2/\text{H}^+}$$

$$pH = E_{\text{H}_2/\text{H}^+} / 0,059 + \text{const}$$

Потенциал хингидроного электрода устанавливается значительно быстрее, чем водородного электрода. Поэтому э.д.с. можно примерно через 5 мин после сборки цепи измерять на потенциометре абсолютного тока.

Результаты измерений pH раствора сводят в таблицу.

Цепь	E	pH
(13.84) (13.85)		

Хингидронный электрод в сравнении с водородным имеет ряд преимуществ.

1. Его потенциал достигает равновесного значения значительно быстрее.
2. Он более прост в обращении.
3. Присутствие арсенидов, сульфидов практически не изменяет потенциал хингидронного электрода.
4. При работе с ним не требуется никакой добавочной аппаратуры, как, например, при работе с водородным электродом, когда необходима еще специальная установка для получения водорода.

Главный недостаток хингидронного электрода заключается в том, что он применим только в кислой и слабощелочной среде ($pH=8$).

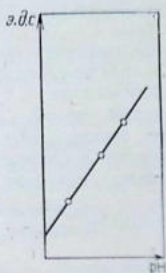
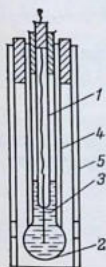


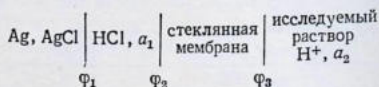
Рис. 13.12. Стеклянный электрод:

1 — внутренний электрод; 2 — мембрана; 3 — внутренний раствор; 4 — толстостенная стеклянная трубка; 5 — защитная трубка для стеклянного электрода.

Рис. 13.13. Градуировочный график стеклянного электрода.

Хингидронный электрод, как и водородный, дает погрешности в присутствии окислителей и восстановителей.

Стекланный электрод и определение рН раствора. Стекланный электрод (рис. 13.12) состоит из тонкостенного стеклнного шарика (стеклнная мембрана). Диаметр шарика электрода должен составлять 10—15 мм, а толщина стенок—несколько сотых миллиметра. Внутрь шарика наливают раствор электролита с известной концентрацией H^+ и вводят электрод (часто хлорсеребряный). Изготовленные электроды помещают для «вымачивания» на 3—5 сут в стакан с раствором HCl . После чего электроды хранят в дистиллированной воде. Схематически стекланный электрод можно записать следующим образом:



В стеклнном электроде имеется три потенциала: Φ_1 — потенциал хлорсеребряного электрода; Φ_2 — на границе раздела стекло — раствор с активностью ионов водорода a_1 и Φ_3 — на границе раздела стекло — исследуемый раствор с активностью ионов водорода a_2 .

Потенциал стеклнного электрода $\Phi_{ст.эл}$ в значительном интервале концентраций ионов водорода линейно зависит от рН раствора:

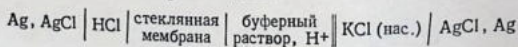
$$\Phi_{ст.эл} = \Phi'_{ст.эл} + m \lg a_2 = \Phi'_{ст.эл} - m rH \quad (13.88)$$

где $\Phi'_{ст.эл}$ — равен алгебраической сумме потенциалов Φ_1 , Φ_2 и Φ_3 (при активности $a_2=1$); m — постоянная величина.

Таким образом, $\Phi'_{ст.эл}$ будет зависеть от вида внутреннего электрода, от активности ионов водорода a_1 , от сорта стекла и от температуры.

Постоянная величина m теоретически должна быть равна $2,3RT/F$. На практике часто получают значения m несколько меньше теоретического.

В связи с тем, что $\Phi'_{ст.эл}$ и m в уравнении (13.88) являются неизвестными, стеклнный электрод перед определением рН исследуемого раствора должен быть предварительно градуирован. С этой целью собирают цепь:



и определяют ее электродвижущую силу.

Для градуировки стеклнного электрода необходимо иметь минимум три буферные смеси с различным рН.

На оси абсцисс градуировочного графика (рис. 13.13) откладывают значения рН, а на оси ординат — значения электродви-

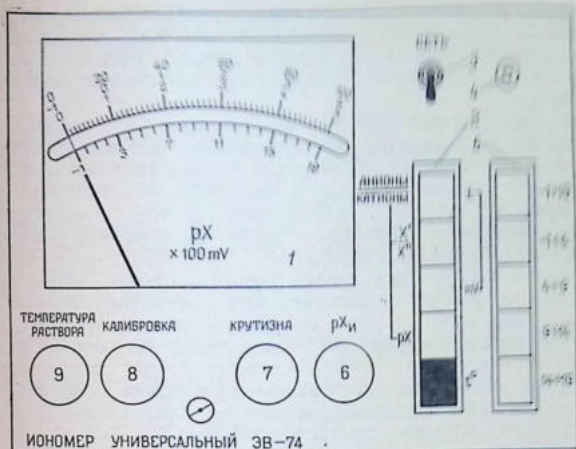


Рис. 13.14. Внешняя панель иономера ЭВ-74.

жущей силы (в мВ). Если все точки ложатся на одну прямую, то электрод считается пригодным для измерений*.

Преимущество стеклянного электрода перед водородным и хингидронным электродами заключается в том, что он позволяет определять рН раствора любого химического соединения в достаточно большом интервале рН.

К недостаткам стеклянного электрода следует прежде всего отнести его хрупкость и большое сопротивление.

Так как стеклянный электрод имеет очень большое внутреннее сопротивление, то сила тока, протекающая через элемент со стеклянным электродом, настолько мала, что обычные гальванометры (стрелочный или зеркальный) не могут быть использованы в компенсационной установке в качестве нуль-инструмента.

При проведении измерений со стеклянным электродом чаще всего пользуются рН-метрами. За последние годы нашей промышленностью были выпущены рН-метры, предназначенные для измерения рН растворов в лабораторных условиях. К этому типу приборов, в частности, можно отнести: рН-метр-милливольтметр рН-340; рН-метр-милливольтметр рН-673 М; иономер ЭВ-74.

Внешняя панель иономера ЭВ-74 изображена на рис. (13.14). Прибор предназначен для измерения рН (рХ других одно- и

* Отклонения от прямолинейности наблюдаются в сильнощелочных и кислых растворах.

двухвалентных катионов и анионов) в водных растворах в интервале от -1 до $+19$. В качестве датчика э.д.с. при определении рН используется гальванический элемент, состоящий из измерительного стеклянного и вспомогательного хлорсеребряного электродов.

Показывающий прибор — 1 имеет две шкалы, нижняя предназначена для измерения рН (или рХ) в широком диапазоне от -1 до $+19$. Верхняя шкала имеет три вида оцифровки (фактически три шкалы) (см. рис. 13.14): $0 \div 5$; $-1 \div 4$; $0 \div 100$.

Первые две оцифровки используются при измерении рН (или рХ), а оцифровка « $0 \div 100$ » при «температурной компенсации» — один из видов настройки прибора.

Кнопки: « t » (нижняя кнопка выбора рода работ 2) и « $-1 \div 19$ » (в диапазоне измерения 5) должны быть нажаты во всех случаях, если измерения на приборе не производятся.

Измерения на иономере ЭВ-74 производятся в следующем порядке.

1. При помощи тумблера 3 включают иономер в сеть 220 В — 50 Гц. При наличии напряжения питания загорается контрольная лампочка 4. Прибор прогреть в течение 30 мин.

2. Подготовить датчик э.д.с. к работе. Для чего:

а) погрузить электроды 2—3 раза в стаканчик со свежей дистиллированной водой, после чего остатки воды осторожно, не касаясь электродов руками, удалить при помощи фильтровальной бумаги;

б) залить в стаканчик буферный раствор с известным рН (по указанию преподавателя), погрузить в него электроды и термометр.

3. Подключить гальванический элемент к иономеру. Стеклянный измерительный электрод подключить к гнезду «ИЗМ», а хлорсеребряный — вспомогательный — к гнезду «ВСП». Оба гнезда расположены на задней стенке прибора.

4. Нажать одну из четырех нижних кнопок выбора диапазона измерений 5 (кнопки « t » и « $-1 \div 19$ » на приборе должны быть нажаты до начала работы) и ручкой «температура раствора» 9 установить стрелку показывающего прибора 1 по верхней шкале, используя оцифровку « $0 \div 100$ » на отметку, соответствующую температуре исследуемого раствора (показания на термометре).

5. Произвести настройку прибора по буферному раствору.

а. Нажать кнопку «рХ» (вторая снизу) выбора работы 2.

б. В зависимости от значения рН необходимо нажать одну из четырех кнопок выбора диапазона измерений 5: $-1 \div 4$; $4 \div 9$; $9 \div 14$; $14 \div 19$. Если рН буферного раствора будет меньше 4, то необходимо нажать кнопку « $-1 \div 4$ ». Выждав 2—3 мин, ручкой «калибровка» 8 установить стрелку показывающего прибора 1 по верхней шкале с оцифровкой $-1 \div 4$ на отметку, соответствующую значению рН буферного раствора. Если же значение рН буферного раствора лежит в другом диапазоне (« $4 \div 9$ » и

«9÷14»), то при отсчете на показывающем приборе 1 используется верхняя шкала с оцифровкой «0÷5»; показания прибора в этом случае должны быть суммированы со значением, соответствующим началу (4 или 9) используемого при работе диапазона.

Допустим, что значение рН буферного раствора 9,22. При настройке прибора необходимо будет нажать кнопку «9÷14». Выждав 2—3 мин, ручкой «калибровка» 8 установить стрелку показывающего прибора 1 по верхней шкале с оцифровкой «0÷5» на значение 0,22 ($9,22 - 9 = 0,22$).

После проведения калибровки прибора необходимо: нажать кнопки: «t» и «—1÷19», слить буферный раствор обратно в колбу, промыть электроды, погрузив их 2—3 раза в свежую дистиллированную воду, удалить остатки воды фильтровальной бумагой.

в. Произвести измерение рН неизвестного раствора. Для чего: погрузить стеклянный и хлорсеребряный электроды в стаканчик с раствором, рН которого необходимо определить;

Нажать кнопку рХ и определить грубо рН неизвестного раствора на нижней шкале прибора 1, затем нажать ту кнопку выбора диапазона измерений 5, внутри которого лежит определенное грубо значение рН.

Для точного определения рН необходимо будет воспользоваться верхней шкалой показывающего прибора 1. Если грубо найденное значение рН будет меньше 4, то для отсчета должна быть использована шкала с оцифровкой «—1÷4», во всех остальных случаях отсчет производится по шкале с оцифровкой «0÷5». Методика отсчета по верхней шкале та же самая, что и при калибровке прибора по буферному раствору.

После окончания опыта нажать кнопки «t» и «—1÷19», промыть электроды дистиллированной водой и поместить их в стаканчик с дистиллированной водой. Выключить тумблер 3 и вынуть вилку из розетки.

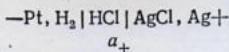
Работа 8. Определение коэффициента активности измерением электродвижущих сил гальванических элементов

Цель работы. Определение коэффициента активности хлороводородной кислоты при заданных ее концентрациях.

Вычисление коэффициента активности на основании измерения электродвижущих сил. Коэффициенты активности в растворах электролитов могут быть определены разными методами, но наиболее употребительным из них является измерение э.д.с. соответствующих гальванических элементов. С этой целью составляют элемент без жидкостных границ, чтобы диффузионный потенциал отсутствовал. В таком элементе один из электродов обратим по отношению к катиону, а другой — по отношению к аниону.

Пусть, например, необходимо определить коэффициенты активности хлороводородной кислоты при различных концентрациях.

Составляют цепь



в которой положительный электрод будет обратим по отношению к Cl^- (электрод второго рода), а отрицательный электрод — по отношению к H^+ . Электродвижущая сила цепи будет равна:

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} = E_0 - \frac{2RT}{F} \ln a_{\pm} \quad (13.89)$$

и при 298,15 K

$$E = E_0 - 0,1183 \lg c \gamma_{\pm} \quad (13.90)$$

где E_0 — электродвижущая сила элемента при $a_{\pm}=1$; $a_{\pm} = \sqrt{a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}}$, $\gamma_{\pm}$ — соответственно средняя активность и средний коэффициент активности хлороводородной кислоты.

Из уравнения (13.90) находим:

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{E_0 - (E + 0,1183 \lg c)}{0,1183} \quad (13.91)$$

При $c \rightarrow 0$ $\gamma_{\pm}$ будет стремиться к единице и

$$E_0 = (E + 0,1183 \lg c)_{c \rightarrow 0} \quad (13.92)$$

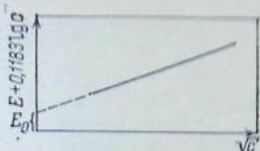
Для определения величины E_0 строят график. На оси ординат откладывают экспериментальные значения $E + 0,1183 \lg c$, а на оси абсцисс — соответствующие значения c или $\sqrt{c}$. Экстраполируя прямую до $c \rightarrow 0$, получают отрезок, равный E_0 . Зная E_0 , можно по уравнению (13.91) вычислить средний коэффициент активности хлороводородной кислоты при любой ее концентрации.

Порядок выполнения работы. Приготавливают 0,1; 0,05; 0,01; 0,005; 0,001 и 0,0005 н. растворы хлороводородной кислоты. Концентрации растворов должны быть проверены титрованием их раствором едкого натра в присутствии индикатора метилового оранжевого.

Конструкция гальванического элемента при определении коэффициента активности хлороводородной кислоты та же самая, что и при определении рН раствора с помощью водородного электрода (см. рис. 13.11). При определении коэффициента активности хлороводородной кислоты необходимо: стакан 1, хлор-серебряный электрод 4 и стеклянную трубку 5 заполнить исследуемым раствором HCl .

Э.д.с. элемента измеряется на потенциометрической установке (см. рис. 13.4). Измерения ведутся, начиная с самого разбав-

Рис. 13.15. Вид графика при определении коэффициента активности раствора хлороводородной кислоты.



ленного раствора хлороводородной кислоты. Через водородный электрод в течение всего опыта должен пропускаться водород.

На основании полученных результатов вычисляют значения $E + 0,1183 \lg c$, строят график (рис. 13.15), находят и вычисляют по уравнению (13.91) коэффициент активности и активность растворов хлороводородной кислоты. Результаты измерений и вычислений заносят в таблицу.

c_{HCl}	E	$E + 0,1183 \lg c$	$\gamma_{\pm}$	$a_{\pm}$

Работа 9. Потенциометрическое титрование

Цель работы. Ознакомление с методикой потенциометрического титрования.

Сущность потенциометрического титрования. Сущность метода состоит в том, что эквивалентную точку определяют не по изменению цвета индикатора, как это делается при обыкновенном методе титрования, а по изменению потенциала электрода.

Электрод, которым пользуются при потенциометрическом титровании для определения эквивалентной точки, носит название индикаторного. Индикаторный электрод, как правило, должен быть обратимым по отношению к ионам титруемого вещества или к ионам прибавляемого реагента* (в дальнейшем — просто реагента). В зависимости от того, является ли электрод обратимым по отношению к ионам титруемого вещества или по отношению к ионам реагента, потенциал его по мере титрования, согласно уравнению (13.15) будет соответственно уменьшаться или увеличиваться. В начале титрования потенциал индикаторного электрода изменяется медленно, но вблизи эквивалентной точки уже при добавлении незначительного количества реагента (1—2 капли) его потенциал изменяется скачком. Этот скачок потенциала индикаторного электрода и дает возможность определить эквивалентную точку.

* Речь идет о тех ионах, которые выводятся из сферы реакции.

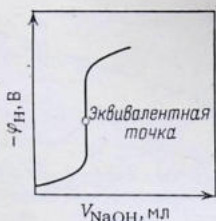


Рис. 13.16. Вид кривой титрования хлороводородной кислоты едким натром.

Рис. 13.17. Дифференциальная кривая потенциометрического титрования хлороводородной кислоты едким натром.

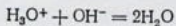
При потенциометрическом титровании практически удобнее (иногда и необходимо) бывает следить не за изменением потенциала ϕ , а за отношением изменения потенциала $\Delta\phi$ к соответствующему изменению объема прибавленного реагента ΔV . Это объясняется тем, что отношение $\Delta\phi/\Delta V$ изменяется вблизи эквивалентной точки более резко, чем потенциал ϕ , что позволяет точнее найти конечный момент титрования.

Потенциометрическое титрование с успехом может быть использовано для количественного определения содержания в растворе кислот (метод нейтрализации), ионов галогенов (метод осаждения); ряда других ионов (метод комплексообразования).

Титрование кислот. При титровании кислот необходимо различать два случая:

- 1) титрование раствора сильной кислоты раствором сильно-го основания;
- 2) титрование раствора слабой кислоты раствором сильного основания.

В первом случае изменение концентрации ионов водорода происходит исключительно за счет реакции



При титровании сильной кислоты сильной щелочью эквивалентную точку определяют по точке перегиба кривой (рис. 13.16). Если по оси ординат откладывать отношение потенциала $\Delta\phi$ к соответствующему изменению объема ΔV , а по оси абсцисс — объем реагента, то получается дифференциальная кривая, изображенная на рис. 13.17*.

При титровании слабых кислот скачок потенциала в эквивалентной точке выражен менее резко, чем в первом случае, что

* Так как потенциал электрода сравнения в гальванической цепи в процессе титрования не изменяется, то на оси ординат (рис. 13.16 и рис. 13.17) можно наносить э. д. с. элемента E или $\Delta E/\Delta V$.

иногда затрудняет точное определение точки перегиба, следовательно, и конечного момента титрования.

На рис. 13.18 изображены кривые титрования растворов хлороводородной и уксусной кислот раствором сильного основания. Кривая титрования раствора уксусной кислоты вначале поднимается сравнительно круто (отрезок ab), отрезок bc — более пологий. Наконец, отрезок cg , отвечающий изменению потенциала в эквивалентной точке, значительно короче, чем аналогичный участок кривой титрования хлороводородной кислоты. Для очень слабых кислот отрезок bc на кривой титрования может исчезнуть совершенно, т. е. фактически в эквивалентной точке не будет наблюдаться заметного изменения потенциала.

Относительно быстрое изменение потенциала водородного электрода на участке ab объясняется тем, что концентрация ионов водорода, вследствие слабой диссоциации уксусной кислоты, быстро уменьшается при добавлении небольших количеств щелочи. Замедленное же изменение потенциала на участке bc обуславливается главным образом буферным действием соли, образующейся при реакции нейтрализации. Потенциал на участке cg определяется концентрацией ионов водорода в эквивалентной точке. Концентрация ионов водорода в этом случае может быть вычислена из уравнения

$$c_{H^+} = \sqrt{K_{\text{дисс}} K_w / c}$$

где $K_{\text{дисс}}$ — константа диссоциации кислоты; K_w — ионное произведение воды; c — концентрация соли в эквивалентной точке.

При нейтрализации слабой кислоты сильным основанием в эквивалентной точке раствор будет уже не нейтральным, а щелочным, вследствие гидролиза образовавшейся соли.

Титрование смеси кислот. При титровании смеси сильной и слабой кислот удается потенциометрически определить содержа-

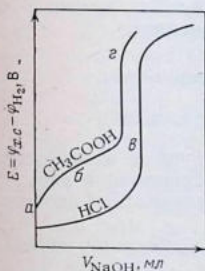


Рис. 13.18. Вид кривых титрования хлороводородной и уксусной кислот едким натром.

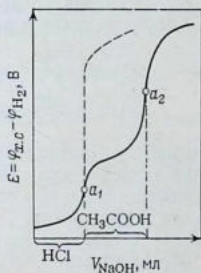


Рис. 13.19. Вид кривой титрования смеси хлороводородной и уксусной кислот едким натром.

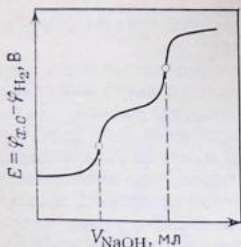


Рис. 13.20. Вид кривой титрования хромовой кислоты едким натром.

ние каждой из кислот в отдельности, не производя предварительно их.

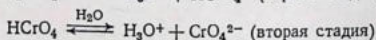
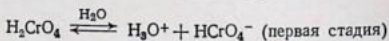
При титровании смеси сильной и слабой кислот сначала будет нейтрализоваться первая. При потенциометрическом титровании таких кислот получают два скачка потен-

циала индикаторного электрода, а следовательно, и две точки перегиба на кривой титрования.

На рис. 13.19 изображена кривая титрования раствора смеси хлороводородной и уксусной кислот едким натром. Точки a_1 и a_2 на кривой являются точками перегиба. Первая соответствует полному оттитрованию хлороводородной кислоты в смеси, а вторая — уксусной кислоты. Пунктирная линия показывает изменение потенциала в эквивалентной точке, которое наблюдалось бы при нейтрализации раствора одной хлороводородной кислоты, имеющей такую же концентрацию, как и в смеси.

В ряде случаев при титровании многоосновных кислот сильной щелочью на кривой титрования получается также несколько точек перегиба, наличие которых объясняется тем, что многоосновные кислоты фактически диссоциируют в несколько стадий, причем продукты диссоциации ведут себя подобно смеси равных количеств кислот.

При титровании многоосновных кислот появление нескольких точек перегиба можно ожидать тогда, когда отношение между константами диссоциации отдельных стадий диссоциации будет порядка 10^4 . Примером многоосновной кислоты с двумя точками перегиба на кривой титрования может служить хромовая кислота, диссоциирующая в растворе по уравнениям:



Отношение констант диссоциации первой и второй стадий распада хромовой кислоты на ионы приблизительно равно 10^7 , т. е. хромовая кислота может быть оттитрована как одноосновная и как двухосновная.

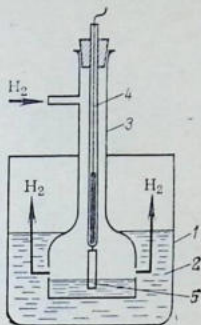
Кривая титрования раствора хромовой кислоты раствором едкого натра показана на рис. 13.20.

Преимущества и недостатки метода потенциометрического титрования. К положительным сторонам потенциометрического метода следует отнести:

а) возможность производить количественные измерения в окрашенных растворах и в растворах, содержащих осадок;

Рис. 13.21. Водородный электрод для потенциометрического титрования:

1 — сосуд; 2 — раствор кислоты; 3 — стеклянный колокол; 4 — внешний провод; 5 — платиновая пластинка.



б) возможность определять непосредственно и количественно один или несколько из совместно присутствующих компонентов раствора;

в) возможность успешного применения при многих реакциях нейтрализации, осаждения, комплексообразования;

г) высокую чувствительность потенциометрического метода, которая не уступает, а иногда превосходит чувствительность обычного объемного метода титрования.

Из недостатков следует указать на:

а) применение сравнительно сложной аппаратуры;

б) необходимость прибегать к большому числу отсчетов на бюретке и на измерительном приборе;

в) неустойчивость в некоторых случаях потенциала индикаторного электрода или же слишком медленное установление его предельного значения.

Порядок выполнения работы. Для выполнения потенциометрического титрования составляют гальваническую цепь из индикаторного полуэлемента и хлорсеребряного или каломельного электродов.

При приготовлении индикаторного полуэлемента поступают следующим образом. В сосуд* для титрования помещают индикаторный электрод, анализируемый раствор и мешалку.

Анализируемый раствор, чтобы избежать разбрызгивания при его перемешивании, разбавляют дистиллированной водой до такого объема, чтобы лопасти мешалки полностью находились в жидкости. Раствор реагента к титруемому раствору приливают из бюретки. Собрав таким образом индикаторный полуэлемент, соединяют его с хлорсеребряным или каломельным электродом солевым мостиком.

При потенциометрическом титровании кислот основаниями в качестве индикаторного электрода можно использовать водородный электрод. Устройство водородного электрода показано на рис. 13.21. Во время работы следят за тем, чтобы платиновая проволока или пластинка примерно наполовину была погружена в раствор и чтобы через систему непрерывно проходил водород.

На рис. 13.22 показана схема гальванической цепи для титрования раствора кислоты раствором щелочи. Электродвижущая сила гальванической цепи в процессе титрования определя-

* Наиболее простая и удобная форма сосуда для титрования — кристаллизатор вместимостью 150 мл.

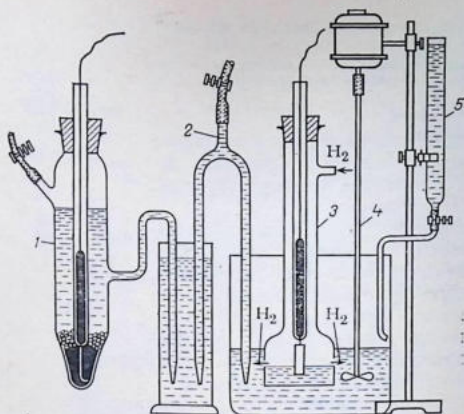


Рис. 13.22. Схема гальванической цепи при потенциметрическом титровании:
1 — каломельный электрод; 2 — солевой мостик; 3 — водородный электрод; 4 — мешалка;
5 — бюретка.

ется потенциметрически. При титровании кислот (или щелочей) можно воспользоваться также рН-метром.

Конечную точку титрования определяют следующим образом. } начале титрования реагент приливают большими порциями (0,5—1 мл). После каждого приливания реагента вычисляют отношение $\Delta E/\Delta V$. Вблизи эквивалентной точки, когда отношение $\Delta E/\Delta V$ начинает сравнительно быстро увеличиваться, реагент начинают приливать небольшими порциями (от 0,1 до 0,05 мл). После того как опыт покажет, что дальнейшее прибавление реагента приводит уже к уменьшению отношения $\Delta E/\Delta V$, производят еще 3—4 измерения (приливая каждый раз реагента по 0,5 мл) и на этом титрование заканчивают.

Результаты измерений заносят в таблицу.

V , мл	E , В	$\Delta E/\Delta V$

Для точного определения эквивалентной точки вычерчивают график (см. рис. 13.16 или 13.17).

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

СКОРОСТЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ.
ЭЛЕКТРОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

Прохождение электрического тока через электрохимические системы сопровождается протеканием электродных реакций в определенном направлении и приводит к нарушению состояния обратимости этих систем. В зависимости от направления тока электродный процесс идет или как реакция восстановления:



или как реакция окисления:



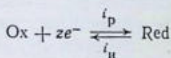
В электрохимии реакции восстановления принято называть реакциями разряда или катодными, реакции окисления — реакциями ионизации или анодными.

В электрохимической кинетике мерой скорости электродной реакции является плотность тока — сила тока, отнесенная к единице площади поверхности электрода:

$$v = zFi \quad (14.1)$$

где v — скорость электрохимической реакции; z — число участвующих в ней электронов; F — число Фарадея; i — плотность тока.

Равновесие, устанавливающееся на электроде в отсутствие внешнего тока:



является динамическим: скорости реакций разряда i_p и ионизации i_n одинаковы и равны i_o — плотности тока обмена. Последняя величина (i_o) характеризует скорость обменного процесса в условиях равновесия и зависит от природы электрохимической реакции и концентрации участвующих в ней веществ.

Протекание электрического тока через электрохимическую систему сопровождается изменением электродного потенциала по сравнению с его равновесным значением φ_p в том же электролите. Это явление, а также величина сдвига потенциала $\Delta\varphi$, называется электродной поляризацией:

$$\Delta\varphi = \varphi - \varphi_p \quad (14.2)$$

где φ — потенциал поляризованного электрода.

Электродная поляризация является функцией тока. Зависимость между плотностью тока и потенциалом (поляризацией) выражается в виде или кинетических уравнений, или — поляризационных кривых в координатах $\varphi-i$, $\lg i-\Delta\varphi$ и др.

Электродный процесс состоит из следующих стадий: 1) транспортировки реагирующих веществ к электроду или образовавшихся при электродной реакции — в раствор; 2) электрохимической реакции, сопровождающейся переходом электронов через границу раздела металл — раствор (разряд, ионизация); 3) химической реакции, предшествующей электрохимической стадии или последующей ей; 4) фазовых превращений (образование или разрушение кристаллической решетки твердых веществ, образование пузырьков газа и др.). Первые две стадии свойственны всем электрохимическим процессам, две последние являются специфическими для определенных реакций.

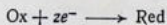
Скорость многостадийного процесса определяется скоростью наиболее медленной — лимитирующей стадии. Возникновение поляризации связано с наибольшим торможением в одной из стадий электродного процесса. Если известна природа лимитирующей стадии, то термин «поляризация» заменяется термином «перенапряжение». Наибольшее замедление процесса в стадии 1 приводит к возникновению диффузионного перенапряжения η_d . Если лимитирующей является стадия разряда или ионизации, то перенапряжение называется электрохимическим или перенапряжением (электронного) перехода η_e . Наибольшее торможение в стадии 3 сопровождается появлением перенапряжения химической реакции η_r , а в стадии 4 — фазового перенапряжения η_f . В общем случае электродная поляризация складывается из перенапряжения всех видов, однако при конкретных электродных процессах может доминировать один вид перенапряжения, который и определяет поляризацию в целом.

Роль поляризационных явлений при осуществлении электрохимических процессов значительна. Величина и вид перенапряжения определяют многие характеристики процессов, например, структуру металлических катодных осадков, скорость коррозии металлов и др. Напряжение на клеммах электролизеров и химических источников электрического тока, а следовательно и энергетические характеристики этих систем, определяются значениями потенциалов поляризованных электродов.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ

Теория электрохимического перенапряжения основана на общих положениях химической кинетики, устанавливающих связь между скоростью реакции и энергией активации. Последняя для электрохимических процессов зависит от потенциала электрода (перенапряжения).

Для катодного процесса:



нениями Тафеля, а константы a и b — тафелевскими постоянными.

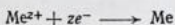
Уравнения (14.3) — (14.7) соответствуют теории электрохимического перенапряжения в случае концентрированных растворов электролитов при отсутствии специфической адсорбции поверхностно-активных веществ на электродах.

Поскольку зависимость между i и η носит экспоненциальный характер, поляризационные кривые удобно представлять в координатах $\lg i - \eta$ (рис. 14.1). В области значительных токов на таких кривых имеется прямолинейный участок ab , который позволяет определить постоянные a и b , а затем рассчитать a и i_0 . Последние представляют собой кинетические параметры электродных процессов, протекающих с электрохимическим перенапряжением. Постоянная a (см. рис. 14.1) численно равна значению перенапряжения при $i = 1 \text{ А/см}^2$ ($\lg i = 0$); b — соответствует тангенсу угла θ наклона прямолинейного участка поляризационной кривой.

ДИФфуЗИОННОЕ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ

Перенапряжение, вызванное наибольшим замедлением электродного процесса в стадии транспортировки участвующих в нем веществ, называется диффузионным. Оно обусловлено изменением концентрации реагирующих веществ (ионов, молекул) в приэлектродном слое раствора при пропускании тока через электрохимическую систему. Этот слой раствора называется диффузионным и имеет толщину $10^{-2} - 10^{-3} \text{ см}$.

Возникновение η_d можно проследить, например, на процессе катодного осаждения металла:



При разряде ионов их содержание в приэлектродном слое электролита падает. Транспортировка ионов Me^{z+} к катоду происходит посредством миграции (под действием сил электрического поля), молекулярной диффузии, возникающей вследствие разности концентрации ионов Me^{z+} в приэлектродном слое и объеме электролита, и конвективной диффузии — перемещения ионов с потоком движущейся жидкости. Поскольку скорость транспортировки ионов Me^{z+} до установления стационарного состояния в системе отстает от скорости их разряда, концентрация ионов Me^{z+} около катода c_k остается всегда меньше, чем в общем объеме электролита c . Вследствие этого потенциал электрода под током принимает более отрицательное значение по сравнению с равновесным и возникает перенапряжение. С ростом плотности тока c_k уменьшается и перенапряжение возрастает.

Если принять, что транспортировка ионов Me^{z+} к катоду осуществляется только миграцией и молекулярной диффузией,

то для c_k справедливо следующее выражение:

$$c_k = c - \frac{(1 - t_k) \delta}{zFD} i \quad (14.8)$$

Потенциал поляризованного электрода и перенапряжение выражаются уравнениями:

$$\varphi_k = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln c_k = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left[c - \frac{(1 - t_k) \delta}{zFD} i \right] \quad (14.9)$$

$$\eta_k = \frac{RT}{zF} \ln \left[1 - \frac{(1 - t_k) \delta}{zFDc} i \right] \quad (14.10)$$

где φ^0 — стандартный потенциал электродной реакции; t_k , z , D — число переноса, валентность, коэффициент диффузии разряжающихся на катоде ионов соответственно; δ — толщина диффузионного слоя.

В том случае, когда протекание электродного процесса сопровождается снижением концентрации реагирующего вещества в диффузионном слое, на поляризационной кривой появляется участок предельного тока. С повышением плотности тока концентрация ионов Me^{z+} около катода падает и при некотором значении $i_{пр}$ становится равной нулю. Тогда в соответствии с уравнением (14.9) потенциал катода должен стремиться к минус бесконечности (рис. 14.2, участок *бв*). Возрастание потенциала ограничено присутствием в растворе других веществ, способных восстанавливаться на катоде при более высоком потенциале, например, при потенциале, соответствующем точке *в*. Дальнейшее повышение плотности тока сопровождается ростом потенциала, характерным для второго электродного процесса (рис. 14.2, участок *вг*). При этом на катоде протекают две электрохимические реакции.

Плотность тока, при которой происходит резкий рост потенциала и превышение которой сопровождается возникновением нового электродного процесса, называется предельной плотностью тока. Она характеризует максимальную скорость электродного процесса в данных условиях и является кинетическим параметром диффузионного перенапряжения. Считая $c_k = 0$, из уравнения (14.8), находим величину предельной плотности тока:

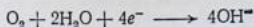
$$i_{пр} = \frac{zFDc}{\delta(1 - t_k)} \quad (14.11)$$

Если наряду с ионами, разряжающимися на катоде, раствор содержит значительный избыток индифферентных солей, ионы которых переносят электричество, но не участвуют в электродных процессах, можно считать, что разряжающиеся ионы поступают к электроду только диффузией. Предельная плотность тока в этих условиях называется диффузионной:

$$i_{пр,д} = zFDc/\delta \quad (14.12)$$

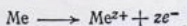
Возникновение предельного диффузионного тока наблюдается и

тогда, когда в электродной реакции принимают участие неионизированные молекулы, поступающие к электроду диффузией, например, при реакции катодного восстановления кислорода:



Из уравнения (14.11) следует, что все условия, ускоряющие подачу разряжающихся ионов к электроду, способствуют росту предельной плотности тока: повышение общей концентрации ионов в растворе, нагревание (увеличение коэффициента диффузии с ростом температуры), перемешивание. Величина предельной плотности тока имеет большое значение в теории и практике электродных процессов.

Если на металлическом аноде идет реакция растворения:



то до установления стационарного состояния скорость перехода ионов в раствор будет больше скорости их транспортировки из прианодного слоя электролита в его общий объем. В результате этой концентрации ионов Me^{z+} у анода повышается, что сопровождается изменением потенциала электрода и появлением перенапряжения:

$$\varphi_a = \varphi^\circ + \frac{RT}{zF} \ln c_a = \varphi^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \left[c + \frac{(1 - i_{\kappa}) \delta}{zFD} i \right] \quad (14.13)$$

$$\eta_a = \frac{RT}{zF} \ln \left[1 + \frac{(1 - i_{\kappa}) \delta}{zFDc} i \right] \quad (14.14)$$

Из уравнения (14.13) следует, что при растворении анода не происходит резкого роста электродного потенциала и возникновения предельного тока за счет изменения концентрации ионов Me^{z+} в диффузионном слое (аналогично рассмотренному выше явлению при катодном процессе). В области высоких значений плотности тока может наблюдаться значительный рост электродного потенциала, обусловленный пассивированием анода.

Зависимость диффузионного перенапряжения от плотности тока может быть выражена уравнениями, содержащими величину предельной плотности тока:

$$\eta_{\kappa} = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{\text{пр}}} \right); \quad \eta_a = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 + \frac{i}{i_{\text{пр}}} \right) \quad (14.15)$$

где $i_{\text{пр}}$ — предельная плотность тока реакции, идущей в катодном направлении.

Учет конвективной диффузии в теории диффузионного перенапряжения в настоящее время возможен в применении к отдельным видам электродов, в частности, к вращающемуся дисковому, описание которого приведено в работе 7.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

Процессы катодного выделения и анодного растворения металлов имеют большое практическое значение (гальванотехника, электролитическое производство и рафинирование металлов).

При разряде ионов Me^{z+} происходит образование зародков кристаллов на поверхности электрода и их дальнейший рост — электрокристаллизация. Соотношение скорости возникновения центров кристаллизации и скорости их роста, зависящее от природы осаждаемого металла, состава электролита и режима электролиза, определяет структуру катодного отложения. Чем выше перенапряжение при выделении металла, тем больше скорость образования центров кристаллизации по сравнению со скоростью их роста, тем более мелкокристаллической структурой обладают осадки.

По значению перенапряжения при катодном выделении из растворов простых солей металлы можно разделить на две группы: 1) Ag, Cu, Cd, Bi, Sn, Zn осаждаются с небольшим перенапряжением, обусловленным сочетанием диффузионного и фазового (рис. 14.3, кривая 1); 2) Fe, Co, Ni выделяются с большим перенапряжением, резко снижающимся при повышении температуры электролита (рис. 14.3, кривые 3, 4). В области малых значений плотности тока доминирующим видом перенапряжения является электрохимическое, в области высоких — диффузионное и фазовое.

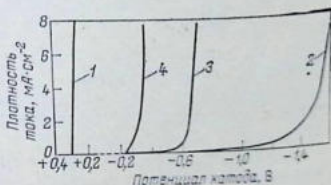
При переходе от раствора простой соли металла к комплексной в первую очередь происходит смещение его равновесного потенциала в сторону более отрицательных значений (ср. кривые 1 и 2 рис. 14.3). Это изменение удобно проследить на примере сравнения равновесных потенциалов двух систем: $AgNO_3$, Ag и $KAg(CN)_2$, Ag. Равновесный потенциал системы Ag^+ , Ag выражается уравнением:

$$\varphi = \varphi^{\circ}_{Ag^+, Ag} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} \quad (14.16)$$

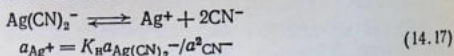
При замене раствора простой соли на раствор комплексной той же исходной концентрации активность ионов Ag^+ определя-

Рис. 14.3. Поляризация при катодном осаждении некоторых металлов:

1 — Cu из 1,5 н. $CuSO_4$ + 1,5 н. H_2SO_4 ; 2 — Cu из 0,25 н. $CuCN$ + 0,6 н. NaCN; 3, 4 — Ni из 1 н. $NiSO_4$ при 15 и 95 °C соответственно.



ется диссоциацией комплексного аниона:



где K_n — константа нестойкости комплексного соединения.

Используя уравнения (14.16) и (14.17) для расчета равновесного потенциала серебра в растворе комплексной соли, получим:

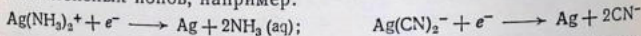
$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_n a_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-}}{a_{\text{CN}^-}^2} = \\ &= \varphi_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln K_n + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-}}{a_{\text{CN}^-}^2} \end{aligned} \quad (14.18)$$

Из последнего уравнения видно, что выражение $\varphi_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^{\circ} + (RT/F) \ln K_n$ соответствует стандартному потенциалу серебра в растворе комплексной соли. Соотношение между стандартными потенциалами металла в растворах простой φ_n° и комплексной φ_k° солей выражается в общем виде:

$$\varphi_k^{\circ} = \varphi_n^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln K_n \quad (14.19)$$

Чем более прочно комплексное соединение (K_n меньше), тем значительнее сдвиг равновесного потенциала в область более отрицательных значений при замене простой соли металла на комплексную.

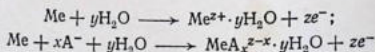
Осаждение металла на катоде идет за счет восстановления комплексных ионов, например:



Поляризация имеет сложный характер и обусловлена торможением в стадиях транспортировки комплексных ионов к катоду, разряда и кристаллизации.

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ И ПАССИВНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

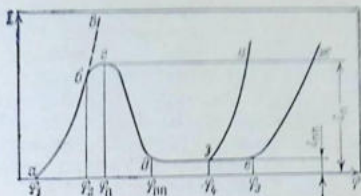
Электрохимическое растворение металлов происходит с образованием простых или комплексных гидратированных ионов и сопровождается, как правило, диффузионным или фазовым перенапряжением:



Однако анодное растворение металла в зависимости от его природы и условий электролиза может частично или полностью прекратиться. При этом на электроде возникают новые окислительные реакции, в водных растворах, как правило, выделение кислорода. Такое состояние анода называется пассивным.

Пассивность металлов может иметь место и при отсутствии тока и заключается в их способности переходить в такое состоя-

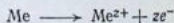
Рис. 14.4. Анодная потенциостатическая поляризационная кривая для металла, способного пассивироваться (см. пояснения в тексте).



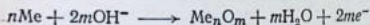
ние, в котором они перестают участвовать в процессах, обычно им свойственных и термодинамически возможных. Согласно пленочно-адсорбционной теории пассивное состояние металлов обусловлено наличием на поверхности защитных пленок, представляющих собой труднорастворимые соединения металлов, а также пленки, образовавшиеся в результате хемосорбции кислорода.

Переход металлического анода из активного состояния в пассивное иллюстрируется поляризационной кривой рис. 14.4. При анодной поляризации металла в водном растворе могут протекать следующие процессы:

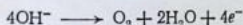
1) растворение металла:



2) образование защитной пленки (например, оксида):



3) выделение кислорода:



Первая реакция идет при более низком анодном потенциале, чем остальные. Поскольку работа образования оксидов положительна, то вторая реакция протекает при более отрицательном потенциале, чем выделение кислорода по третьей реакции.

Началу растворения металла соответствует потенциал ϕ_1 (см. рис. 14.4), который в зависимости от плотности тока изменяется по кривой *ав*. При потенциале ϕ_2 термодинамически возможно возникновение защитной пленки (реакция 2). Начиная с потенциала ϕ_2 (точка *б*) торможения при реакциях 1 и 2 будут накладываться друг на друга и общая поляризационная кривая пойдет в направлении *бг*. В точке *г* при потенциале пассивации ϕ_n ускорение процесса растворения металла за счет роста тока становится равным замедлению этого процесса из-за усиливающегося образования защитной пленки. Плотность тока i_n (предельный ток пассивации) характеризует максимальную скорость активного растворения металла. В области потенциалов более положительных, чем ϕ_n , скорость роста пленки превышает скорость её растворения электролитом, происходит формирование

пленки, сопровождающееся значительным ростом её электрического сопротивления и заканчивающееся при потенциале полной пассивности $\varphi_{пп}$ (точка δ). Дальнейшему повышению потенциала (участок de) соответствует малая скорость ионизации металла через поры пленки, характеризующаяся плотностью тока полной пассивности $i_{пп}$. При достижении потенциала φ_3 основным электродным процессом становится выделение кислорода на внешней поверхности пленки; анод находится в пассивном состоянии (участок ej).

Поведение металла как активного или пассивного анода определяется его природой, составом электролита и условиями электролиза. К основным факторам, ускоряющим пассивность относятся повышение плотности тока, рН раствора, к активизирующим — нагревание электролита и содержание в нем «активаторов» — веществ, способствующих растворению пленки и металла при потенциале φ_4 , более низком, чем потенциал выделения кислорода (см. рис. 14.4, кривая zi). Для Fe, Ni и Al активаторами являются ионы Cl^- , Bg^- , I^- .

Пассивация анодов имеет большое практическое значение: создание нерастворимых (инертных) анодов для проведения процессов разряда анионов, реакций окисления веществ; образование оксидных пленок с целью защиты металлов от коррозии. При проведении анодного процесса с растворением металла пассивирование анода — вредное явление, которое необходимо ослабить и устранить.

ТЕМПЕРАТУРНО-КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИРОДЫ ЭЛЕКТРОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Природа электродной поляризации может быть установлена в результате изучения влияния температуры на скорость электрохимического процесса. Зависимость константы скорости химической реакции от температуры выражается уравнением Аррениуса:

$$k = Be^{-E/RT} \quad (14.20)$$

где E — эффективная энергия активации реакции; B — предэкспоненциальный множитель.

Уравнение (14.20) может быть записано в следующем виде:

$$\lg k = \lg B - \frac{E}{2,3RT} \quad (14.21)$$

и применено к описанию электрохимических процессов. В этом случае k заменяется эквивалентной ей величиной плотности тока i_n , отвечающей некоторому значению перенапряжения; E_n — эффективная энергия активации электродной реакции при том же

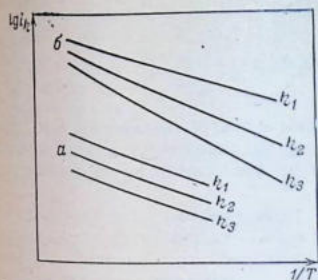


Рис. 14.5. Зависимость $\lg i_\eta$ от $1/T$:

а — процессы, протекающие с диффузионным перенапряжением; б — процессы с электрохимическим перенапряжением.

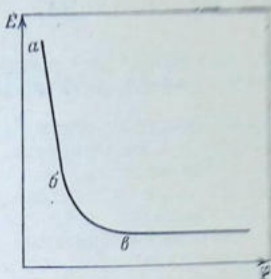


Рис. 14.6. Зависимость эффективной энергии активации электрохимической реакции от потенциала.

значении перенапряжения:

$$\lg i_\eta = \lg B - \frac{E_\eta}{2,3RT} \quad (14.22)$$

Уравнение (14.22) показывает, что между $\lg i_\eta$ и $1/T$ существует линейная зависимость, которая сохраняется в широком интервале температуры. По значению углового коэффициента прямой, равного $E_\eta/2,3R$, можно найти значение энергии активации при данном значении перенапряжения.

Энергия активации электрохимических процессов зависит от природы электродного перенапряжения. В случае электрохимического перенапряжения она составляет 40—80 кДж/моль и изменяется в зависимости от перенапряжения (рис. 14.5, прямые б). При диффузионном перенапряжении энергия активации 10—12 кДж/моль и не зависит от перенапряжения (рис. 14.5, прямые а). Таким образом, исследование зависимости $\lg i_\eta$ от $1/T$ позволяет установить вид перенапряжения при электродном процессе.

Для одного и того же электродного процесса при постоянной температуре зависимость эффективной энергии активации от потенциала (перенапряжения) выражается кривой, приведенной на рис. 14.6. В общем случае при электрохимических реакциях в области низких потенциалов (малых значений плотности тока) электрохимическое перенапряжение доминирует по сравнению с другими его видами. При этом отмечается существенное снижение эффективной энергии активации с ростом потенциала (рис. 14.6, участок аб). В области повышенных значений потенциала (плотности тока) увеличивается вклад в электродную поляризацию диффузионного перенапряжения, при котором энергия активации не зависит от потенциала. Снижение энергии активации с ростом потенциала замедляется (рис. 14.6, участок бв).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛОВ ПОЛЯРИЗОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Один из методов изучения кинетики электрохимических реакций заключается в экспериментальном получении поляризационных кривых. Анализ этих кривых дает достаточно полную характеристику электродного процесса.

Для измерения потенциала поляризованного электрода и получения поляризационных кривых пользуются установкой, принципиальная схема которой приведена на рис. 14.7. Левая ее часть представляет собой цепь поляризации и служит для осуществления электролиза в ячейке 2, а правая предназначена для измерения э.д.с. электрохимической цепи рабочий электрод (РЭ) 3 — электрод сравнения (ЭС) 5.

Сущность метода снятия поляризационных кривых заключается в установлении связи между отдельными значениями тока поляризации и потенциала электрода. Величина электродного потенциала рассчитывается из данных, полученных при измерении э.д.с. цепи РЭ—ЭС.

При получении поляризационных кривых возможны колебания потенциала во времени, приводящие к самопроизвольному изменению протекающего через электрод тока. Поэтому для получения более надежных результатов применяются гальваностатический или потенциостатический методы измерений. Поляризационные кривые в этих случаях получают различными способами. Задавая и поддерживая постоянным значение тока в цепи поляризации и измеряя при каждом значении тока электродный потенциал, получают гальваностатическую поляризационную кривую. Если поддерживать постоянным значение электродного потенциала и измерять устанавливающийся ток, то можно получить потенциостатическую поляризационную кривую.

Физический смысл происходящего на электроде процесса, описываемого поляризационными кривыми и того и другого вида, одинаков, но точность описания может быть различна. Допустим, что зави-

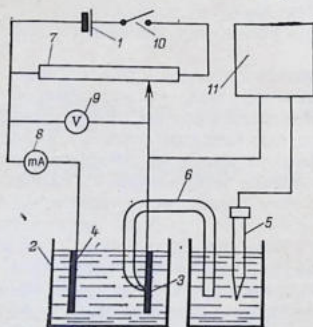


Рис. 14.7. Принципиальная схема установки для измерения электродных потенциалов под током:

1 — источник постоянного тока; 2 — электрохимическая ячейка; 3 — рабочий электрод; 4 — вспомогательный электрод; 5 — электрод сравнения; 6 — электролитический ключ; 7 — реостат; 8 — миллиамперметр; 9 — вольтметр; 10 — выключатель; 11 — установка для измерения э. д. с. электрохимической цепи РЭ — ЭС.

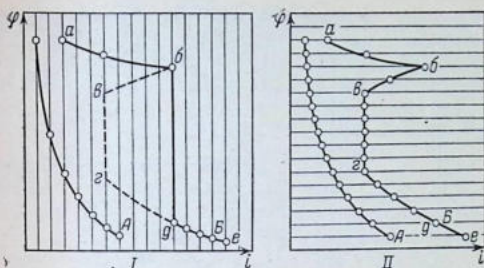


Рис. 14.8. Диаграммы, поясняющие гальваностатический (I) и потенциостатический (II) методы снятия поляризационных кривых.

симось потенциала от плотности тока для процессов А и В выражается кривыми, полученными гальваностатическим и потенциостатическим методами (рис. 14.8). Для многих электродных процессов применение обоих методов дает практически одинаковые результаты (ср. кривые А, I и А, II). Однако существуют электродные процессы (например, анодное растворение и пассивирование металлов), для которых поляризационные кривые воспроизводятся различно в гальваностатических и потенциостатических условиях (ср. В, I и В, II). В последнем случае на кривой В, II имеется участок *бвгд*, который не выявляется при гальваностатическом методе и который может быть изучен.

Практическое осуществление гальваностатического и потенциостатического методов связано с различием в схемах цепи поляризации установок для измерения электродных потенциалов. Принципиальные схемы таких цепей приведены на рис. 14.9. В гальваностатической схеме постоянно поляризующего тока I_A обеспечивается включением последовательно с электрохимической ячейкой омического сопротивления R , которое во много раз больше сопротивления ячейки R_A (рис. 14.9, I). В потенциоста-

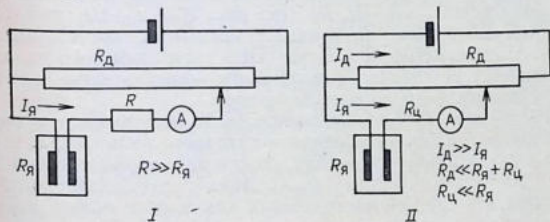


Рис. 14.9. Принципиальные схемы цепей поляризации гальваностатического (I) и потенциостатического (II) методов:

R_D , I_A — сопротивление и ток делителя напряжения; R_A , I_A — сопротивление и ток ячейки; R_u — сопротивление цепи ячейки; R — дополнительное сопротивление.

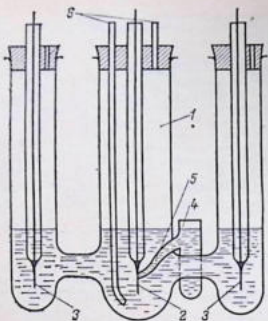


Рис. 14.10. Электрохимическая ячейка:
1 — стеклянный сосуд; 2 — рабочий электрод;
3 — вспомогательные электроды; 4 — промежуточный сосуд; 5 — электролитический ключ с капиллярным концом; 6 — трубки для входа и выхода газа.

тической схеме постоянно напряжение $U_{\text{я}}$ на ячейке поддерживается при соблюдении следующих условий.

1. Ток $I_{\text{д}}$, протекающий через делитель напряжения, должен быть значительно больше тока $I_{\text{я}}$ в цепи ячейки. Это возможно в том случае, когда сопротивление делителя напряжения $R_{\text{д}}$ будет много меньше сопротивления ячейки $R_{\text{я}}$ и ее внешней цепи $R_{\text{ц}}$ (сопротивление измерительного прибора, проводов, контактов). 2. Сопротивление $R_{\text{ц}}$ должно быть также значительно меньше внутреннего сопротивления ячейки $R_{\text{я}}$. В этих условиях напряжение на электродах ячейки $U_{\text{я}}$ будет изменяться тем меньше, чем меньше значение будут иметь $I_{\text{я}}$ и $R_{\text{ц}}$. Напряжения на клеммах ячейки складывается из следующих величин:

$$U_{\text{я}} = \Phi_{\text{РЭ}} + \Phi_{\text{ВЭ}} + K_{\text{ом}} \quad (14.23)$$

где $\Phi_{\text{РЭ}}$, $\Phi_{\text{ВЭ}}$ — потенциалы рабочего и вспомогательного электродов; $U_{\text{ом}}$ — падение напряжения на преодоление омического сопротивления электролита, электродов, контактов.

При условии использования малополяризующегося вспомогательного электрода и ячейки с малым $U_{\text{ом}}$ можно обеспечить практически постоянным заданный потенциал рабочего электрода.

Для практического осуществления гальваностатического и потенциостатического методов применяются: 1) лабораторные установки, в которых соответствующим образом подобраны сопротивления $R_{\text{д}}$, R , $R_{\text{я}}$, $R_{\text{ц}}$ (см. рис. 14.7 и 14.9); э.д.с. цепи РЭ—ЭС измеряется или компенсационным методом с применением потенциометра, или с помощью высокоомного катодного вольтметра; 2) специальные приборы — электронные потенциостаты, выпускаемые промышленностью.

Измерение электродных потенциалов под током с помощью потенциометра или высокоомного катодного вольтметра. В качестве электрохимической ячейки удобно использовать стеклянный сосуд Ш-образной формы (рис. 14.10). Рабочий электрод 2 располагается в средней части ячейки как можно ближе к капиллярному концу электролитического ключа 5. Это необходимо, чтобы снизить погрешность измерений, поскольку при использовании прямого компенсационного метода в величину потенциала включается падение напряжения в электролите между капилля-

ром и электродом. Омические потери напряжения в металлических проводниках и в электродах очень малы. Для того чтобы избежать экранирования значительной части поверхности электрода капилляром, последний делают по возможности более тонким или применяют специально сконструированные электролитические ключи. Через промежуточную пробирочку 4 сосуд соединяется с электродом сравнения. В качестве последнего можно использовать каломельный или хлорсеребряный электрод.

Рабочий и вспомогательные (ВЭ) электроды представляют собой пластинки из различных металлов размером 15×10 мм с небольшим ушком в верхней части. К электродам присоединен заключенный в стеклянную или полиэтиленовую трубку токоподвод из медной проволоки, заканчивающийся клеммой. Металлические электроды перед каждым опытом должны быть тщательно вычищены тонкой наждачной бумагой, протравлены в разбавленных растворах кислот и промыты дистиллированной водой. Часто рабочие электроды готовят путем электроосаждения слоя металла на платиновую пластинку. Для этого предварительно очищенный в хромовой смеси и промытый платиновый электрод помещают в качестве катода в стаканчик, наполненный специальным электролитом, содержащим соль осаждаемого металла. Анодом служит пластинка из осаждаемого металла. Ванну для нанесения покрытия можно включить в цепь поляризации (см. рис. 14.7) вместо ячейки и вести электролиз в течение 3—5 мин при силе тока 20—25 мА.

Проведение измерений. Раствор и электроды помещают в ячейку и собирают установку с учетом гальваностатического или потенциостатического режима в цепи поляризации (см. рис. 14.7 и 14.9). При изучении катодных процессов РЭ присоединяют к отрицательному полюсу источника тока, ВЭ — к положительному. В случае изучения анодных процессов порядок включения электродов соответственно меняется.

Сначала измеряют э.д.с. электрохимической пары РЭ—ЭС при отсутствии тока в цепи поляризации. Затем включают ток и в случае измерений в гальваностатических условиях реостатом 7 (см. рис. 14.7) регулируют подаваемое на ячейку напряжение так, чтобы через нее проходил ток силой 5 мА. Через 2—3 мин, необходимые для стабилизации потенциала, измеряют э.д.с. Измерения повторяют при токах 10, 15, 20, 40, 50 мА и т. д. (до значений, указанных преподавателем). По окончании измерений ток поляризации снижают до нуля и отключают цепь от источника тока. (Измерение э.д.с. можно проводить и при уменьшении тока от некоторого заданного максимального значения).

Если измерения производят в потенциостатическом режиме, то на ячейку подают такое напряжение, которое обеспечивает определенное значение потенциала рабочего электрода, контролируемое прибором, применяющимся для измерения э.д.с. Через

2—3 мин фиксируют ток, устанавливающийся в цепи поляризации. Интервал изменения потенциала 20—50 мВ.

На основании опытных данных рассчитывают потенциалы и величины поляризации рабочего электрода при каждом значении силы тока и строят поляризационную кривую. Следует всегда обращать внимание на полярность рабочего электрода и электрода сравнения при компенсации в схеме измерения э.д.с. и учитывать ее при расчете потенциалов. Для определения плотности тока необходимо измерить поверхность рабочего электрода.

Опытные и расчетные данные заносят в таблицу.

Сила тока, А	Плотность тока, А/см ²	Э. д. с. цепи РЭ—ЭС, В	Потенциал РЭ, В	Поляризация, В	Полюсность РЭ

ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ И УСТРОЙСТВО ПОТЕНЦИОСТАТА П-5848

Основной функцией потенциостата является поддержание потенциала или поляризующего тока исследуемого (рабочего) электрода на заданном уровне независимо от изменений, происходящих в электрохимической ячейке. Потенциостат поддерживает заданный потенциал РЭ путем изменения значения (иногда и направления) тока поляризации. С потенциостатом используется электрохимическая ячейка 3 (рис. 14.11), имеющая электроды: рабочий (РЭ) 4, вспомогательный (ВЭ) 5 и сравнения (ЭС) 6.

Принципиальные схемы работы потенциостата в режиме поддержания постоянства потенциала рабочего электрода («потенциал») и в режиме поддержания постоянства поляризующего

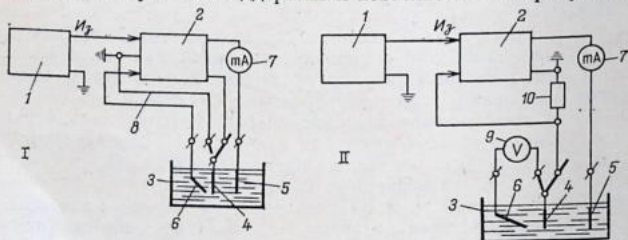


Рис. 14.11. Принципиальные схемы работы потенциостата: I — в режиме «потенциал»; II — в режиме «ток»:

1 — источник задающего напряжения; 2 — усилитель; 3 — электрохимическая ячейка; 4 — рабочий электрод; 5 — вспомогательный электрод; 6 — электрод сравнения; 7 — миллиамперметр; 8 — потенциальный провод; 9 — вольтметр; 10 — калиброванное сопротивление.

тока («ток») приведены на рис. 14.11. В первом случае (схема I) на один вход усилителя 2 подается задающее напряжение U_3 , а на другой — разность потенциалов между электродом сравнения и рабочим. Входные напряжения в усилителе сравниваются и полученная разность управляет выходным током усилителя, поляризующим РЭ до потенциала, установленного на источнике задающего напряжения. Точность поддержания потенциала РЭ определяется стабильностью усилителя и его коэффициентом усиления. Для ее увеличения в потенциостате применена четырехпроводная схема подключения ячейки, при которой РЭ заземляется потенциальным проводом 8, по которому не протекает выходной ток усилителя и не создает в нем падения напряжения. Благодаря этому потенциал РЭ относительно ЭС будет почти точно отвечать заданной величине. Значение задающего напряжения и потенциала РЭ может изменяться по ступеням и по линейному закону. Ток поляризации измеряется миллиамперметром 7.

В случае работы потенциостата в режиме поддержания требуемого значения тока поляризации (см. рис. 14.11, II) на один вход усилителя подается задающее напряжение, а на другой — падение напряжения, создаваемое током поляризации на калиброванном сопротивлении 10. Входные напряжения в усилителе сравниваются и полученная разность управляет выходным напряжением усилителя, поддерживая заданное значение тока поляризации. Потенциал РЭ по отношению к ЭС при заданном токе поляризации измеряется вольтметром 9.

Усилитель и вольтметр должны иметь высокие входные сопротивления, обеспечивающие ток потребления не более 10^{-8} А, что необходимо для нормальной работы ячейки. Значение и направление поляризующего тока можно менять изменением значения и полярности задающего напряжения.

Потенциостат состоит из четырех функционально связанных блоков (рис. 14.12), работающих совместно с электрохимической ячейкой 5 и миллиамперметрами 7 и 8. Назначение блоков:

БЗН — блок задающих напряжений 1 вырабатывает задающие начальные напряжения и напряжение, изменяющееся по линейному закону (напряжение развертки);

БУ — блок усиления 2 обеспечивает необходимые значения напряжения и тока поляризации;

БП-1-25 — блок питания 3 обеспечивает необходимыми постоянными и переменными напряжениями блоки БЗН и БУ;

БВВ-1 — блок высокоомного вольтметра 4 предназначен для измерения разности потенциалов между электродом сравнения и рабочим;

БВВ-1 можно использовать для измерения напряжения других внешних источников, которые подключаются к клеммам «вход» блока.

Питание потенциостата производится от сети 220 В через электромагнитный стабилизатор напряжения 10. Контроль тока

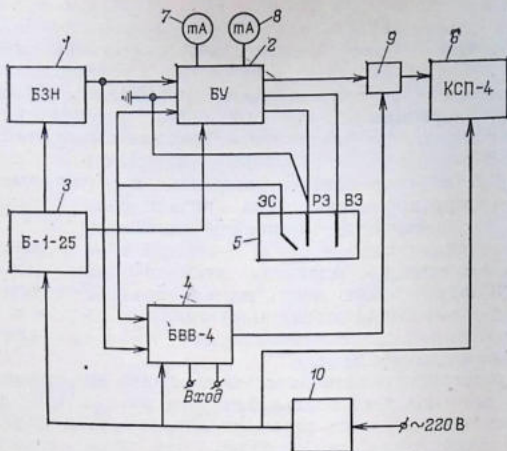


Рис. 14.12. Структурная схема потенциостата П-5848:

1 — блок задающих напряжений; 2 — блок усиления; 3 — блок питания; 4 — блок высокоомного вольтметра; 5 — ячейка; 6 — электронный самопишущий потенциометр; 7, 8 — миллиамперметры; 9 — переключатель; 10 — стабилизатор напряжения.

поляризации осуществляется двумя миллиамперметрами 7 и 8, которые включены последовательно и перекрывают диапазон тока от 1 мкА до 1500 мА. Прибор, рассчитанный на 1500 мА, может быть подключен к клеммам «А1» блока БУ постоянно, миллиамперметр с малым пределом измерения подключается к клеммам «А2» только в том случае, когда есть уверенность, что ток поляризации не превышает предела измерения прибора.

Потенциостат может работать в сочетании с электронным автоматическим самопишущим потенциометром 6, предназначенным для регистрации тока поляризации и потенциала рабочего электрода.

При использовании потенциостата для изучения поляризационных явлений применяются специальные электролитические ячейки, например, трехэлектродная ячейка ЯСЭ-2, поставляемая в комплекте с потенциостатом П-5848. Вместо ячейки ЯСЭ-2 можно применить Ш-образный сосуд, описанный выше. Рабочий электрод в этом случае должен иметь малую площадь. Удобно использовать металлический стержень диаметром 4—5 мм, боковая стенка которого заключена в изолятор, например тефлон. Рабочей поверхностью является торец стержня.

Использование потенциостата производится в соответствии с «Инструкцией по эксплуатации», имеющейся в паспорте прибора. «Инструкцией» предусмотрены следующие стадии и виды работы.

1. Подключение к потенциостату ячейки, показывающих и регистрирующих приборов; подготовка потенциостата к работе.
2. Включение потенциостата в сеть переменного тока и порядок работы в режимах:

а) «потенциал» без использования развертки потенциала; при изменении потенциала РЭ по линейному закону (с разверткой потенциала);

б) «ток» без использования развертки тока и при изменении тока поляризации по линейному закону (с разверткой тока).

3. Работа с использованием регистрирующего электронного потенциометра КСП-4.

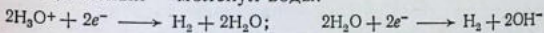
4. Порядок операций при выключении потенциостата.

Поскольку на контрольных гнездах, вынесенных на переднюю панель потенциостата, имеются напряжения до 350 В, то при работе с потенциостатом следует убедиться в надежности заземления прибора и приступать к измерениям после ознакомления с «Инструкцией по эксплуатации».

Работа 1. Перенапряжение при электролитическом выделении водорода

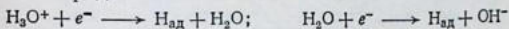
Цель работы. Изучение зависимости перенапряжения от плотности тока при электролитическом выделении водорода на различных металлах, определение по экспериментальным данным тафелевских постоянных и расчет кинетических параметров реакции выделения водорода.

Электролитическое выделение водорода происходит в кислых растворах в результате реакции восстановления ионов гидроксония, а в щелочных — молекул воды:



Перенапряжение при выделении водорода зависит от плотности тока, температуры, материала катода и состава раствора. Влияние плотности тока на перенапряжение выражается уравнением (14.7). Постоянная a зависит, главным образом, от материала катода, b — от температуры и для большинства металлов составляет 0,11—0,12. С ростом температуры перенапряжение водорода в зависимости от природы металла снижается на 1—4 мВ на один градус. Изменение состава электролита, особенно введение в него поверхностно-активных веществ, оказывает влияние на величину перенапряжения.

Электролитическое выделение водорода состоит из последовательных стадий: 1) транспортировка H_3O^+ или H_2O к катоду; 2) присоединение электронов к H_3O^+ или H_2O , в результате чего образуются атомы водорода, адсорбируемые поверхностью электрода:



- 3) удаление адсорбированных атомов водорода происходит раз-

личными путями, среди которых важную роль играет процесс рекомбинации атомов в молекулу с одновременной десорбцией молекул:



при этом металл является катализатором реакции; 4) переход молекул водорода в газовую фазу.

Перенапряжение при выделении водорода определяется лимитирующей стадией процесса. На большинстве металлов наиболее медленно протекает стадия разряда. Основные положения теории замедленного разряда совпадают с теорией электрохимического перенапряжения. На металлах платиновой группы наиболее медленной стадией является рекомбинация атомов водорода в молекулу. При этом перенапряжение отвечает перенапряжению химической реакции и описывается уравнением:

$$\eta = -\frac{RT}{pzF} \ln \left(1 + \frac{i}{i_0} \right) \quad (14.24)$$

где p — порядок реакции; i_0 — плотность тока обмена реакции $\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2$.

Порядок выполнения работы. Для работы используют указанные преподавателем раствор и 2—3 рабочих электрода из различных металлов. Вспомогательные электроды — аноды в условиях опыта должны быть пассивными. Наиболее удобны платиновые аноды, устойчивые в растворах многих электролитов.

В электрохимическую ячейку наливают раствор, помещают в нее электроды и в течение 15—20 мин через раствор пропускают водород для удаления растворенного в нем кислорода. Водород получают в генераторе СГД-2.

В соответствии с заданием собирают установку для измерения электродных потенциалов с помощью потенциометра (см. рис. 14.7; 14.9) или используют потенциостат. Производят измерения э.д.с. электрохимической цепи рабочий электрод — электрод сравнения в заданном диапазоне плотности тока или потенциала РЭ, не прерывая тока водорода. При каждом значении силы тока измерения повторяют с интервалами 5—7 мин до тех пор, пока э.д.с. цепи РЭ—ЭС не будет постоянной в пределах 2—3 мВ.

После измерения потенциалов поляризованных электродов определяют равновесный потенциал водородного электрода в исследуемом растворе. Для этого в ячейку наливают свежую порцию раствора и в среднюю часть ее помещают платинированный платиновый электрод. Через раствор в течение 15—20 мин пропускают водород и при отсутствии тока в цепи поляризации измеряют э.д.с. цепи водородный электрод — ЭС. Измерения

повторяют несколько раз с интервалами 5—7 мин до постоянного значения э.д.с.

Равновесный потенциал может быть определен и расчетным путем. Для этого необходимо, применив подходящий метод анализа, определить концентрацию ионов H^+ в растворе и рассчитать потенциал по уравнению Нернста для водородного электрода (см. гл. 13). Значение коэффициента активности принять на основании литературных данных (см. Справочник Р., табл. 72).

По экспериментальным данным рассчитывают катодные потенциалы и перенапряжение при различных значениях плотности тока и строят графики в координатах $\lg i - \eta$. Пользуясь сведениями, изложенными в гл. 2, находят из графиков значения постоянных a и b уравнения Тафеля. Кинетические параметры электрохимического перенапряжения реакции выделения водорода на различных металлах — i_0 и α рассчитывают по уравнениям (14.6).

Работа может быть поставлена в других вариантах: изучение зависимости перенапряжения от температуры или pH раствора.

Работа 2. Перенапряжение при катодном выделении и анодной ионизации меди в растворах простых солей

Цель работы. Изучение зависимости катодного и анодного перенапряжения от плотности тока при электроосаждении и анодной ионизации меди в растворах $CuSO_4$; выяснение влияния концентрации электролита и температуры на перенапряжение и предельную плотность тока.

Порядок выполнения работы. Готовят четыре раствора $CuSO_4$ различной концентрации — от 0,05 до 0,5 моль·л⁻¹. Подготавливают рабочий и вспомогательные медные электроды.

Один из рабочих растворов наливают в ячейку, помещают ее в термостат, в котором выдерживают 15—20 мин. Собирают установку с учетом гальваностатического режима в цепи поляризации (см. рис. 14.7 и 14.9) и снимают катодную, а затем анодную поляризационные кривые. При использовании потенциостата поляризационные кривые снимают в гальваностатическом режиме. Диапазон плотности тока и температура задаются преподавателем. Строят поляризационные кривые в координатах перенапряжение — плотность тока и по катодной кривой определяют предельную плотность тока. По уравнениям (14.15) рассчитывают катодное и анодное перенапряжение при различных значениях i и сравнивают с опытными данными. Аналогичные измерения и расчеты производят для растворов других концентраций.

Работа может быть проведена с солями серебра, цинка, кадмия, олова с использованием электродов из соответствующих металлов.

Работа 3. Перенапряжение при электролитическом выделении никеля

Цель работы. Изучение зависимости перенапряжения от плотности тока и температуры при электролитическом осаждении никеля из раствора NiSO_4 .

Порядок выполнения работы. В электрохимическую ячейку наливают 0,5 н. раствор NiSO_4 и помещают ячейку в термостат, где и выдерживают при температуре 20°C в течение 15—20 мин. Подготавливают рабочий и вспомогательные никелевые электроды. Собирают установку с учетом гальваностатического режима в цепи поляризации (см. рис. 14.7 и 14.9) и снимают катодную поляризационную кривую. При использовании потенциостата снимают поляризационные кривые также в гальваностатическом режиме. Диапазон рабочей плотности тока задается преподавателем. Строят поляризационные кривые в координатах перенапряжение — плотность тока. Опыт повторяют при температуре 40 и 60°C .

Работа может быть выполнена с электродами из кобальта или железа и растворами их солей.

Работа 4. Перенапряжение при электролитическом осаждении меди из растворов комплексных солей

Цель работы. Изучение влияния природы лиганда на равновесный электродный потенциал меди и перенапряжение при ее катодном осаждении из растворов комплексных солей.

Порядок выполнения работы. Для проведения опытов готовят растворы:

№ раствора	1	2	3
Раствор	CuSO_4	$\text{CuSO}_4 + \text{ЭДТА}$	$\text{CuSO}_4 + \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$
Концентрация, моль/л	0,2	0,2 0,3	0,2 0,3
№ раствора	4	5	
Раствор	$\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{CuSO}_4 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(25%)
Концентрация, моль/л	0,2 0,3	0,2	100 мл/л

При приготовлении растворов № 2 — № 5 растворяют в отдельных колбах в небольших количествах воды CuSO_4 , ЭДТА, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Затем раствор CuSO_4 вливают маленькими порциями в раствор лиганда, добиваясь перемешиванием растворения выпавшего осадка; после этого водой объем раствора доводят до необходимого значения.

Подготавливают рабочий и вспомогательные медные электроды.

В электрохимическую ячейку наливают один из исследуемых растворов, помещают ячейку в термостат, где выдерживают 15—20 мин при заданной температуре. Собирают установку с учетом

гальваностатического режима в цепи поляризации (см. рис. 14.7 и 14.9) и снимают катодную поляризационную кривую. При использовании потенциостата поляризационную кривую снимают также в гальваностатическом режиме. Диапазон потенциалов устанавливается преподавателем. Аналогичные измерения проводят для всех остальных растворов.

По опытным данным для каждого раствора определяют:
1) значения равновесных потенциалов рабочих электродов;
2) значения потенциалов под током и перенапряжения. Строят поляризационные кривые для каждого раствора на одном графике в координатах потенциал — плотность тока. При оценке результатов работы используют значения констант нестойкости комплексных соединений [4].

Работа может быть выполнена в других вариантах: металлы Ag, Cd, Zn; лиганды NH_4^+ , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, I^- , SO_3^{2-} , Ox^{2-} , Nta^{3-} и др.

Работа 5. Изучение кинетики электрохимических реакций температурно-кинетическим методом

Цель работы. Определение эффективной энергии активации электрохимической реакции и вида перенапряжения.

Порядок выполнения работы. Электролитическую ячейку с раствором, содержащим $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ и $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ по 0,25 моль · л⁻¹, и платиновыми электродами помещают в термостат, в котором при 20 °С выдерживают 15—20 мин. Платиновые электроды предварительно хорошо очищают кипячением в HNO_3 (1 : 4) и промывают водой.

При изучении вида перенапряжения для реакции



рабочим электродом является катод, а для реакции



рабочим электродом является анод. Вместе с ячейкой должен быть термостатирован электрод сравнения. При изучении окислительно-восстановительных систем в качестве ЭС удобно использовать платиновый. В этом случае э.д.с. электрохимической цепи РЭ—ЭС соответствует перенапряжению реакции на рабочем электроде.

Поляризационные кривые снимают в потенциостатическом режиме, используя или потенциостат или лабораторную установку в соответствии с рис. 14.7 и 14.9. Диапазон потенциалов электрода, в котором снимается поляризационная кривая, задается преподавателем.

Опыты повторяют при температуре 30; 40 и 50 °С, заменяя каждый раз раствор в ячейке свежим. Для каждого значения температуры опытные данные заносят в таблицу и на одном

графике вычерчивают поляризационные кривые в координатах $\eta-i$. Поляризационные кривые рассекают пятью-шестью изопотенциальными линиями и получают значения плотности тока при различной температуре и одинаковом значении перенапряжения. Строят график в координатах $1/T - \lg i_{\eta}$ и определяют энергию активации при данном значении перенапряжения, используя сведения, изложенные в гл. 2. В заключение для каждого значения температуры строят график зависимости энергии активации от перенапряжения и оценивают вид перенапряжения при электрохимическом процессе.

Работа может быть поставлена с целью определения вида перенапряжения реакций



а также реакций электролитического осаждения металлов из растворов простых и комплексных солей.

Работа 6. Анодная пассивность никеля

Цель работы. Изучение зависимости анодного потенциала никеля от плотности тока и определение влияния активизирующих добавок и температуры на пассивирование никелевого анода.

Порядок выполнения работы. Для проведения опытов готовят следующие растворы:

№ 1: NiSO_4 —0,5—1, H_3BO_3 —0,5 моль·л⁻¹; № 2: одинаковый по составу с № 1, в который добавлено 0,1—0,2 моль·л⁻¹ NaCl.

В электрохимическую ячейку наливают раствор № 2 и помещают вспомогательные никелевые электроды. Ячейку помещают в термостат и при температуре 20 °С выдерживают 15—20 мин.

Для измерения потенциалов рабочего электрода используют или потенциостат или установку согласно схемам, приведенным на рис. 14.7 и 14.9. Снятие поляризационных кривых должно производиться в потенциостатическом режиме.

Непосредственно перед проведением измерений в ячейку помещают рабочий никелевый электрод, предварительно очищенный наждачной бумагой, протравленный в 10%-ном растворе H_2SO_4 и промытый дистиллированной водой. Его следует очищать каждый раз перед началом нового опыта и при повторении измерений в одних и тех же условиях.

В течение нескольких минут рабочий электрод поляризуют катодно, измеряют его потенциал при отсутствии тока, затем снимают анодную поляризационную кривую, повышая потенциал до начала выделения кислорода. Опыт повторяют с раствором № 1 при 20° и 50 °С.

Для оценки способности электрода переходить из пассивного состояния в активное поляризационную кривую снимают «обратным ходом», т. е. при уменьшении подаваемого на электрод потенциала.

По опытным данным строят поляризационные кривые, определяют потенциалы пассивации и начала выделения кислорода (Φ_n , $\Phi_{пп}$ и Φ_3), токи i_n и $i_{пп}$, потенциал активирования поверхности металла в присутствии хлоридов Φ_4 , а также устанавливают влияние температуры на эти величины.

Работа может быть поставлена с использованием различных металлов, электролитов, активирующих и пассивирующих добавок (например Fe, Co в растворах Na_2SO_4 или NaOH , Pb — в Na_2SO_4 и др.).

Работа 7. Определение коэффициентов диффузии ионов с применением вращающегося дискового электрода

Цель работы. Определение коэффициента диффузии ионов Cd^{2+} по значениям предельной диффузионной плотности тока реакции катодного осаждения кадмия на вращающемся дисковом электроде.

При движении жидкости относительно твердого тела вблизи его поверхности создается слой жидкости, называемый граничным или слоем Прандтля. Внутри этого слоя скорость движения жидкости изменяется от нулевого значения у поверхности твердого тела до некоторого предельного в ее глубине. Диффузионный слой, возникающий в электролите около электрода при прохождении электрического тока, лежит внутри граничного и его толщина составляет приблизительно 0,18_{гр}.

Вращающийся дисковый электрод широко используется при изучении кинетики и механизма электрохимических процессов. Рабочей частью электрода является металлический диск, заключенный в изолирующую оболочку и снабженный токоподводом (рис. 14.13). При вращении электрода вокруг оси, проходящей через центр диска перпендикулярно его плоскости, жидкость, соприкасающаяся с центром диска, отбрасывается центробежной силой к его краям. Вследствие этого около центра диска создается разрежение, и новый поток жидкости направляется к центру диска.

Согласно гидродинамической теории при ламинарном режиме размещения в этих условиях на всех участках диска образуется граничный слой жидкости, а следовательно, и диффузионный слой постоянной толщины. Вследствие этого и плотность тока во всех точках вращающегося диска одинакова.

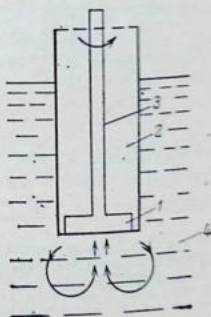


Рис. 14.13. Схема вращающегося дискового электрода:

1 — металлический диск; 2 — изолирующая оболочка; 3 — токоподвод; 4 — раствор (стрелками показано направление потока жидкости).

накова, а реагирующие вещества и продукты реакции равномерно распределены по всей поверхности электрода.

Предельная диффузионная плотность тока для электродного процесса, протекающего в избытке индифферентных солей, переносящих электричество (фон), зависит только от скорости вращения диска:

$$i_{пр,д} = 0,62zFD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2} \quad (14.25)$$

где $i_{пр,д}$ — предельная диффузионная плотность тока, А/см²; z — число электронов, участвующих в реакции; D — коэффициент диффузии разряжающихся ионов, см²/с; ν — кинематическая вязкость раствора, см²/с; c — объемная концентрация разряжающихся ионов, моль/см³; ω — угловая скорость вращения диска, рад/с ($\omega = 2\pi N/60$, где N — число оборотов диска в минуту).

Между $i_{пр,д}$ и $\sqrt{\omega}$ ($\sqrt{N}$) существует прямолинейная зависимость, что дает возможность по угловому коэффициенту прямой определить коэффициент диффузии разряжающегося на катоде иона. Метод вращающегося дискового электрода является одним из наиболее точных методов определения коэффициентов диффузии веществ.

Схема установки для снятия поляризационных кривых с использованием вращающегося дискового электрода приведена на рис. 14.14.

Дисковый электрод 1 закрепляется в специальном штативе 2 и приводится во вращение электромотором 3 через передаточное устройство 4, позволяющее изменять скорость вращения электрода. Скорость вращения электрода измеряется с помощью тахометра 5. В качестве электролитической ячейки 6 при работе с вращающимся дисковым электродом удобно использовать ячей-

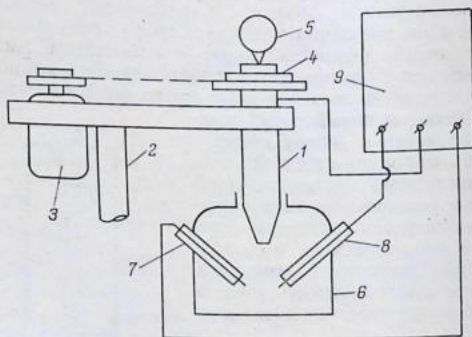


Рис. 14.14. Схема установки для снятия поляризационных кривых с использованием вращающегося дискового электрода:

1 — вращающийся дисковый электрод; 2 — штатив; 3 — электромотор; 4 — передаточное устройство; 5 — тахометр; 6 — электролитическая ячейка; 7 — вспомогательный платиновый электрод; 8 — электрод сравнения; 9 — потенциостат.

ку ЯСЭ-2, которая снабжена вспомогательным платиновым электродом 7 и электродом сравнения 8.

Порядок выполнения работы. Готовят два рабочих раствора: № 1 — 0,01 н. $\text{CdSO}_4 + 1$ н. KCl ; № 2 — 1 н. KCl (фон).

Перед проведением измерений необходимо:

1. Проверить вращение электрода и измерить скорость вращения на разных передачах.
2. Амальгамировать электрод. Поверхность диска при вращении шлифуют тонкой наждачной бумагой, промывают дистиллированной водой, погружают на 1—2 мин в 5% H_2SO_4 и вновь промывают. Очищенный электрод погружают на 5 мин в раствор $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, промывают дистиллированной водой и опускают на 2—3 мин в стакан с металлической ртутью. После амальгирования поверхность диска должна быть блестящей.
3. Подготовить к работе потенциостат для снятия поляризационных кривых в гальваностатическом или гальванодинамическом режиме при развертке тока во времени по линейному закону со скоростью $2 \cdot 10^{-2} \div 4 \cdot 10^{-2}$ мА/с. Для записи поляризационных кривых используют автоматический электронный самопишущий потенциометр КСП-4. Скорость движения диаграммы 7200 мм/ч. Собирают установку согласно рис. 14.14, заполняют ячейку раствором № 1, пропускают через раствор в течение 30 мин инертный газ и снимают поляризационную кривую при заданной скорости вращения электрода. Опыты повторяют при 3—4 значениях скорости вращения диска в диапазоне 300—2000 об/мин.

Раствор в ячейке заменяют раствором № 2 и при скорости вращения электрода 1000 об/мин снимают поляризационную кривую. Перед каждым опытом необходимо амальгамировать электрод.

По экспериментальным данным на одном графике вычерчивают поляризационные кривые, полученные во всех опытах, в координатах потенциал — сила тока. С учетом $I_{\text{пр}}$ для раствора-фона по графику определяют $I_{\text{пр,д}}$ процесса осаждения кадмия при различных скоростях вращения электрода. Определяют площадь поверхности электрода и значение $i_{\text{пр,д}}$ при различной скорости его вращения. Строят график в координатах $\sqrt{N} - i_{\text{пр,д}}$ и по уравнению (14.25) рассчитывают значение коэффициента диффузии ионов Cd^{2+} для каждого опыта и среднее по всем опытам. Опытные и расчетные данные заносят в таблицу.

№ опыта	Скорость вращения диска, об/мин	Предельная сила тока, А	Предельная плотность тока, А/см ²	Коэффициент диффузии, см ² /с
				$D_{\text{ср}} = \dots$

Варианты постановки работы: 1) CdSO_4 (ZnSO_4), 0,005—0,02 н., на фоне KCl , 0,5—1,0 н.; 2) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 0,01—0,02 н., на фоне KNO_3 , 0,5—1,0 н.

Работа 8. Поляризационные явления в химических источниках электрического тока (ХИТ)

Цель работы. Изучение зависимости потенциалов электродов гальванического элемента от силы тока и определение влияния концентрации депполяризатора на его э.д.с.

При использовании электрохимической системы в качестве источника тока (гальванический элемент, аккумулятор) электродная поляризация приводит к снижению напряжения на его клеммах. Предположим, что при разомкнутой внешней цепи (в равновесном состоянии) электродам системы отвечают реакции:



Э.д.с. системы равна разности равновесных электродных потенциалов. При замыкании внешней цепи (при отборе тока) электродные реакции протекают в определенном направлении. Если равновесный потенциал реакции 1 более положителен, чем потенциал реакции 2, то под током реакция 1 идет в катодном направлении (реакция восстановления):



В соответствии с принятой в электрохимии терминологией электрод 1, которому в ХИТ соответствует более положительный потенциал, называется катодом. С ростом силы тока за счет поляризации потенциал катода становится более отрицательным по сравнению с равновесным значением. На электроде 2 — аноде идет реакция окисления:



то приводит к смещению потенциала в сторону более положительных значений с ростом силы тока (рис. 14.15, I). Таким образом, по мере роста силы тока разность электродных потен-

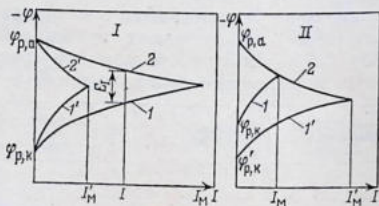


Рис. 14.15. Поляризационные диаграммы гальванических элементов:

I — с низкой (1, 2) и высокой (1', 2') поляризуемостью электродов; 1, 1' — поляризационные кривые для процесса на положительном электроде; 2, 2' — то же для отрицательного электрода; II — влияние депполяризатора на максимальный ток для электродных процессов: 1 — $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$; 1' — $\text{RO} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{R} + \text{H}_2\text{O}$; 2 — $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{2+} + 2e^-$.

из E_1 уменьшается по сравнению с величиной $E, E_1 = E_2$

$$E_1 = \varphi_k - \varphi_a = (\varphi_{R,k} - \varphi_{R,a}) - (\eta_k + \eta_a) = E - (\eta_k + \eta_a) \quad (14.26)$$

где φ_k, φ_a — потенциалы поляризованных электродов; $\varphi_{R,k}, \varphi_{R,a}$ — равновесные электродные потенциалы; η_k, η_a — перенапряжения катодной и анодной

При некотором значении тока I_m потенциалы обоих электродов одинаковы, система полностью поляризована и от нее нельзя получить тока большего, чем I_m (см. рис. 14.15). По величине I_m можно судить о поляризационных явлениях в ХИТ. Из уравнения (14.26) видно, что разность электродных потенциалов при отборе тока определяется величинами перенапряжений при электродных процессах, которые в свою очередь зависят от природы этих процессов и условий их протекания. Чем больше поляризуемость электродов, тем при более низком токе I_m наступает полная поляризация источника тока (ср. кривые 1, 2 и 1', 2' рис. 4.15, 1).

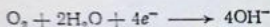
Существенную роль в поляризации ХИТ играют электродные процессы, сопровождающиеся высоким электрохимическим перенапряжением, например, выделение водорода. В этом случае равенство электродных потенциалов наступает при небольшом токе I_m (см. рис. 14.15, II, кривые 1 и 2). Если в системе присутствует вещество RO, способное восстанавливаться при потенциале более положительном, чем потенциал выделения водорода, то это приводит к изменению природы электродного процесса: катодная реакция выделения водорода заменяется другой



что способствует деполяризации гальванического элемента (ср. кривые 1, 2 и 1', 2' (рис. 14.15, II)). Вещества RO называются деполяризаторами, в качестве которых можно применить различные окислители: кислород воздуха, пероксид водорода, хроматы и др. Например, при воздушной деполяризации на катоде идут реакции: в кислой среде



в щелочной



Стандартные потенциалы этих реакций равны соответственно 1,23 и 0,4 В, в то время как $\varphi_{H^+, H_2}^0 = 0$, а $\varphi_{OH^-, H_2}^0 = -0,83 В$. Деполяризующее действие H_2O_2 и $Na_2Cr_2O_7$ связано с протеканием реакций



Порядок выполнения работы. Исследование поляризационных явлений в ХИТ производят или при поляризации электродом

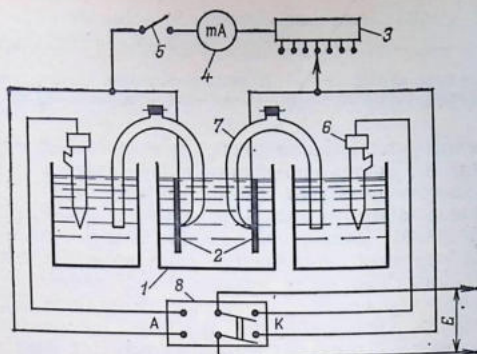


Рис. 14.16. Схема установки для изучения поляризации гальванического элемента:

1 — электрохимическая ячейка; 2 — рабочие электроды; 3 — магазин сопротивлений; 4 — миллиамперметр; 5 — выключатель; 6 — электроды сравнения; 7 — электролитические ключи; 8 — двухполюсный переключатель.

внешним током, или при отборе тока от электрохимической системы. В последнем случае собирают установку по схеме, представленной на рис. 14.16. При этом удобно использовать ячейку Н-образной формы (рис. 14.17), в одну часть которой наливают 10%-ный раствор $ZnCl_2$ и помещают цинковый электрод (анод), а в другую — 10%-ный раствор $NaCl$ и медный электрод (катод). Электроды предварительно очищают наждачной бумагой, покрывают их тыльную поверхность лаком, травят в 5%-ном растворе H_2SO_4 и промывают водой. Для измерения э.д.с. рабочий электрод — электрод сравнения (ЭС) используют либо потенциометр, либо высокоомный катодный вольтметр. При использовании потенциометра, позволяющего одновременно измерять E_1 и E_2 (например, Р-363), переключатель 8 из установки следует исключить.

Измеряют потенциалы обоих рабочих электродов, т. е. E_1 и E_2 в отсутствии тока в ячейке. Если в схеме используют переключатель 8,

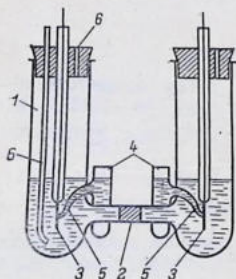


Рис. 14.17. Электрохимическая ячейка для изучения поляризации гальванического элемента:

1 — стеклянный сосуд; 2 — пористая диафрагма; 3 — рабочие электроды; 4 — промежуточные сосуды; 5 — электролитические ключи с капиллярным концом; 6 — трубки для ввода и выхода газов.

то его ставят сначала в положение «А» и измеряют э.д.с. цепи анод — ЭС. Поставив переключатель 8 в положение «К», измеряют э.д.с. цепи катод — ЭС.

Устанавливают на магазине сопротивлений 3 10 000 Ом, замыкают выключатель 5, отмечают силу тока и вновь измеряют э.д.с. цепей анод — ЭС и катод — ЭС. Измерения повторяют, уменьшая сопротивление магазина до 5—10 Ом (8—10 значений).

В катодное пространство добавляют 1 мл 3%-ной H_2O_2 и измеряют э.д.с. цепи катод — ЭС при отсутствии тока и при вышеуказанных значениях сопротивлений в цепи нагрузки гальванического элемента. Измерения повторяют, добавив в катодное пространство 3 и 5 мл H_2O_2 .

Опытные и расчетные данные заносят в таблицу.

Сопротивле- ние нагруз- ки, Ом	Сила то- ка, А	Анод		Катод	
		э. д. с., В	потенциал, В	э. д. с., В	потенциал, В

Строят график в координатах сила тока — потенциал (см. рис. 14.15), определяют разность потенциалов при различных значениях тока, значения I_m и делают выводы.

Работа может быть поставлена с использованием других металлов в качестве электродов и кислорода (подача воздуха в раствор с помощью газгольдера или воздуходувки), $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , KIO_3 и др. в качестве деполяризаторов.

1. Основные физические постоянные

Постоянная	Обозначение	Значение	Погрешность последних знаков	Единицы измерения	
				СИ	СГС
Скорость света в вакууме	c	2,99792458	1	$\times 10^8$ м/с	$\times 10^{10}$ см/с
Диэлектрическая проницаемость вакуума (электрическая постоянная)	ϵ_0	8,85418782	7	10^{-12} Ф/м	$\epsilon = 1$
Элементарный заряд	e	1,6021892	46	10^{-19} Кл	10^{-20} см $^{1/2}$ ·г $^{1/2}$ ·с $^{1/2}$
Масса покоя электрона	m_e	4,80298	20	—	10^{-28} г
> протона	m_p	9,109534	47	10^{-31} кг	10^{-24} г
> нейтрона	m_n	1,6726485	86	10^{-27} кг	10^{-24} г
Постоянная Фарадея	F	1,6749543	86	10^{-27} кг	10^{-24} г
> Больцмана	k	9,648456	27	10^4 Кл/моль	10^3 см $^{1/2}$ ·г $^{1/2}$ ·с $^{1/2}$
> Планка	h	1,380662	44	10^{-23} Дж/К	10^{-16} эрг/К
> Ридберга	R_∞	6,626176	36	10^{-34} Дж·с	10^{-27} эрг·с
> газовая	R	1,054589	36	10^{-34} Дж·с	10^{-27} эрг·с
Радиус Бора (первый)	a_0	1,097373177	83	10^{-10} м	10^5 см
Магнетон Бора	μ_B	8,31441	26	Дж/(К·моль)	10^7 эрг/(град·моль)
Магнитный момент электрона	μ_e	5,2917706	44	10^{-11} м	10^{-9} см
> протона	μ_p	9,274078	36	10^{-24} Дж/Т	10^{-21} эрг/Гс
Число Авогадро	N_A	9,284832	36	10^{-24} Дж/Т	10^{-21} эрг/Гс
		1,410617	55	10^{-26} Дж/Т	10^{-23} эрг/Гс
		6,022045	31	10^3 моль $^{-1}$	10^{23} моль $^{-1}$

• В единицах СГСМ.

•• В единицах СГСЭ.

••• 1 моль однозарядных частиц.

2. Атомная единица массы и переход от массы к энергии

Атомная масса изотопа ^{12}C равна 12 (точно).

Атомная единица массы (а. е. м.) равна $1/12$ атомной массы ^{12}C , т. е. $1,66057 \cdot 10^{-27}$ кг.

Коэффициенты перехода от массы к энергии:

1 а. е. м. соответствует $1,49244 \cdot 10^{-10}$ Дж ($=931,502$ МэВ)

1 кг соответствует $8,98755 \cdot 10^{10}$ Дж ($=5,60954 \cdot 10^{29}$ МэВ)

3. Соотношения между единицами измерения и значения часто встречающихся величин

1 эрг $= 10^{-7}$ Дж

1 мм рт. ст. $= 133,3$ Па

1 атм $= 1,01325 \cdot 10^5$ Па (Н/м²)

1 Д $= 3,33564 \cdot 10^{-30}$ Кл·м

1 м⁻¹ соответствует 0,11972 кДж/моль

1 эВ соответствует 96,485 кДж/моль

Газовая постоянная $R = 8,31441$ Дж/(К·моль) $= 1,98717$ кал/(К·моль) $= 8,2057 \cdot 10^{-2}$ л·атм/(К·моль)

$2,303R = 19,148$ Дж/(К·моль)

$hc/k = 1,43878 \cdot 10^{-2}$ м·К

$k/h = 2,083 \cdot 10^{10}$ с⁻¹·К⁻¹ (на 1 молекулу)

$\lg(k/h) = 10,3187$

Величина	T, K			
	273	298	323	373
RT, кДж/моль	2269,7	2477,6	2685,4	3101,1
$(kT/h) \cdot 10^{-12}$, с ⁻¹	5,687	6,207	6,728	7,770
$\lg(kT/h)$	12,755	12,793	12,828	12,887

4. Значения групповых моментов (в D) для расчета дипольных моментов молекул по векторной схеме (бензол, 25 °С)

Группа (X)	$\mu_{\text{C}_6\text{H}_5-\text{X}}$	θ°	$\mu_{\text{CH}_3-\text{X}}$	θ°
CN	-4,05	0	-3,47	0
NO ₂	-4,01	0	-3,10	0
CHO	-2,96	146	-2,49	125
COCH ₃	-2,96	132	-2,75	120
COOCH ₃	-1,83	110	-1,75	110
COOH	-1,70	106	-1,63	106
Cl	-1,59	0	-1,87	0
Br	-1,57	0	-1,82	0
I	-1,40	0	-1,65	0
CH ₃	0,37	0	0	0
OCH ₃	1,28	72	1,28	124
NH ₂	1,53	48,5	1,46	91
N(CH ₃) ₂	1,58	30	0,86	71

5. Атомные рефракции

Атом, группа	$R_D \cdot 10^6$, м ³ /моль	Атом, группа	$R_D \cdot 10^6$, м ³ /моль
Азот		Иод	13,900
в алифатических ами- нах		Кислород	
первичных	2,322	в гидроксиде	1,525
вторичных	2,502	в карбониле	2,211
третичных	2,840	в эфире	1,643
в ароматических ами- нах		в перекисях**	2,19
первичных	3,213	Металлы	
в аммиаке	2,48	в алкильных произ- водных	
в имидах—третичных и	3,776*	олово	13,84
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \\ \text{N}=\text{C} \end{array}$		ртуть	12,84
		свинец	18,33
в нитрилах (N≡C)	3,118*	Мышьяк	
в уретанах (NCOOR)	2,32	в триалкиларсинах	11,55
в нитрогруппах алифа- тических соединений		Сера	
первичных нитроал- канах	6,718	в тиоспиртах	7,81
вторичных нитроал- канах	6,618	в группе SO ₃ сульфид- тов	11,13
в нитрогруппах арома- тических соединений	7,30	в группе SO ₄ сульфа- тов	11,18
Бром	8,865	в группе SO ₃ Cl хлор- сульфонатов	16,37
Водород	1,100	Фосфор	
		в диалкиларилфосфа- тах	9,8—10,4
		в триалкилфосфатах	9,14
		Хлор	5,967

* С включением инкрементов двойной или тройной связи.

** Только для одного атома кислорода пероксида; второму приписывают значение R_D гидроксильного кислорода в гидропероксидах или эфирного в диалкилпероксидах.

Инкременты связей и циклов

Связь	$R_D \cdot 10^6$, м ³ /моль	Циклы	$R_D \cdot 10^6$, м ³ /моль	Циклы	$R_D \cdot 10^6$, м ³ /моль
Двойная	1,733	Трехчленный	0,71	C ₈ —C ₁₅	—0,55
Тройная	2,398	Четырехчленный	0,48		

6. Плотность воды в интервале 17÷65 °C

t , °C	$\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	t , °C	$\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	t , °C	$\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³
17	0,99880	24	0,99732	35	0,99406
18	0,99862	25	0,99707	40	0,99224
19	0,99843	26	0,99681	45	0,99025
20	0,99823	27	0,99654	50	0,98807
21	0,99802	28	0,99626	55	0,98573
22	0,99780	29	0,99597	60	0,98324
23	0,99756	30	0,99567	65	0,98059

7. Значения функции $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot 10^4$ для $n=1,300-1,600$

n	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Примечание
1,30	1870	1876	1881	1887	1893	1898	1904	1910	1916	1921	6
31	1927	1933	1938	1944	1950	1955	1961	1967	1972	1978	1 0,0
32	1984	1989	1995	2001	2006	2012	2018	2023	2029	2034	2 1,0
33	2040	2046	2051	2057	2063	2068	2074	2079	2085	2090	3 1,8
34	2096	2102	2107	2113	2118	2124	2130	2135	2141	2146	4 2,4
35	2152	2157	2163	2168	2174	2179	2185	2190	2196	2202	5 3,0
36	2207	2212	2218	2224	2229	2234	2240	2245	2251	2256	6 3,6
37	2262	2267	2273	2278	2284	2289	2295	2300	2306	2311	7 4,2
38	2316	2322	2327	2333	2338	2344	2349	2354	2360	2365	8 4,8
39	2370	2376	2381	2387	2392	2397	2403	2408	2414	2419	9 5,4
40	2424	2430	2435	2440	2446	2451	2456	2462	2467	2472	5
41	2478	2483	2488	2494	2499	2504	2510	2515	2520	2525	1 0,5
42	2531	2536	2541	2546	2552	2557	2562	2568	2573	2578	2 1,0
43	2583	2588	2594	2599	2604	2609	2615	2620	2625	2630	3 1,5
44	2636	2641	2646	2651	2656	2662	2667	2672	2677	2682	4 2,0
45	2687	2693	2698	2703	2708	2713	2718	2724	2729	2734	5 2,5
46	2739	2744	2749	2754	2759	2764	2770	2775	2780	2785	6 3,0
47	2790	2795	2800	2805	2810	2815	2820	2826	2831	2836	7 3,5
48	2841	2846	2851	2856	2861	2866	2871	2876	2881	2886	8 4,0
49	2891	2896	2901	2906	2911	2916	2921	2926	2931	2936	9 4,5
50	2941	2946	2951	2956	2961	2966	2971	2976	2981	2986	4
51	2991	2996	3001	3006	3011	3016	3020	3025	3030	3035	1 0,4
52	3040	3045	3050	3055	3060	3065	3070	3074	3079	3084	2 0,8
53	3089	3094	3099	3104	3108	3113	3118	3123	3128	3133	3 1,2
54	3138	3142	3147	3152	3157	3162	3166	3171	3176	3181	4 1,6
55	3186	3190	3195	3200	3205	3210	3214	3219	3224	3229	5 2,0
56	3234	3238	3243	3248	3252	3257	3262	3267	3272	3276	6 2,4
57	3281	3286	3290	3295	3300	3304	3309	3314	3319	3323	7 2,8
58	3328	3333	3337	3343	3347	3351	3356	3361	3365	3370	8 3,2
59	3375	3379	3384	3389	3393	3398	3403	3407	3412	3416	9 3,6
60	3421	3426	3430	3435	3440	3444	3449	3453	3458	3462	
61	3467	3472	3476	3481	3485	3490	3494	3499	3504	3508	
62	3513	3517	3522	3526	3531	3535	3540	3544	3549	3553	
63	3558	3562	3567	3572	3576	3580	3584	3589	3594	3598	
64	3603	3607	3612	3616	3621	3625	3630	3634	3638	3643	
65	3647	3652	3656	3661	3665	3670	3674	3678	3683	3687	
66	3692	3696	3700	3705	3709	3714	3718	3722	3727	3731	
67	3736	3740	3744	3749	3753	3757	3762	3766	3770	3775	
68	3779	3783	3788	3792	3796	3801	3805	3809	3814	3818	
69	3822	3826	3831	3835	3839	3844	3848	3852	3856	3861	

8. Интегр., теплота растворения солей в воде при 25 °C

При $m=0,00$ даны значения ΔH_m , экстраполированные к бесконечному разбавлению

m, моли соли на 1 кг H ₂ O	ΔH_m , кДж/моль									
	NaCl	NaBr	KCl	KBr	KI	KNO ₃	NH ₄ Cl	NH ₄ NO ₃	K ₂ SO ₄	CaSO ₄
0,00	3,89	-0,63	17,23	20,04	20,50	34,93	14,73	25,77	23,71	-73,14
0,01	4,06	-0,50	17,39	20,17	20,67	35,03	14,85	25,77	24,48	-69,87
0,02	4,10	-0,42	17,44	20,25	20,71	35,02	14,94	25,79	24,58	-69,33
0,05	4,18	-0,31	17,51	20,29	20,73	34,94	15,02	25,82	24,75	-68,70
0,1	4,25	-0,29	17,55	20,33	20,71	34,77	15,10	25,75	24,78	-68,07
0,2	4,27	-0,27	17,57	20,29	20,67	—	15,19	25,56	24,58	-67,57
0,3	4,25	-0,29	17,55	20,25	20,59	—	15,23	25,38	24,27	-67,32
0,4	4,16	-0,40	17,50	20,15	20,42	—	15,27	25,21	23,95	-67,15
0,5	4,10	-0,44	17,43	20,04	20,29	—	15,27	25,06	23,58	-67,03
1,0	3,79	-0,86	17,28	19,54	19,73	—	15,31	24,31	—	-66,65
2,0	3,18	-1,65	16,72	18,68	18,62	—	15,27	23,05	—	—
3,0	2,66	-2,28	16,17	17,99	17,66	—	15,23	21,97	—	—
4,0	2,26	-2,78	15,75	17,36	16,82	—	15,19	21,17	—	—
5,0	1,99	-3,20	—	16,82	16,09	—	15,15	20,46	—	—
6,0	1,88	-3,47	—	—	15,47	—	15,10	19,92	—	—
7,0	—	-3,66	—	—	14,92	—	15,02	19,41	—	—
8,0	—	-3,70	—	—	14,46	—	—	18,95	—	—
9,0	—	-3,62	—	—	—	—	—	18,54	—	—
10,0	—	—	—	—	—	—	—	18,16	—	—
Насыщ. раствор	1,95	-3,61	15,45	16,49	14,07	—	15,02	—	22,78	—
m _{насыщ}	6,15	9,15	4,82	5,70	8,98	—	7,35	—	0,69	—

9. Давление насыщенного пара воды

t, °C	p, мм рт. ст.	p, кПа	t, °C	p, мм рт. ст.	p, кПа
15	12,79	1,70319	21	18,65	2,48646
16	13,63	1,81718	22	19,83	2,64576
17	14,53	1,93717	23	21,07	2,80992
18	15,48	2,06382	24	22,36	2,98776
19	16,48	2,19715	25	23,76	3,16774
20	17,53	2,33713	26	25,21	3,36105

10. Предельная эквивалентная электрическая проводимость λ_0 (в См·см²/моль экв) при 25°C и температурный коэффициент электропроводности

$$\alpha = \frac{1}{\lambda_{25}} \left(\frac{d\lambda}{dt} \right) \lambda_0 = \lambda_{+ (0)} + \lambda_{- (0)}$$

Катионы	λ_{25}	α	Анионы	λ_{25}	α
H ⁺	349,8	0,014	OH ⁻	197,0	0,018
Ag ⁺	61,9	0,018	Br ⁻	78,14	0,019
K ⁺	73,5	0,017	Cl ⁻	76,35	0,019
Na ⁺	50,1	0,019	I ⁻	76,86	0,019
NH ₄ ⁺	73,7	0,018	NO ₃ ⁻	71,4	0,019
1/2 Ba ²⁺	63,6	0,019	HCO ₃ ⁻	44,8	0,019
1/2 Ca ²⁺	59,5	0,018	1/2 CO ₃ ²⁻	60,3	0,019
1/2 Cu ²⁺	55,0	0,024	1/2 SO ₄ ²⁻	80,0	0,020
1/2 Zn ²⁺	54,0	0,018	1/2 CrO ₄ ²⁻	83,0	0,021
			HCOO ⁻	54,6	~0,020
			CH ₃ COO ⁻	40,9	0,021
			C ₂ H ₅ COO ⁻	35,8	~0,020
			C ₆ H ₅ COO ⁻	32,8	~0,020

11. Константы диссоциации слабых кислот в водных растворах при 25 °C

Звездочкой отмечены выраженные через активности термодинамические константы диссоциации. Остальные константы выражены через концентрации.

Кислота	K	lg K
Бензойная C ₇ H ₆ O ₂	6,3 · 10 ⁻⁴	3,201
Масляная C ₄ H ₈ O ₂	1,51 · 10 ⁻⁴	3,820
Муравьиная CH ₂ O ₂	1,772 · 10 ⁻⁴	3,750
Уксусная C ₂ H ₄ O ₂	1,754 · 10 ⁻⁴	3,755
Щавелевая C ₂ H ₂ O ₄	a) 9,5 · 10 ⁻² b) 5,18 · 10 ⁻²	1,187 3,290
Янтарная C ₄ H ₄ O ₄	a) 9,21 · 10 ⁻⁵ b) 2,31 · 10 ⁻⁵	4,037 4,636

12. Стандартные электродные потенциалы $E^\circ_{эл}$
в водных растворах при 25 °C

Электрод	Реакция	E° , В
<i>Электроды, обратимые относительно катиона</i>		
Zn ²⁺ , Zn	$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$	-0,763
Cd ²⁺ , Cd	$Cd^{2+} + 2e \rightarrow Cd$	-0,403
Ni ²⁺ , Ni	$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$	-0,24
Pb ²⁺ , Pb	$Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb$	-0,126
H ⁺ , H ₂ (г.)	$H^+ + e \rightarrow \frac{1}{2}H_2$ (г.)	0,0
Cu ²⁺ , Cu	$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$	0,337
Ag ⁺ , Ag	$Ag^+ + e \rightarrow Ag$	0,799
<i>Электроды, обратимые относительно аниона</i>		
Cl ₂ (г.), Cl ⁻	$\frac{1}{2}Cl_2$ (г.) + e $\rightarrow$ Cl ⁻	1,360
<i>Электроды второго рода</i>		
AgCl, Cl ⁻ , Ag	$AgCl + e \rightarrow Ag + Cl^-$	0,222
Hg ₂ Cl ₂ , Cl ⁻ , Hg	$Hg_2Cl_2 + 2e \rightarrow 2Hg + 2Cl^-$	0,268
<i>Окислительно-восстановительные электроды</i>		
H ⁺ , C ₆ H ₄ O ₂ , C ₆ H ₄ (OH) ₂ (Pt)	$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow C_6H_4(OH)_2$	0,699
Fe ³⁺ , Fe ²⁺ (Pt)	$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$	0,771

13. Средние ионные коэффициенты активности $\gamma_{\pm}$ электролитов
в водных растворах при 25 °C

электролит	Концентрация m , моль/1000 г H ₂ O						
	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0
AgNO ₃	0,90	0,86	0,79	0,73	0,66	0,54	0,43
CdBr ₂				0,19	0,13	0,08	0,05
CdI ₂	0,38	0,28	0,17	0,11	0,07	0,04	0,02
CdSO ₄	0,40	0,31	0,21	0,15	0,10	0,06	0,04
CuSO ₄	0,44	0,32	0,22	0,15	0,10	0,06	0,04
HCl	0,90	0,88	0,83	0,80	0,77	0,76	0,81
H ₂ SO ₄	0,544	0,453	0,340	0,265	0,209	0,156	0,132
KCl	0,90	0,87	0,82	0,77	0,72	0,65	0,60
K ₃ Fe(CN) ₆				0,27	0,21	0,16	0,13
K ₄ Fe(CN) ₆				0,14	0,10	0,06	
NH ₄ Cl	0,90	0,86	0,81	0,77	0,72	0,65	0,60
NaOH	0,91	0,87	0,82	0,77	0,73	0,69	0,68
Pb(NO ₃) ₂	0,69	0,60	0,46	0,37	0,27	0,17	0,11
ZnSO ₄	0,39	0,30	0,20	0,15	0,10	0,06	0,04
CH ₃ COOH				0,99	0,98	0,95	0,90
CH ₃ COONa				0,79	0,76	0,74	0,76

ЛИТЕРАТУРА

- Спиридонов В. П., Лопаткин А. А. Математические обработки физико-химических данных. М., Изд-во МГУ, 1970. 222 с.
- Зайдель А. Н. Элементарные оценки ошибок измерений. Л., Наука, 1969. 97 с.
- Доерфель К. Статистика в аналитической химии. М., Мир, 1959. 264 с.
- Львовский Е. Н. Статистические методы построения эмпирических формул. М., Высшая школа, 1982. 224 с.
- Джонсон К. Численные методы в химии. Пер. с англ./Под ред. А. М. Ессеева. М., Мир, 1983. 503 с.
- Киреев В. А. Курс физической химии. М., Химия, 1975. 775 с.
- Ноффе Б. В. Рефрактометрические методы химии. 3-е изд. Л., Химия, 1983. 350 с.
- Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия. М., Металлургия, издат, 1968. 520 с.
- Даниельс Ф., Альберти Р. Физическая химия. М., Высшая школа, 1967. 784 с.
- Физическая химия/Под ред. К. С. Краснова. М., Высшая школа, 1982. 687 с.
- Волькенштейн М. В. Строение и физические свойства молекул. М., Изд-во АН СССР, 1955. 638 с. См. гл. 9, 10, 13.
- Юнг Т. Е. Инструментальные методы анализа. М., Госхимиздат, 1960. 509 с. См. гл. 7.
- Шимановский А. А. Прикладная физическая оптика. М., Физматгиз, 1961. 822 с.
- Винницкий К. Б. В «Б»: «Спектроскопические методы в химии координационных соединений». М.—Л., «Химия», 1964. 268 с.
- Спрингерт А. Т., Селменко Д. Л. Физическая химия/Под ред. А. Т. Спрингерта. М., Высшая школа, 1973.
- Риббинс Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М., Издательство, 1963.
- Ларней Е., Стивен Б. Физическая химия растворов электролитов. М., Издательство, 1952.
- Курс физической химии/Под ред. Я. И. Герасимова. М.—Л., Химия, 1964. Т. I.
- Древинг В. П., Калашникова Я. А. Правило фаз. М., Изд-во МГУ, 1964.
- Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М., Высшая школа, 1974. 400 с.
- Еремин Е. Н. Основы химической кинетики. М., Высшая школа, 1976. 375 с.
- Антропова Л. И. Теоретическая электрохимия. 3-е изд. М., Высшая школа, 1975. 543 с.
- Чизмаджиев Ю. А., Маркин В. С., Тарасевич М. Р., Чирков Ю. Г. Макрокинетика процессов в пористых средах. М., Наука, 1971. 400 с.
- Справочник химика. Т. III. 2-е изд. М.—Л., Химия, 1964. 1005 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Адсорбция 217—221
 Азеотропные смеси 160
 Активации энергия 221 сл.
 Активность
 коэффициент 146—148, 153, 301 сл.
 растворителя 145, 151
 электролита 153
Амичи призма 41 сл.
 Аналитические методы 22—30
 Антистоксова линия 61
Аррениуса уравнение 221
 Ахроматизация 41
- Беера* закон 67
Бекмана термометр 117
Бренстеда — *Бьеррума* уравнение 191
Бугера — *Беера* закон 66 сл., 104 сл.
- Валентные колебания 59
Вант — *Гоффа* метод 187
 Вариантности системы 156
Вессона нормальный элемент 276 сл.
 Водородный показатель, определение 292—301
 Волновое число 57
 Восстановление, кинетика 206—213, 223
 Выборка 17
 Вырожденные колебания 59
- Газы
 равновесие реакций 133—137
 спектры электрохимические 63—66, 85—91
 Гальванический элемент 262—265
Гесса закон 115
 Гетерогенные системы 154
Гиббса
 правило фаз 156
 энергия приведенная 131, 142, 264
Гиббса — *Дюгема* уравнение 145 сл.
 Гидратообразования теплота, определение 120 сл.
 Гидрирования реакции, определение теплового эффекта 122—125
- Гидролиз, скорость 203—206
 Гомогенные системы 154
 Графики, построение 22—24
 Графические методы 22—30
Гуггенгейма метод 205
- Дегидрирование, равновесие 137—142
Дебая уравнение 33, 36, 38
 Действующих масс закон 156
 Дефект прибора 12 сл.
 Деформационные колебания 59
 Диаграммы
 плавкости 171, 173, 175, 177
 растворимости 167
 состояния 159—161
 Дипольный момент 30—32, 48—53
 определение 51—56
 расчет 36—38
 Дисперсия (степень разбросанности) 17
 Дисперсия линейная спектрографов 73
 Диссоциация, энергия 58
 Диффузия
 внешняя 215
 внутренняя 216
 коэффициент, определение 333—335
 Доверительная вероятность 17
 Доверительный интервал 17
Допплера эффект 66
- Жидкости, спектры поглощения 66—72, 91—113
- Идеальные растворы 158 сл.
 Изоморфные смеси 176—181
 Индикатор, определение константы диссоциации 112 сл.
 Иодирование, скорость 198 сл.
 Ионы
 подвижность 236
 числа переноса 252—262
- Калориметры 115—119, 123, 126
 Квазистационарных концентраций метод 187—189
 Квантовые числа 71

Кинетика
химических реакций 182—235
электродных процессов 309—339
Кинетические кривые 209
Кипения температура, определение 163
Кирквуда уравнение 204
Кистяковского кулонометр 258
Клапейрона — Клаузиуса уравнение 143
Клаузиуса — Мосотти уравнение 33
Комбинационное рассеяние, спектры 60—62, 72—85
Компоненты 155
Корреляции коэффициент 29
Кристаллизации температура 180
Кулонометр (ы)
газовые 257
медные 256 сл.
серебряный 257
титрационные 257 сл.
Кюветы 95
Ликвидуса линия 170
«Ложный нуль» 19
Лэнгмюра уравнение 219 сл.
Максвелла теория 33
Межмолекулярные взаимодействия, изучение 105—108
Металлы
осаждение электролитическое 315 сл.
пассивность 316
растворение анодное 316—318
Молекулы 30
неполярные 31
оптические и электрические свойства 30—56
полярные 31
спектры 56—113
Монохроматор универсальный 88
Неидеальные растворы 159
Нейтрализации теплота, определение 121 сл.
Нефелометр 101 сл.
Никель
анодная пассивность 332 сл.
Реня 224
Нормальные колебания 59
Обертоны 58
Омыление, скорость 196—198
Онзагера уравнение 38
Орса аппарат 136
Освальда метод изолирования 185
Освальда — Нойеса метод 186

Осциллятор ~~газовый~~ 140
Отражение ~~полное~~ 140
Охлаждения ~~критическое~~ 140
Пары ~~насыщенные~~ 140—154
давление 140—154
жидкостей ~~дегидратационных~~ 140
Перенапряжение 327—331
диффузионное 312—314
электрохимическое 310 сл.
— выделения водорода 327—329
Перитетическая (переходная) ка 173
Пикиметр капиллярный 44
Плавление
инконгруэнтное 173
конгруэнтное 172
Плотность
жидкостей, определение 38, 44 сл.
оптическая 67
Поглощение
коэффициент 67 сл.
полоса 69
Погрешность
абсолютная 14, 18
измерение 10—22
классификация 10 сл.
относительная 10
приборная 13
происхождение 10 сл.
систематическая 10, 12—16, 23
случайная 11, 16—22, 28
Поле
лиганда, теория 71
магнитное 157
Поляризационные кривые 330 сл.
Поляризация 37
гальванического элемента 337 сл.
деформационная 31 сл.
молярная 32 сл.
удельная, вычисление 51
электродная 309—318 сл.
Поляризуемость 30, 32
атомная 54
деформационная 31
молекул 48, 53 сл.
ориентационная 32
полная 32
Потенциал электрический 157
окислительно-восстановительный 280—292
отдельного электрода 279
равновесный 266
скачок 265
стандартный 290—292
электродный, измерение 322—324
Потенциометрическое титрование 303—308

Потенциостат 324—327
Предельный угол 39
Преломления показатель, измерение 38—44
Промахи 11
Проницаемость диэлектрическая 32 сл.
измерение 48—51
Пропускание 67
рН, определение 292—301

Равновесие

гетерогенное 154—181
жидкость — жидкость 162—170
кристалл — жидкий раствор 170—181
пар — жидкий раствор 158—162
Разложение, скорость 199—201, 228—232

Расплав эвтектический 171

Расслоение
кривая 164 сл.
область 167

Рассеяние
рэлеевское (классическое) 60 сл.
теория 61

Растворения теплота, определение 119

Растворимости произведение, определение 280 сл.

Растворители, активность 145, 151

Растворы
определение концентрации 48 сл.
сопряженные 169
спектры поглощения 66—72, 91—113

Расчеты с помощью графиков 24—30

Реакции (я)

газофазные 232—235
гетерогенные и гетерогеннокаталитические 214—235
гомогенные 182—213, 222
— каталитические 190
жидкофазные 222—232
кинетика 182—235
молекулярность 183
обратная 183
порядок 183, 192 сл.
прямая 183
скорость 191, 196—203
уравнение изобары 131
— изотермы 130 сл.
электрохимические 331 сл.

Реня никель 224

Рефрактометрия 38—48

Рефрактометры 39—44

Рефракция 33—36

аддитивность 34 сл., 45 сл.
атомная 34
ионная 34
молярная 34 сл.
— дисперсия 36
растворенного вещества 47 сл.
растворов 35
смеси двух жидкостей 46 сл.
удельная 34
экзальтация 35

Сателлиты стоксовы и антистоксовы 60—62

Светосила 73

Сгорания теплота 125—127

Смеси неизоморфные 171—176

Солидуса линия 170

Сольватация 109—113

Спектрограммы, расшифровка 78 сл.

Спектрографы 72—76

Спектрофотометры 92

Спектры

абсорбционные 55
вращательные 55 сл.
инфракрасные
— двухатомных молекул 57 сл.
— многоатомных молекул 59 сл.
колебательно-вращательные 55
комбинационного рассеяния 55, 59, 60—62, 78—85
молекулярные 54—62
поглощения 55, 67—72
сплошной 58
электромагнитные 56
электронно-колебательно-вращательные 55
электронные 55, 63—66, 85—91, 105—109

Среднее арифметическое 16

Степени свободы термодинамические 156

Сродство нормальное, уравнение 131

Стоксова линия 61

Стьюдента коэффициент 17 сл.

Стьюдента метод 17

Сыркина уравнение 38

Таблицы, составление 22

Тарасенкова правило 167

Тепловые эффекты 119—127

Теплота испарения молярная 142 сл.

Термодинамики законы

второй 130

первый 114

Термохимия 114—127

Термы 71

Торможение электрофоретическое 237

Точность физико-химических измерений 10—22

Фаза 154

Ферми резонанс 80

Фигуративные точки 157

Фотодиссоциация 66

Фотоколориметры 91

Фотометры 91, 103

Фотоэлектроколориметры 97—103

Франка — Кондона принцип 63—65

Химические связи 108 сл.

Химические источники электрического тока (ХИТ) 336—339

Хроматографический анализ 139—142

Хроматографы 139—140

Хромофорные группы 68

Частота спектральной линии 55

Эбуллиоскопическая постоянная 143 сл.

Эвтектика 171

Электродвижущая сила 262—308
измерение 274—279

Электродные процессы, кинетика 309—339

Электрод (ы)

водородный 288, 293, 307

второго рода 269 сл.

дисковый, вращающийся 333—335

каломельный 271

кислородный 288

нормальный 276

окислительно-восстановительный 272

первого рода 266

стеклянный 297—301

угольный 288 сл.

хингидронный 295

хлорсеребряный 270

Электропроводность электролитов 235—252

удельная 275

эквивалентная 238

Элемент (ы)

гальванический 262—265, 274—279

концентрационный 272

топливные 284—290

Энтропия, изменение в процессе испарения 143

Якоби — Дениэля элемент 279 сл.

Ячейка электролитическая 338

*Вадим Васильевич Буданов,
Николай Константинович Воробьев,
Семен Никитович Побединский,
Леонид Константинович Филиппенко,
Вадим Павлович Гостикин,
Вера Леонидовна Киселева,
Вера Николаевна Васильева,
Лев Викторович Курицын,
Константин Соломонович Краснов,
Ася Наумовна Александрова*

**ПРАКТИКУМ
ПО ФИЗИЧЕСКОЙ
ХИМИИ**

Редактор *В. И. Козлова*
Художественный редактор *К. К. Федоров*
Технический редактор *С. Ю. Титова*
Корректор *О. Е. Иваницкая*

ИБ № 1626

«Сдано в наб. 29.10.85. Подп. к печ. 17.01.86. Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага кн.-журн. Гарн. литературная. Печать вы-
сокая. Усл. печ. л. 22,0. Усл. кр.-отт. 22,0. Уч.-изд. л. 22,72.
Тираж 24 000 экз. Заказ № 1426. Цена 1 р. 10 к. Изд. № 2584.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия». 107076, Моск-
ва, Стромынка, д. 21, к. 2.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Го-
сударственном комитете СССР по делам издательств, поли-
графии и книжной торговли. Москва, 113105, Нагатинская
ул., д. 1.