

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное агентство по образованию

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

Московский физико-технический институт
(государственный университет)

Кафедра общей химии

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

**к лабораторным работам по общей химии
с использованием измерительной системы L-Микро®.**

МОСКВА 2009

Рецензент

Доктор химических наук, профессор А.П. Богданов

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ к лабораторным работам по общей химии с использованием измерительной системы L-Микро[®] / Сост: Болейко Г.М., Латышева Л.А., Данилина Н.В. — М.: МФТИ, 2009. — 39 с.

В лабораторных работах, представленных в этом сборнике, используется измерительная система L-Микро[®] и практикум по общей химии, разработанный на основе этой системы (Жилин Д.М., –М.: МГИУ, 2006 г.).

Сделан упор на изучении количественных закономерностей в химии, что делает целесообразным использование данной программы. Теоретический материал дан в объеме, необходимом для выполнения поставленных задач.

Пособие подготовлено в соответствии с программой по общей химии для студентов 1 курса МФТИ и полностью соответствует современным требованиям высшей школы.

ГОУ ВПО «Московский физико-технический институт
(государственный университет)», 2009.

РАБОТА 1. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

1.1. Теоретическая часть

1.1.1. Типы электролитов. Степень диссоциации.

Электролиты – соли, кислоты, основания, имеющие полярные и ионные связи, – при растворении в воде в той или иной мере диссоциируют (распадаются на ионы).

Для количественной характеристики соотношения диссоциированных и недиссоциированных молекул электролита пользуются понятием степени электролитической диссоциации (ионизации). *Степень электролитической диссоциации* α равна отношению числа (концентрации, C_d) диссоциированных молекул N_d к общему числу (концентрации, C_o) молекул N_o растворённого вещества:

$$\alpha = \frac{N_d}{N_o} = \frac{C_d}{C_o}$$

Степень электролитической диссоциации принято выражать либо в долях единицы, либо в процентах.

Степень диссоциации электролита в водных растворах зависит от природы электролита, концентрации, наличия других растворённых веществ и температуры. Повышение температуры и уменьшение концентрации раствора увеличивает степень диссоциации, которая в бесконечно разбавленных растворах приближается к единице.

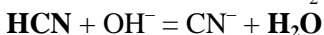
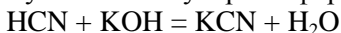
По степени диссоциации электролиты условно можно разделить на три группы: *сильные, средней силы и слабые*. Принято считать сильными электролитами те, для которых $\alpha \geq 30\%$, слабыми – если $\alpha \leq 3\%$ и средней силы – если $3\% < \alpha < 30\%$, причём все указанные значения α относятся к децимолярным (0,1 М) растворам электролитов при 25 °С. Более строгое разделение электролитов на сильные и слабые основано на значениях *констант диссоциации*.

Сильные электролиты в водных растворах существуют только в виде ионов. Истинная степень их ионизации близка к 1 (100%), хотя экспериментально наблюдаемая (кажущаяся) находится в пределах от 30% и выше. Особенности поведения сильных электролитов, проявляющиеся в уменьшении их активности в

электрохимических процессах, обусловлены электростатическим взаимодействием ионов друг с другом и с растворителем, уменьшением подвижности образующихся сложных ассоциатов. К этой категории относят почти все простые соли, кислоты – HMnO_4 , HClO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , HI , H_2SO_4 , гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов.

Электролитами средней силы являются некоторые органические и неорганические кислоты (щавелевая $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, муравьиная HCOOH , сернистая H_2SO_3 , фосфорная H_3PO_4 и др.).

К *слабым электролитам* принадлежат такие кислоты, как H_2S , HCN , H_3BO_3 , CH_3COOH , H_2CO_3 , гидроксид аммония NH_4OH , немногие соли (HgCl_2 , CdCl_2 , $\text{Fe}(\text{SCN})_3$). Вследствие незначительной диссоциации ($\alpha < 3\%$) слабые электролиты в ионных уравнениях с их участием пишутся в молекулярной форме, например:



Экспериментально степень диссоциации можно определить по электропроводности, через изотонический коэффициент i (эбулиоскопическим или криоскопическим методами), рН-метрически.

1.1.2. Равновесие в растворах слабых электролитов. Константа диссоциации.

Как уже говорилось, слабые электролиты диссоциируют не полностью, т.е. большая часть молекул не распадается на ионы. Наряду с реакцией диссоциации идет и обратная реакция – взаимодействие противоположно заряженных ионов с образованием молекул. При этом устанавливается равновесие $\text{KA} \leftrightarrow \text{K}^+ + \text{A}^-$, которое в соответствии с *законом действия масс* характеризуется константой равновесия K_p

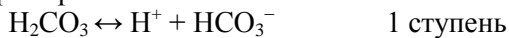
$$K_p = \frac{[\text{K}^+][\text{A}^-]}{[\text{KA}]},$$

где $[\text{K}^+]$, $[\text{A}^-]$ и $[\text{KA}]$ *равновесные* молярные концентрации ионов (K^+ , A^-) и недиссоциированных молекул (KA) слабого электролита.

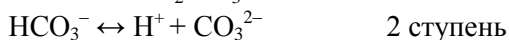
Константу равновесия процесса диссоциации называют *константой диссоциации* (для кислот – *константой кислотности*, для оснований – *константой основности*) и обозначают K_d .

Константа диссоциации является характерной для данного электролита и растворителя величиной, т.е. зависит только от природы электролита и растворителя и от температуры, но не зависит от концентрации раствора. Слабые электролиты имеют значение $K_d < 10^{-4}$.

Многоосновные кислоты (в том числе сильные) диссоциируют ступенчато, например:



$$K_{d1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,5 \cdot 10^{-7}$$

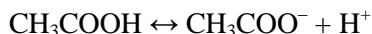


$$K_{d2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,7 \cdot 10^{-11}$$

(Обратите внимание на соотношение констант диссоциации по 1 и 2 ступеням.)

1.1.3. Закон разбавления Оствальда

Закон разбавления Оствальда устанавливает связь между степенью диссоциации и концентрацией слабого электролита. Для вывода этой закономерности запишем уравнение диссоциации и выражение для константы кислотности (диссоциации) уксусной кислоты:



$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$[\text{H}^+]$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ – молярные равновесные концентрации ионов

$[\text{CH}_3\text{COOH}]$ – молярная равновесная концентрация недиссоциированных молекул кислоты (определяется как разность между общей концентрацией кислоты C_m и концентрацией её диссоциированных молекул $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{дисс}}$).

Равновесные концентрации диссоциированных молекул кислоты, протонов и ацетат-ионов можно выразить через степень диссоциации (α). Тогда в соответствии с уравнением диссоциации получим

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{дисс.}} = [\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \alpha C_m,$$

Равновесная концентрация уксусной кислоты (недиссоциированных молекул) будет равна

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{м}} - [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{дисс}} = C_{\text{м}} - \alpha C_{\text{м}} = C_{\text{м}}(1 - \alpha)$$

После подстановки полученных выражений концентраций в уравнение константы диссоциации оно примет вид, называемый законом разбавления Оствальда

$$K_{\text{д}} = \frac{\alpha C_{\text{м}} \cdot \alpha C_{\text{м}}}{C_{\text{м}}(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 C_{\text{м}}}{1 - \alpha}$$

Если степень диссоциации $\alpha \ll 1$ ($K < 10^{-4}$), ею в знаменателе можно пренебречь.

Тогда $K_{\text{д}} \approx \alpha^2 C_{\text{м}}$, а $\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{C_{\text{м}}}}$, то есть степень диссоциации

увеличивается с разбавлением.

Ниже приводятся экспериментальные данные для уксусной кислоты:

$C_{\text{м}}$, моль/л	0,001	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1	0,2
α	0,124	0,060	0,042	0,028	0,019	0,014	0,009
$K_{\text{д}} \cdot 10^{-5}$	1,8	1,82	1,83	1,84	1,85	1,85	1,82

В соответствии со значениями α уксусную кислоту, строго говоря, можно причислить к *слабым электролитам*, если её концентрация $C_{\text{м}} \geq 0,025$ моль·л⁻¹ и в этом случае использовать для расчётов сокращённую формулу закона разбавления Оствальда $K_{\text{д}} \approx \alpha^2 C_{\text{м}}$.

1.2 Экспериментальная часть

1.2.1. Определение степени и константы диссоциации слабой одноосновной кислоты электрометрическим методом

Напомним, что в растворе *слабой одноосновной кислоты* $\text{HA} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$ соблюдаются следующие закономерности:

$$\alpha = \frac{C_{\text{дисс}}}{C_{\text{м}}} \quad (1); \quad K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{м}}} \quad (2); \quad K_{\text{д}} = \alpha^2 C_{\text{м}} \quad (3),$$

где $C_{\text{м}}$ – исходная (аналитическая) молярная концентрация кислоты, $C_{\text{дисс}}$ – концентрация её диссоциированных молекул.

Предлагаемый компьютерный вариант *электрометрического метода измерения рН* раствора дает возможность по экспериментальной величине рН в формате Excel мгновенно рассчитать степень и константу диссоциации слабой кислоты для серии растворов заданных концентраций, используя соотношения

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]; [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}; \alpha = \frac{C_{\text{дисс}}}{C_{\text{м}}} = \frac{[\text{H}^+]}{C_{\text{м}}}; K_{\text{д}} = C_{\text{м}} \alpha^2 \text{ или}$$

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[C_{\text{м}}]}.$$

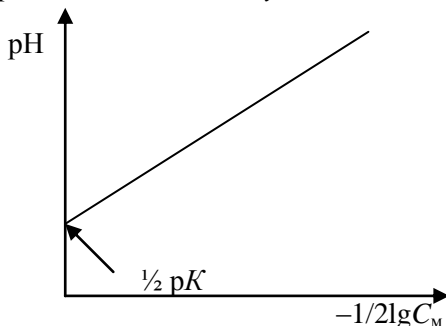
Результаты эксперимента могут быть обработаны графически. Для этого преобразуем выражение (2):

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{м}}} \text{ в } [\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{д}} C_{\text{м}}}.$$

Прологарифмировав и приведя к значению рН последнее равенство, получим

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K - \frac{1}{2} \lg C_{\text{м}}, \text{ где } \text{p}K = -\lg K_{\text{д}}$$

Если рН растворов нанести на график в виде функции от $-\frac{1}{2} \lg C_{\text{м}}$, то согласно уравнению экспериментальные точки должны лечь на прямую. *Отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат, соответствует значению $\frac{1}{2} \text{p}K$.*



Задача

1. Измерить значения рН серии исследуемых растворов уксусной кислоты.

2. Используя табличный редактор Excel, рассчитать степень и константу диссоциации для исследуемых растворов CH_3COOH заданных концентраций и найти среднеарифметическое значение для K_d .

3. Построить график зависимости рН раствора уксусной кислоты от половины отрицательного логарифма её концентрации рН ($-1/2 \lg C_m$).

4. Определить константу диссоциации кислоты *графически* и сравнить её с *рассчитанной* величиной и с *табличным* значением.

5. Сделать вывод о зависимости константы и степени диссоциации слабой кислоты от её концентрации.

Оборудование: датчик рН, магнитная мешалка, компьютер с измерительным блоком, стакан на 100 мл, мерный цилиндр на 100 мл, бюретка, штатив химический.

Реактивы: вода дистиллированная (80 мл), исходный рабочий раствор CH_3COOH 0,5 М.

Исследуемый раствор уксусной кислоты (готовится путём последовательного прибавления из бюретки к 80 мл дистиллированной воды исходного раствора 0,5 М CH_3COOH от 5 до 25 мл, шаг 5мл).

Измеряемая величина – рН.


1.2.2. Работа в программе L-Химия – практикум

Подготовка к работе

Двойным щелчком левой кнопки мыши открыть программу *L-Химия – практикум* на Рабочем столе компьютера.

Далее (работаем левой кнопкой) нажать*:

1. → «Выбор работы».
2. → «Датчики»
3. → «рН»

4. → «Ввод абсциссы с клавиатуры»
5. → «Настройка оборудования» и выбрать нужную калибровку: → «Уксусная кислота»
6. → «Выбрать» и на вопрос: «Хотите ли вы принять данную градуировочную зависимость как рабочую?» – ответить:
7. → «Да». Далее возвратиться в главное меню  ,
выбрать
8. → «Титрование»
9. → «Один параметр»
10. → «рН»
11. → «Ручной ввод шага» (двойной щелчок)»
12. → «Проведение измерений»
13. → «Пуск»

*) Последовательность действий экспериментатора дана с учётом использования калибровки датчика (базовой или адаптированной к конкретной работе).

Ход работы

1. Заполнить бюретку 0,5 М раствором уксусной кислоты.
2. В стакан опустить магнитик и мерным цилиндром налить 80 мл дистиллированной воды.
3. Поставить стакан на магнитную мешалку.
4. Датчик (электрод) промыть дистиллированной водой.
С электрода снять капельки жидкости полосками фильтровальной бумаги и осторожно опустить в стакан с водой.
5. Включить магнитную мешалку.
6. Нажать на экранную кнопку «Выбор», в окне шага ввести «5» (по указанию преподавателя шаг может быть другим).
7. Дождаться пока значения рН в правом верхнем углу экрана стабилизируются, нажать «Запись» и сразу → «Выбор».
8. Добавить из бюретки 5 мл кислоты, хорошо перемешать раствор, нажать «Запись» и → «Выбор».
9. И так («Выбор» + 5 мл → «Запись» → «Выбор» + 5 мл → «Запись»...) до тех пор, пока не выйдет 25 мл кислоты.
10. После добавления 25-го миллилитра → «Запись», в окне шага ввести «0» → «Выход».
11. Остановить измерение нажатием экранной кнопки → «Стоп». Мешалку отключить.

12. Далее, для сохранения данных, → «Архив».

13. В окне сохранения файла ввести имя файла (например, дату и фамилию: Иванов_01.09.) и сохранить файл на Рабочем столе в формате *.txt (формат задается автоматически, вводить ничего не надо).

14. После сохранения данных измерений программу *L-Химия – практикум* свернуть.

15. Найти на Рабочем столе сохраненный файл и открыть его двойным щелчком левой кнопки. Скопировать данные в буфер обмена (1-е показание прибора при 0 мл CH_3COOH и последнее дублирующее при 20 мл не копировать), для чего мышью выделить нужные данные, щелчок правой кнопкой, выбрать «Копировать». Закрыть файл.

При проведении работы следует иметь в виду, что фиксирование результата происходит в момент нажатия кнопки «Запись», но при этом программа уже готовит следующую точку с предыдущим шагом. Поэтому на экране отображается уже зафиксированная точка и следующая, прогнозируемая. Например: после добавления 3-го дозированного объема кислоты и фиксирования результата, на экране вы увидите эту точку и следующую, соответствующую 4-му добавлению. Фиксация следующей точки произойдет в момент нажатия «Запись» в очередной раз, и компьютер экстраполирует следующую точку, соответствующую очередной порции.

Если в процессе работы возникает необходимость смены шага (маловероятно, но возможно), то, прежде чем зафиксировать очередную точку, необходимо ввести её шаг. Например, вместо 5 мл вы нечаянно добавили 6 мл. Действуете так: «Выбор»: «6»: «Запись». На экране отображается зафиксированная точка с шагом 6 мл и экстраполируется следующая с тем же шагом.

1.2.3. Работа с данными в табличном редакторе Excel (файл pH-тест.xls на Рабочем столе компьютера)

В связи с тем, что работа с данной программой у многих вызывает определенные трудности, на Рабочем столе компьютера будет находиться уже заготовленный файл с введенными для расчета исходными данными и формулами:

Объём дистиллированной воды	– 80 мл
Концентрация исходного рабочего раствора CH_3COOH , $C_{\text{исх}}$	– 0,5 М

$$\begin{array}{ll}
 \text{Объём уксусной кислоты, } V_{\text{доб}} & - 5-25 \text{ мл} \\
 \text{Объём исследуемого раствора} & - 80 + V_{\text{доб}} (5-25 \text{ мл}) \\
 \text{Концентрация исследуемого} & \\
 \text{раствора } \text{CH}_3\text{COOH} & - C_{\text{р-ра}} = \frac{C_{\text{исх}} \cdot V_{\text{доб}}}{V_{\text{доб}} + 80}; [\text{моль/л}]
 \end{array}$$

$$\text{pH раствора (измеряемая величина), } [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}; \alpha = \frac{[\text{H}^+]}{C_{\text{р-ра}}};$$

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{р-ра}}} = C_{\text{р-ра}} \alpha^2; (-1/2 \lg C_{\text{р-ра}}) - \text{для построения графика}$$

1. На Рабочем столе найти файл pH-тест.xls.
2. Открыть его двойным щелчком левой кнопки мыши.
3. Найти лист под названием «Образец». Создать его копию: на названии «Образец» щелчок правой кнопкой мыши, в выпавшем меню выбрать → «Переместить/скопировать». В появившемся окне выбрать → «Переместить в конец». **Не забыть отметить в специальном окошке → «Создавать копию»!**

4. Скопированный лист следует переименовать. Ваш лист первоначально будет иметь название «Образец (1, 2, 3...)» – на этом названии двойной щелчок левой кнопкой мыши, название выделится черным, вместо него написать свое название (фамилия, группа).

Внимание! На листе под названием «Образец» никаких изменений делать нельзя! Работаете только со своей копией!

5. В подготовленном листе в столбцы «Объем доб. кислоты» и «pH р-ра, эксп.» вставьте скопированные из файла *.txt данные: выделить мышью одну верхнюю ячейку, правый щелчок: → «Вставить».

6. В соответствующих столбцах таблицы появятся расчётные значения требуемых величин ($K_{\text{дисс.}}$, $K_{\text{дисс. сред.}}$).

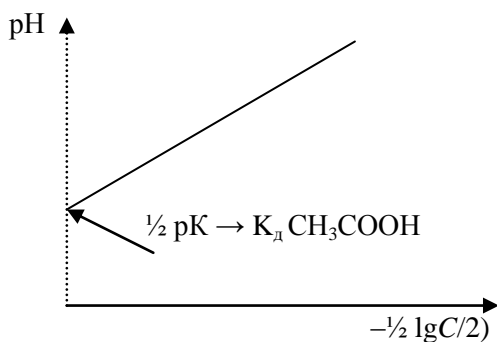
7. Внизу таблицы появится график зависимости pH раствора от половины отрицательного логарифма концентрации.

8. Сравните экспериментальные результаты с табличным значением $K_{\text{д}}$ CH_3COOH .

9. Таблицу с результатами эксперимента и график распечатайте на принтере и покажите преподавателю.

Если невозможно распечатать результаты эксперимента, постройте график $\text{pH} (-\frac{1}{2} \lg C)$ в вашей тетради по экспериментальным данным, взятым из таблицы «Excel». Заполните соответствующими им значениями таблицу и рассчитайте $K'_d \text{CH}_3\text{COOH}$:

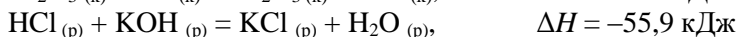
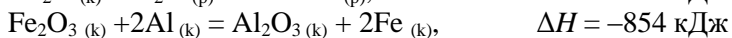
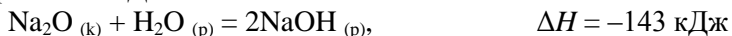
Объём кисл. ($V_{\text{доб}}$), мл	$C_{\text{исх.}} \text{кисл.}$, моль/л	$C_{\text{р-ра}}$ (рассч.), моль/л	pH (измер.)	$-\frac{1}{2} \lg C$



РАБОТА 2. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ТЕРМОХИМИЯ.

2.1. Теоретическая часть

Все химические реакции сопровождаются тепловыми эффектами ΔH , т. е. проходят с выделением (экзотермические, $\Delta H < 0$) или с поглощением (эндотермические, $\Delta H > 0$) тепла. Тепловые эффекты (энтальпии) химических реакций меняются в широких пределах. Уравнения реакций с указанием численного значения энтальпии и агрегатного состояния реагентов называются термохимическими. Энтальпии химических реакций учитывают стехиометрические коэффициенты всех веществ и поэтому измеряются в кДж.



Стандартная энтальпия реакции нейтрализации сильных кислот сильными основаниями в разбавленных водных растворах от природы реагентов не зависит, так как взаимодействие всегда сводится к процессу:



Значение ΔH^0 легко подсчитать на основании следствия из закона Гесса по стандартным энтальпиям образования реагентов.

Реакции нейтрализации слабых кислот сильными основаниями характеризуются меньшими и неодинаковыми значениями тепловых эффектов, поскольку ионизация слабого электролита требует затрат энергии, соответствующих его природе.

Ниже приведены экспериментальные энтальпии процесса нейтрализации некоторых кислот [Л. 7, с. 202].

Реакция нейтрализации	ΔH , кДж	ΔH^0 , кДж/моль (H^+)
$\text{HCl} + \text{NaOH}$	-57,3	-57,3
$\text{HNO}_3 + \text{NaOH}$	-57,3	-57,3
$\text{HBr} + \text{NaOH}$	-56,9	-56,9
$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH}$	-128,9	-64,5
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{NaOH}$	-144,3	-46,1

Трёхосновной фосфорной кислоте, диссоциирующей по 1-ой ступени как кислота средней силы, а по 2-ой и 3-ей ступеням как очень слабая кислота соответствуют следующие значения ΔH^0 нейтрализации, кДж/моль:

1 ступ.	$K_d = 7,1 \cdot 10^{-3}$	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	-61,5
2 ступ.	$K_d = 6,2 \cdot 10^{-8}$	$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^- = \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-49,4
3 ступ.	$K_d = 5 \cdot 10^{-13}$	$\text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^- = \text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O}$	-33,4

Экспериментально энтальпии химических реакций определяют по изменению в ходе реакции температуры реакционной смеси при соблюдении определённых условий, ограничивающих энергетический обмен с окружающей средой.

В экзотермической реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием энтальпия (выделившееся тепло) равна

$$\Delta H = \nu \cdot \Delta H^0, \text{ кДж}, \quad (1)$$

где ν – количество протонов (H^+ , моль), участвующих в реакции.

Это тепло расходуется на нагревание реакционной смеси и сосуда и может быть вычислено по формуле:

$$Q = (c_{p(\text{p-ра})} \cdot m_{\text{p-ра}} + c_{p(\text{ст})} \cdot m_{\text{ст}}) \Delta t, \text{ Дж}, \quad (2)$$

где c_p – удельные теплоёмкости раствора и стакана, Дж/г·град.,
 m – масса, г

$\Delta t = t_{\text{кон.}} - t_{\text{нач.}}$ – повышение температуры системы, °С.

Объединив формулы (1) и (2), можно рассчитать стандартную энтальпию реакции:

$$\Delta H^0 = -\frac{Q}{\nu} = -\frac{(c_{p(\text{p-ра})} \cdot m_{\text{p-ра}} + c_{p(\text{ст})} \cdot m_{\text{ст}}) \cdot \Delta t}{\nu}, \text{ Дж/моль} \quad (3)$$

2.2. Экспериментальная часть

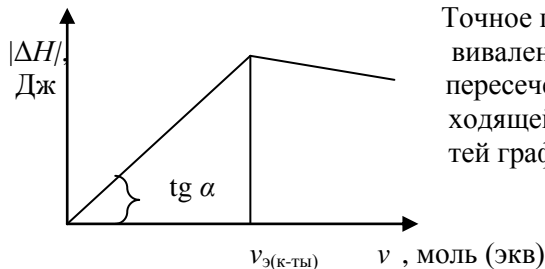
2.2.1. Определение энтальпии реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием методом калориметрического титрования

Приливая из бюретки к раствору щёлочи дозированные порции сильной кислоты (V , мл) с известной концентрацией ($\nu_{\text{моль}} = C_{\text{H}^+} V$) и каждый раз измеряя температуру раствора, можно получить ряд значений Δt , \rightarrow по формуле (2) рассчитать Q и затем по формуле (3) $\rightarrow \Delta H^0$ реакции. *Рассчитанные значения стандартной энтальпии реакции, определённые для разных точек, усредняют.*

Используя формулу (1), можно построить график зависимости $|\Delta H|(\nu)$, определить ΔH^0 графически как тангенс угла наклона прямой к оси X: $\Delta H^0 = \text{tg } \alpha$ и сопоставить его со средним значением, рассчитанным по формуле (3) и с табличным из справочника.

2.2.2 Определение концентрации раствора щёлочи методом калориметрического титрования раствором сильной кислоты заданной концентрации.

По данным этого эксперимента из графика $|\Delta H|(\nu)$ одновременно со значением ΔH^0 можно определить концентрацию (даётся её приблизительное значение) раствора щёлочи. В этом случае реакцию нейтрализации следует довести до конца, о чём будет свидетельствовать прекращение повышения температуры (отсутствие теплового эффекта). Точка излома (точка эквивалентности) на графике соответствует израсходованному на титрование числу эквивалентов кислоты ($\nu_{\text{к-ты}}$) при нейтрализации всей щёлочи.



Точное положение точки эквивалентности определяется пересечением прямых – восходящей и нисходящей частей графика.

Т.к. согласно закону эквивалентов эквиваленты ν всех веществ, участвующих в химической реакции, равны, то

$$\nu_{\text{к-ты}} = \nu_{\text{осн.}} = C_{\text{щ}} \cdot V_{\text{щ}} \rightarrow C_{\text{щ}} = \frac{\nu}{V_{\text{щ, л}}}, \text{ моль/л} \quad (4)$$

Задача

1. Определить энтальпию реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием методом калориметрического титрования, измеряя температуру реакционной смеси в процессе эксперимента.

2. Используя табличный редактор Excel, определить изменение температуры в ходе процесса (Δt); по формулам (1) и (3) рассчитать тепловой эффект реакции (ΔH , Дж) и стандартную энтальпию реакции нейтрализации (ΔH^0 , Дж/моль).

3. Построить график зависимости $|\Delta H|(\nu)$.

4. Определить значение ΔH^0 графически и сравнить его с табличным.

5. Написать *термохимическое уравнение* предлагаемой к изучению реакции в молекулярной и сокращённой ионной формах, используя результаты эксперимента.

6*. Определить концентрацию раствора щёлочи, моль/л. (Данное задание рекомендуется, если изучению темы «Энергетика химических процессов. Термохимия», предшествует тема «Растворы»).

Оборудование: компьютер с измерительным блоком; датчик температуры 0 - 100⁰; магнитная мешалка, химический стакан на 100 мл, мерный цилиндр на 100 мл, бюретка, штатив химический.

Реактивы:

≈ 1 М раствор щёлочи (KOH, NaOH),

4М (по H⁺) раствор сильной кислоты (H₂SO₄ или HCl).

2.2.3. Работа в программе L-Химия – практикум

Подготовка к работе

Открыть программу *L-Химия – практикум* на Рабочем столе компьютера.

Далее:

1. → «Выбор работы»
2. → «Титрование»
3. → «Один параметр»
4. → «Температура»
5. → «Ручной ввод шага» (двойной щелчок)
6. → «Проведение измерений»
7. → «Пуск».

Ход работы

1. Заполнить бюретку 4 н раствором сильной кислоты (2 М H_2SO_4 или 4М HCl).
 2. В стакан ёмкостью 100 мл опустить магнитик, мерным цилиндром налить 80 мл раствора щёлочи (KOH, NaOH).
 3. Поставить стакан на магнитную мешалку.
 4. Осторожно (**стекло!**) опустить в исследуемый раствор датчик температуры и включить магнитную мешалку.
 5. Нажать на экранную кнопку «Выбор», в окне шага ввести «3».
 6. Дождаться, пока значение температуры в правом верхнем углу экрана стабилизируется ($\approx 3-4$ сек.), нажать «Запись», затем «Выбор».
 7. Прилить из бюретки 3 мл 4М раствора сильной кислоты, через 3-4 сек → «Запись» → «Выбор».
 8. И так («Выбор» + 3 мл → «Запись» → «Выбор» → ...) до тех пор, пока не выйдет 15 мл раствора кислоты.
- Далее, если выполняется только задание 2.2.1 (определение энтальпии реакции) → Путь 1.*

Путь 1:

9. После добавления 15-го мл «Запись» → «Выбор», в окне шага ввести «0» → «Выход».
10. Остановить измерение нажатием экранной кнопки «Стоп».
12. Далее, для сохранения данных, «Архив».

13. В окне сохранения файла ввести имя файла (например, дату и фамилию: Иванов_01.09.) и сохранить файл на Рабочем столе в формате *.txt (формат задается автоматически, вводить ничего не надо).

14. Свернуть программу **L-Химия – практикум**.

15. Найти на Рабочем столе сохраненный файл, открыть его, скопировать данные в буфер обмена.

Если выполняется и задание 2.2.2 (определение концентрации раствора щёлочи), то → Путь 2.

Путь 2:

9. С предыдущим шагом*) 3 мл, соблюдая методику, добавить еще 9 мл кислоты (всего 24 мл).

10. После добавления 24-го мл «Запись» → «Выбор», в окне шага ввести «0», → «Выход».

11. Остановить измерение нажатием экранной кнопки «Стоп».

12. Далее, для сохранения данных, «Архив».

13. В окне сохранения файла ввести имя файла (например, дату и фамилию: Иванов_01.09.) и сохранить файл на Рабочем столе в формате *.txt (формат задается автоматически, вводить ничего не надо).

14. Свернуть программу L-Химия – практикум.

15. Найти на Рабочем столе сохраненный файл, открыть его, скопировать данные в буфер обмена.

Внимание! По окончании эксперимента отработанный раствор вылить в емкость для слива (или в раковину), датчик аккуратно вынуть из стакана и промыть дистиллированной водой.

*) Для получения более точных значений концентрации щёлочи после прибавления 15 мл по указанию преподавателя можно уменьшить объем добавляемой кислоты (изменить шаг), введя в окно шага новое значение, например 1 мл, и продолжить измерения с этим шагом.

2.2.4. Работа с данными в табличном редакторе Excel (файл Термохимия-тест.xls на Рабочем столе компьютера)

На Рабочем столе компьютера найти заготовленный файл «Термохимия-тест.xls» с введенными для расчета исходными данными и формулами:

Объем КОН – 80 мл
 Концентрация кислоты C_{H^+} (точно) – 4, ... моль/л
 Удельная теплоёмкость, c_p , Дж/г·град. *)
 Плотность исследуемого раствора, ρ – 1,03 г/мл

$$\Delta t = t_i - t_0; \quad V_{p-ра} = 80 + V_{к-ты}; \quad m_{p-ра} = \rho \cdot V_{p-ра};$$

$$v_{к-ты} = C_{H^+} \cdot V_{к-ты}; \quad \Delta H = v_{к-ты} \Delta H^0; \quad Q = (c_{p(p-ра)} \cdot m_{p-ра} + c_{p(ст)} \cdot m_{ст}) \cdot \Delta t^{**};$$

$$\Delta H^0 = -\frac{Q}{v} = -\frac{(c_{p(p-ра)} \cdot m_{p-ра} + c_{p(ст)} \cdot m_{ст}) \Delta t^{**}}{v};$$

График: $|\Delta H|(v) \rightarrow \Delta H^0$

1. Открыть указанный файл.
2. Найти лист под названием «Образец», создать его копию: на названии «Образец» щелчок правой кнопкой мыши, в выпавшем меню выбрать «Переместить/скопировать». В появившемся окне выбрать «Переместить в конец». **Не забудьте отметить в специальном окошке «Создавать копию»!**
3. Скопированный лист следует переименовать. Ваш лист первоначально будет иметь название «Образец 1, 2, ...» – на этом названии двойной щелчок левой кнопкой мыши, название выделится черным. Вместо него написать свое название (фамилия, группа).

*) Удельная теплоёмкость исследуемого раствора находится по таблицам 4.3 – 4.4 в зависимости от природы и концентрации реагентов. Например, если в данной работе к 80 мл ≈ 1 М раствора КОН вы прилили 20 мл серной кислоты с концентрацией по H^+ 4 моль/л, (2М H_2SO_4), то в результате реакции получится $C_k \cdot V_k \cdot M_{K_2SO_4} = 2 \cdot 20 \cdot 174 = 6,96$ г K_2SO_4 на 100 мл раствора, т.е. $\approx 7\%$ р-р K_2SO_4 . В таблице 4.4 ему соответствует удельная теплоёмкость c_p 3,6 Дж/г·град.

**) В этих формулах при относительно малой массе и теплопроводности стакана слагаемым $(c_{p(ст)} \cdot m_{ст})$ можно пренебречь.

Внимание! На листе под названием «Образец» никаких изменений делать нельзя! Работаете только со своей копией!

4. В столбцы «Объём кислоты, $V_{\text{мл}}$ » и «Температура» вставьте скопированные из файла *.txt данные: для этого выделить мышью две верхних ячейки → правый щелчок: → Вставить.

В соответствующих столбцах таблицы появятся расчетные значения требуемых величин.

5. Если ход работы выполнялся в соответствии с «Путь 1», то в низу таблицы появится график зависимости $|\Delta H|/(\nu)$. Из него найдите $\Delta H^0 = \text{tga}$ (*коэффициент при x в обозначенном на графике уравнении*).

6. Если ход работы выполнялся в соответствии с «Путь 2», то в низу таблицы появятся 2 графика $|\Delta H|/(\nu)$:

- из одного графика найдите ΔH^0 ,
- из другого графика по координатам точки эквивалентности (*точка излома*) по формуле (4) рассчитайте концентрацию щёлочи (KOH, NaOH) моль/л

7. Сравните экспериментальное значение ΔH^0 с теоретическим и определите относительную ошибку эксперимента.

8. Оформите работу и сделайте необходимые выводы в соответствии с поставленной задачей.

9. Таблицу с результатами эксперимента и график распечатайте на принтере и покажите преподавателю.

Примечание.

В работе используется достаточно концентрированная кислота ($C_3 = 4$ моль/л). Энтальпия её разведения (*гидратации*) в условиях эксперимента составляет $\approx 3\%$ от энтальпии реакции и вписывается в допустимую ошибку эксперимента.

Энтальпию разведения кислоты можно определить экспериментально по изменению температуры при добавлении 20 мл 4 н кислоты к 80 мл дистиллированной воды (соблюдение условий эксперимента). Для серной кислоты определённая таким образом $\Delta t_{\text{разв.}} \approx 0,3^\circ$, что составляет по отношению к повышению температуры реакционной смеси $\approx 2,5\%$. Введением соответствующего поправочного коэффициента ($K = 0,975$) можно учесть энтальпию разведения кислоты и таким образом устранить эту погрешность.

РАБОТА 3. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА ЭЛЕКТРОХИМИЯ

3.1. Теоретическая часть*

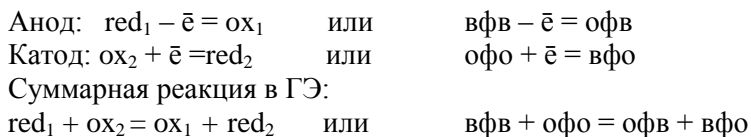
Электрод в электрохимии – это система из двух токопроводящих тел: проводников 1 рода (твёрдое тело, переносчик электронов) и 2 рода (раствор, переносчик ионов). Электрод содержит окисленную и восстановленную формы реагента, способные переходить друг в друга (о.ф. ↔ в.ф.), например, $\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}$, $(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu})$.

В redox-электроде и окисленная, и восстановленная формы потенциалоопределяющего вещества находятся в растворе, а переносчиком электронов в этом случае служит инертное по отношению к раствору твёрдое электропроводящее вещество, обычно платиновая проволока или угольный стержень: $(\text{Pt} | \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})$.

Электроды характеризуются *электродным (гальвани-) потенциалом* ($E_{\text{э-да}}$), возникающим на границе раздела двух сред (фаз). Непосредственно измерить электродный потенциал нельзя, но *можно измерить ЭДС гальванического элемента*, составленного из двух электродов (полуэлементов), которые носят название *анода и катода*.

На аноде (восстановитель), происходит процесс отдачи электронов (окисление): восстановленная форма восстановителя (в.ф.в.) переходит в окисленную (о.ф.в.).

На катоде (окислитель) – процесс приёма электронов (восстановление): окисленная форма окислителя (о.ф.о.) переходит в восстановленную (в.ф.о.):



*) Подробно «Практический курс общей химии». – М.: МФТИ, 2002 г, (раздел «Химические источники тока»)

ЭДС гальванического элемента ($E_{ГЭ}$) всегда положительна и равна разности электродных потенциалов катода и анода (окислителя и восстановителя)*):

$$E_{ГЭ} = E_{кат} - E_{ан} \quad (1)$$

Это равенство позволяет, измерив ЭДС гальванического элемента в нестандартных условиях, найти электродный потенциал одного электрода *по известному значению второго*:

$$E_{кат} = E_{ан} + E_{ГЭ}$$

$$E_{ан} = E_{кат} - E_{ГЭ},$$

а, изменяя *концентрацию потенциалопределяющих веществ*, экспериментально наблюдать *зависимость от неё электродного потенциала*.

С другой стороны, в соответствии с уравнением Нернста, зависимость электродного потенциала отдельного электрода от концентрации описывается формулой

$$E_{кат(ан)} = E^0_{кат(ан)} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{оф}}{a_{вф}}, \quad (2)$$

где E^0 – стандартный электродный потенциал, В,
 $a_{оф}$, $a_{вф}$ – активные концентрации (активности) окисленной и восстановленной форм реагента, моль/л,
 n – число электронов, участвующих в электродном процессе (окислительно-восстановительной реакции).

3.2. Экспериментальная часть

3.2.1. Изучение зависимости электродного потенциала отдельного электрода от концентрации потенциалопределяющих веществ.

Формула (2) даёт возможность по найденным из равенства (1) значениям $E_{кат(ан)}$ ($E_{Э-да}$) и соответствующим им активным концентрациям

- рассчитать стандартный электродный потенциал (E^0);
- построить график $E_{Э-да}$ ($\lg a_{ox}/a_{red}$);
- определить E^0 электрода графически как отрезок, отсекаемый полученной прямой на оси ординат.

*) ЭДС гальванического элемента включает в себя ещё и относительно небольшой диффузионный потенциал, возникающий на границе раздела двух электролитов, которым обычно пренебрегают.

Активная концентрация (a) вещества в растворе сильных электролитов равна $a = \gamma \cdot C_m$, где γ – коэффициент активности, зависящий от ионной силы (J) раствора*; C_m – аналитическая молярная концентрация вещества.

При подсчёте ионной силы учитываются концентрации и заряд всех ионов, составляющих раствор.

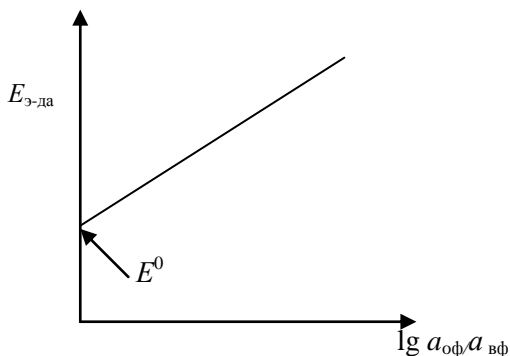
$$J = 0,5 \sum C_i \cdot Z_i^2,$$

где C_i и Z_i – концентрация и заряд ионов в растворе.

При ионной силе $0,01 < J < 0,5$ соблюдается зависимость $\lg \gamma = -\frac{0,5Z^2 \cdot \sqrt{J}}{1 + \sqrt{J}}$. Таким образом находим $J \rightarrow \lg \gamma \rightarrow \gamma \rightarrow a$, и для

построения графика $E_{э-да}$ ($\lg a_{оф}/a_{вф}$) потребуется значение

$$\lg \frac{a_{оф}}{a_{вф}} = \lg \frac{\gamma_{оф} \cdot C_{оф}}{\gamma_{вф} \cdot C_{вф}}$$



Задача

1. Измерить значения ЭДС гальванического элемента, описываемого схемой:



для серии растворов с различными концентрациями *redox*-электрода.

2. Используя табличный редактор Excel, построить график зависимости электродного потенциала от логарифма отношения активностей окисленной и восстановленной форм *redox*-электрода $E_{э-да}$ ($\lg a_{оф}/a_{вф}$)

*) *Практический курс общей химии.* – М.: МФТИ, 2002 г., (раздел «Растворы», стр.136, 137.)

3. Определить стандартный электродный потенциал E^0 *redox*-электрода *графически* и сравнить его с *табличным* значением по справочнику.

4. Сделать вывод о зависимости электродных потенциалов от *активной концентрации* (активности) электролита.

Оборудование: компьютер с измерительным блоком; переходник для присоединения электродов; *redox*-электрод; электрод сравнения (хлорсеребряный); магнитная мешалка; стакан на 100 мл; мерный цилиндр на 100 мл; бюретка; штатив химический.

Реактивы:

Вода дистиллированная.

Рабочий раствор 1 (гексацианоферрат (II) калия [вф], $K_4[Fe(CN)_6]$, $C_{исх.1} = 0,1$ М).

Рабочий раствор 2 (гексацианоферрат (III) калия [оф], $K_3[Fe(CN)_6]$, $C_{исх.2} = 0,1$ М).

Исходный раствор (80 мл $H_2O_{дист}$ + 5 мл р-ра 1).

Рабочий исследуемый раствор готовится последовательным добавлением к исходному раствору рабочего раствора 2 дозированными порциями по 1-2 мл (шаг задается преподавателем), всего 10 мл).

3.2.2. Работа в программе L-Химия – практикум

Подготовка к работе

Открыть программу *L-Химия – практикум* на Рабочем столе компьютера.

Далее:

1. → «Выбор работы»
2. → «Титрование»
3. → «Один параметр»
4. → «Потенциал электрода»
5. → «Ручной ввод шага» (двойной щелчок)
6. → «Проведение измерений»
7. → «Пуск»

Ход работы

1. Заполнить бюретки:

рабочим раствором 1 (0,1М $K_4[Fe(CN)_6]$ – вф) и рабочим раствором 2 (0,1М $K_3[Fe(CN)_6]$ – оф).

2. В стакан на 100 мл опустить магнитик, мерным цилиндром налить 80 мл дистиллированной воды + 5 мл рабочего раствора 1.

3. Датчик (электроды, *колпачки сняты*) промыть дистиллированной водой, снять капли жидкости полосками фильтровальной бумаги и осторожно опустить в стакан с исследуемым раствором.

4. Включить магнитную мешалку.

Внимание! Некоторые типы мешалок дают наводку, зависящую от скорости перемешивания, и тем самым искажают показания прибора. В этом случае все измерения («Запись») следует производить при выключенной мешалке.

5. Нажать на экранную кнопку «Выбор», в окне шага ввести «2», хорошо перемешав раствор, не дожидаясь стабилизации показаний ЭДС, нажать «Запись» (стабильное значение ЭДС не может получиться, пока в растворе отсутствует окисленная форма *redox*-пары) и снова «Выбор».

6. Добавить из бюретки 2 мл рабочего раствора 2 (мешалка работает), и, если показание прибора стабильно держится $\approx 3-4$ с, нажать \rightarrow «Запись» \rightarrow «Выбор».

7. И так («Выбор» + 2 мл \rightarrow «Запись» \rightarrow ...) до тех пор, пока не выйдет 10 мл рабочего раствора 2.

8. После добавления 10-го миллилитра \rightarrow «Запись» \rightarrow «Выбор», в окне шага ввести «0» \rightarrow «Выход».

9. Остановить измерение нажатием экранной кнопки «Стоп». Мешалку отключить.

10. Далее, для сохранения данных, «Архив».

11. В окне сохранения файла ввести имя файла (например, дату и фамилию: Иванов_01.09.) и сохранить файл на Рабочем столе в формате *.txt (формат задается автоматически, вводить ничего не надо).

12. После сохранения данных измерений программу *L-Химия – практикум* свернуть.

13. Найти на Рабочем столе сохраненный файл, открыть его, скопировать данные в буфер обмена (*первое и последнее дублирующее показания копировать не надо*, всего должно быть 10 значений). Закрывать файл.

По окончании эксперимента исследуемый раствор вылить в емкость для слива, электроды сразу же промыть дистиллированной водой и закрыть защитными колпачками!

Если в процессе работы возникает необходимость смены шага (маловероятно, но возможно), то, прежде чем зафиксировать очередную точку, необходимо ввести её шаг. Например, вместо 1 мл вы нечаянно добавили 2 мл. Действуете так: «Выбор»: «2»: Запись. На экране отображается зафиксированная точка с шагом 2 мл и экстраполируется следующая с тем же шагом.)

3.2.3. Работа с данными в табличном редакторе Excel (файл «Электрохимия-тест.xls» на Рабочем столе компьютера)

1. На Рабочем столе компьютера найти и открыть файл «Электрохимия-тест.xls» с введенными для расчета исходными данными и формулами:

Объем дистиллированной воды – 80 мл
 Объем рабочего раствора 1
 $K_4[Fe(CN)_6]$, ($V_{вф}$) – 5 мл
 Концентрация раствора 1, ($C_{исх.1}$) – 0,1 моль/л
 Объем рабочего раствора 2
 $K_3[Fe(CN)_6]$, ($V_{оф}$) – 2–10 мл (шаг 2 мл)
 Концентрация раствора 2, ($C_{исх.2}$) – 0,1 моль/л
 Электродный потенциал хлорсеребряного электрода (хсэ) – (+)0,21В (210 мВ)
 Объём исследуемого раствора:
 $V_{р-ра} = (V_{H_2O} + V_{вф} + V_{оф}) = 80 + 5 + (2, 4, \dots 10)$ мл

Измеряемая величина – ЭДС_{ГЭ} ($E_{ГЭ}$)

$$E_{редокс\ эл} = E_{ГЭ} + E_{хсэ}$$

$$E_{редокс\ эл}^0 = E_{редокс\ эл} - 0,059 \cdot \lg \frac{\gamma_{оф} \cdot C_{оф}}{\gamma_{вф} \cdot C_{вф}}$$

$$C_{вф} = \frac{C_{исх.1} \cdot V_{вф}}{80 + V_{вф} + V_{оф}} = \frac{0,1 \cdot 5}{80 + 5 + V_{оф}}$$

$$C_{\text{оф}} = \frac{C_{\text{исх.2}} \cdot V_{\text{оф}}}{80 + V_{\text{вф}} + V_{\text{оф}}} = \frac{0,1 \cdot V_{\text{оф}}}{80 + 5 + V_{\text{оф}}}$$

$$J = 0,5 \sum C_i \cdot Z_i^2 \rightarrow \lg \gamma = - \frac{0,5 Z^2 \cdot \sqrt{J}}{1 + \sqrt{J}} \rightarrow$$

$$\gamma \rightarrow a \rightarrow \lg \frac{a_{\text{оф}}}{a_{\text{вф}}} = \lg \frac{\gamma_{\text{оф}} \cdot C_{\text{оф}}}{\gamma_{\text{вф}} \cdot C_{\text{вф}}} \rightarrow \text{График } E_{\text{э-да}} \left(\lg \frac{\gamma_{\text{оф}} \cdot C_{\text{оф}}}{\gamma_{\text{вф}} \cdot C_{\text{вф}}} \right)$$

В растворе, содержащем *redox*-пару – $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, – находятся ионы $[\text{Fe}^{+3}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}^{+2}(\text{CN})_6]^{4-}$, K^+ , т.о. ионная сила будет равна

$$J = 0,5(C_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}} \cdot 3^2 + C_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} \cdot 4^2 + 3C_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}} \cdot 1 + 4C_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} \cdot 1),$$

$$\text{где } 3C_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}} \cdot 1 + 4C_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} \cdot 1 = C_{\text{K}^+} (\text{от ок. ф.}) \cdot 1 + C_{\text{K}^+} (\text{от вос. ф.}) \cdot 1.$$

2. Найти лист под названием «Образец», создать его копию: на названии «Образец» щелчок правой кнопкой мыши, в выпавшем меню выбрать «Переместить/скопировать». В появившемся окне выбрать «Переместить в конец». **Не забудьте отметить в специальном окошке «Создавать копию»!**

3. Скопированный лист следует переименовать. Ваш лист первоначально будет иметь название «Образец (1, 2, 3...)» – на этом названии двойной щелчок левой кнопкой мыши, название выделится черным. Вместо него написать свое название (фамилия, группа).

Внимание! На листе под названием «Образец» никаких изменений делать нельзя! Работаете только со своей копией!

4. В столбцы «Объем ок, $V_{\text{ок}}$ » и « $E_{\text{ГЭ}}$, эксп.» вставьте скопированные из файла *.txt ваши данные.

5. В соответствующих столбцах таблицы появятся расчетные значения требуемых величин.

6. Внизу таблицы появится график зависимости $E_{\text{э-да}} \left(\lg \frac{\gamma_{\text{оф}} \cdot C_{\text{оф}}}{\gamma_{\text{вф}} \cdot C_{\text{вф}}} \right)$. Из него найдите E^0 *redox* –электрода.

7. Сохраните файл. Сравните экспериментальный результат с табличным из справочника.

8. Оформите работу и сделайте необходимые выводы в соответствии с поставленной задачей.

9. Таблицу с результатами эксперимента и график распечатайте на принтере и покажите преподавателю.

Примечание

Работу по определению стандартного электродного потенциала *redox*-электрода можно выполнять в *другом варианте*, когда исходным раствором служит *эквимольная смесь* окисленной и восстановленной форм *redox*-электрода ($C_{\text{оф.}} = C_{\text{вф.}} = 0,05$ моль/л), а исследуемый рабочий раствор готовится последовательным прибавлением к 80 мл дистиллированной воды от 1 (2) до 10 мл исходной смеси с шагом 1 (2) мл. В этом случае уравнение Нернста для *redox*-электрода примет вид

$$E_{\text{redox-эл.}} = E^0_{\text{redox-эл.}} + 0,059 \cdot \lg \frac{\gamma_{\text{оф.}}}{\gamma_{\text{вф.}}},$$

и для определения $E^0_{\text{redox-эл.}}$ следует построить график зависимости

$$E^0 \left(\lg \frac{\gamma_{\text{оф.}}}{\gamma_{\text{вф.}}} \right).$$

4. ПРИЛОЖЕНИЕ

4.1. Градуировка электродов

Для пересчета напряжения на датчике в измеряемый параметр, программа **L-Химия-практикум** использует градуировочные зависимости (градуировки). Для каждого датчика в программе имеется своя градуировочная зависимость, называемая **базовой**. Каждый раз, когда пользователь открывает программу, она работает с базовой зависимостью. Однако для датчиков рН существует возможность переградуировки. Делать это можно неограниченное количество раз, при этом новые градуировки сохраняются в специальном списке, из которого могут быть удалены.

Для переградуировки датчика нужно в меню программы выбрать пункт «Датчики», подпункт, соответствующий названию датчика (режим значения не имеет), и нажать экранную кнопку «Настройка оборудования», например, «Датчики» → «рН» → «Ввод абсциссы с клавиатуры» → «Настройка оборудования». В открывшемся окне можно провести следующие операции:

- увидеть базовую градуировочную зависимость,
- выбрать градуировочную зависимость из списка,
- удалить градуировочную зависимость из списка,
- создать новую градуировочную зависимость.

Выбор градуировки из списка осуществляется одинарным щелчком левой кнопки мыши на её названии и далее следует нажать кнопку «Выбор». Программа запросит подтверждения, соответственно пользователь либо подтверждает выбранную градуировку, либо отказывается от неё.

Если на названии градуировки щелкнуть дважды левой кнопкой мыши, то появится возможность её переименовать.

Для удаления градуировочной зависимости алгоритм действий прежний, только вместо «Выбор» следует нажать

«Удалить», и также программа запросит подтверждение выбранного действия. **Базовую** градуировку удалить нельзя.

Для создания новой градуировочной зависимости в окне выбора нужно нажать экранную кнопку «Создать». Открывается окно создания градуировки. В нем нажимают кнопку «Пуск» и помещают датчик в стандартный раствор с известным значением параметра, например, рН. После стабилизации значений потенциала датчика (высвечивается на индикаторе в правом нижнем углу экрана) вводят данные нажатием экранной кнопки «Выбор», и в появившемся окне вводят значение рН соответствующего стандартного раствора. Датчик ополаскивают дистиллированной водой, убирают капли фильтровальной бумагой, перемещают в другой стандартный раствор и процедуру повторяют. Когда все стандартные растворы исчерпались, нажимают экранную кнопку «Стоп». После этого полученную градуировку следует записать и сохранить, нажав соответственно «Запись» и «Архив». Далее программа выходит в окно выбора градуировки, где выбор следует подтвердить, нажав на кнопку «Выбор».

Выбранная градуировка будет действительна до полного выхода из программы. При новом входе автоматически выбирается базовая градуировка, поэтому при необходимости следует войти в окно эксперимента описанным выше способом и выбрать нужную градуировку.

Стандартные растворы с известными значениями рН, используемые при переградуировке датчиков, готовятся по рекомендациям, изложенным в соответствующих методиках, из стандарт-титров для рН-метрии (буферные растворы). Рекомендуется использовать не менее двух растворов, причем в качестве первого желательно использовать раствор, чей рН близок к значению рН_i в диапазоне измерений, второго – наиболее отдален от значений рН_i, но находящийся в диапазоне предполагаемого измерения. *Разница показателя активности ионов у градуировочных растворов должна быть не менее 0,5 рН.*

Для переградуировки датчика непосредственно для работы по определению константы диссоциации уксусной кислоты, приведенной в данном практикуме, можно использовать растворы уксусной кислоты нескольких концентраций. Вначале готовится из фиксанала стандартный раствор 0,1М кислоты, далее последовательными десятикратными разбавлениями 0,01М и 0,001М растворы. Расчетные (теоретические) значения рН для данных растворов при $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,86 \cdot 10^{-5}$ равны соответственно 2,87; 3,37 и 3,87 и они вводятся в соответствующее окно при градуировке.

**4.2 Константы диссоциации кислот и оснований
(при 20 °С)**

Кислоты			
Первый класс: очень слабые кислоты H_nEO_n ($K < 10^{-7}$)			
		K_1	
Хлорноватистая	HClO	$3,2 \cdot 10^{-8}$	
Бромноватистая	HBrO	$2 \cdot 10^{-9}$	
Иодноватистая	HOI	$1 \cdot 10^{-11}$	
Кремневая	H ₄ SiO ₄	$1 \cdot 10^{-10}$	
Германиевая	H ₄ GeO ₄	$3 \cdot 10^{-9}$	
Борная	H ₃ BO ₃	$5,8 \cdot 10^{-10}$	
Сурьмянистая	H ₃ SbO ₃	$1 \cdot 10^{-11}$	
Второй класс: слабые кислоты H_nEO_{n+1} ($K = 10^{-2} - 10^{-7}$)			
Хлористая	HClO ₂	$1,1 \cdot 10^{-2}$	
Сернистая	H ₂ SO ₃	$1,2 \cdot 10^{-2}$	
Селенистая	H ₂ SeO ₃	$0,3 \cdot 10^{-2}$	
Фосфорная	H ₃ PO ₄	$0,75 \cdot 10^{-2}$	
Мышьяковая	H ₃ AsO ₄	$0,5 \cdot 10^{-2}$	
Азотистая	HNO ₂	$0,45 \cdot 10^{-3}$	
Угольная	H ₂ CO ₃	$0,45 \cdot 10^{-6}$	
Уксусная	CH₃COOH	$1,86 \cdot 10^{-5}$	
Бескислородные кислоты			
		K_1	K_2
Сероводородная	H ₂ S	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-14}$
Селеноводородная	H ₂ Se	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-12}$
Синильная (цианистоводородная)	HCN	$5 \cdot 10^{-10}$	
Основания			
		K_1	K_2
Гидроксид аммония	NH ₄ OH	$1,79 \cdot 10^{-5}$	–
Гидроксид серебра	AgOH	$1,1 \cdot 10^{-4}$	–
Гидроксид свинца	Pb(OH) ₂	$9,6 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$

**4.3 Теплоёмкость c_p , *) [Дж/г·град.] водных растворов
NaCl и KCl при 20 °C**

%	c_p	%	c_p
0	4,18	8	3,90
1	4,14	9	3,87
2	4,10	10	3,84
3	4,07	11	3,79
4	4,03	12	3,75
5	3,99	13	3,70
6	3,96	15	3,52
7	3,93	24,26	3,27

**4.4. Теплоёмкость c_p , *) [Дж/г·град.] водных растворов
Na₂SO₄ и K₂SO₄ при 20 °C**

%	c_p	%	c_p
0	4,18	6	3,63
1,5	3,81	7,0	3,60
3	3,71	7,5	3,58
3,5	3,69	8,0	3,56
4,0	3,67	8,5	3,55
4,5	3,66	9,0	3,54
5,0	3,65	10,0	3,52
5,5	3,64	10,5	3,50

*) Л. 8, с.161

4.5. Стандартные электродные потенциалы, E^0 , В

Окисленная форма	+ n \bar{e}	Восстановленная форма	E^0 , В
Na ⁺	1 \bar{e}	Na	-2,71
Mn ²⁺	2 \bar{e}	Mn	-1,05
Zn ²⁺	2 \bar{e}	Zn	-0,76
Cr ³⁺	3 \bar{e}	Cr	-0,74
Fe(OH) ₃	1 \bar{e}	Fe(OH) ₂ + OH ⁻	-0,53
Fe ²⁺	2 \bar{e}	Fe	-0,44
Cd ²⁺	2 \bar{e}	Cd	-0,40
PbSO ₄	2 \bar{e}	Pb + SO ₄ ²⁻	-0,359
Co ²⁺	2 \bar{e}	Co	-0,29
Ni ²⁺	2 \bar{e}	Ni	-0,23
Sn ²⁺	2 \bar{e}	Sn	-0,14
Pb ²⁺	2 \bar{e}	Pb	-0,13
2H⁺	2 \bar{e}	H₂	0,00
NO ₃ ⁻ + H ₂ O	2 \bar{e}	NO ₂ ⁻ + 2HO ⁻	+0,01
Ti ⁴⁺	1 \bar{e}	Ti ³⁺	+0,04
Sn ⁴⁺	2 \bar{e}	Sn ²⁺	+0,15
SO ₄ ²⁻ + 2H ⁺	2 \bar{e}	SO ₃ ²⁻ + H ₂ O	+0,17
Cu ²⁺	2 \bar{e}	Cu	+0,34
[Fe(CN) ₆] ³⁻	1 \bar{e}	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	+0,358
Ni(OH) ₃	1 \bar{e}	Ni(OH) ₂ + OH ⁻	+0,49
MnO ₄ ⁻	1 \bar{e}	MnO ₄ ²⁻	+0,56
MnO ₄ ⁻ + 2H ₂ O	3 \bar{e}	MnO ₂ + 4OH ⁻	+0,60
Fe ³⁺	1 \bar{e}	Fe ²⁺	+0,77
Ag	1 \bar{e}	Ag ⁺	+0,80
NO ₃ ⁻ + 4H ⁺	3 \bar{e}	NO + 2H ₂ O	+0,96
Br ₂	2 \bar{e}	2Br ⁻	+1,07
O ₂ + 4H ⁺	4 \bar{e}	2H ₂ O	+1,23
Cl ₂	2 \bar{e}	2Cl ⁻	+1,36
Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺	6 \bar{e}	2Cr ³⁺ + 7H ₂ O	+1,37
MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺	5 \bar{e}	Mn ²⁺ + 4H ₂ O	+1,51
H ₂ O ₂ + 2H ⁺	2 \bar{e}	2H ₂ O	+1,77
PbO ₂ + SO ₄ ²⁻ + 4H ⁺	2 \bar{e}	PbSO ₄ + 2H ₂ O	1,685
F ₂	2 \bar{e}	2F ⁻	+2,87

5. Литература

1. *Практический курс общей химии: Учебное пособие/ Под ред. В.В. Зеленцова.* – М.: МФТИ, 2001, 2002.
2. *Глинка Н.Л.* Общая химия, изд. 30-е исправленное. – М.: Интеграл-Пресс, 2005.
3. *Ахметов Н.С.* Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 2005.
4. *Ахметов Н.С., Азизова М.К., Бадьгина Л.И.* Лабораторные и семинарские занятия по неорганической химии. М.: МФТИ, 2002.
5. *Снигирёва Е.М., Зеленцова С.А.* Справочник физико-химических величин.– М.: МФТИ, 2007.
6. *Жилин Д.М.* Общая химия. Практикум L-Микро. – М.: МГИУ, 2006.
7. *Зайцев О.С.* Задачи и вопросы по химии. – М.: «Химия», 1985.
8. *Таблицы физических величин: Справочник/ Под редакцией академика И.К. Кикоина.* – М.: «Атомиздат», 1976.

Содержание

1. РАБОТА 1. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ.....	3
1.1. Теоретическая часть.....	3
1.1.1. Типы электролитов. Степень диссоциации.....	3
1.1.2. Равновесие в растворах слабых электролитов. Константа диссоциации.....	4
1.1.3. Закон разбавления Оствальда.....	5
1.2. Экспериментальная часть.....	6
1.2.1. Определение степени и константы диссоциации сла- бой одноосновной кислоты электрометрическим ме- тодом.....	6
1.2.2. Работа в программе L-Химия – практикум.....	8
1.2.3. Работа с данными в табличном редакторе Excel.....	10
2. РАБОТА 2. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ТЕРМОХИМИЯ.....	13
2.1. Теоретическая часть.....	13
2.2. Экспериментальная часть.....	15
2.2.1. Определение энтальпии реакции нейтрализации сильного основания сильной кислотой методом калориметрического титрования.....	15
2.2.2. Определение энтальпии реакции нейтрализации сильного основания сильной кислотой методом калориметрического титрования.....	15
2.2.3. Работа в программе L-Химия – практикум.....	17
2.2.4. Работа с данными в табличном редакторе Excel.....	19
3. РАБОТА 3. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА. ЭЛЕКТРОХИМИЯ.....	21
3.1. Теоретическая часть.....	21
3.2. Экспериментальная часть.....	22
3.2.1. Изучение зависимости электродного потенциала отдельного электрода от концентрации потен- циалоопределяющих веществ.....	22
3.2.2. Работа в программе L-Химия – практикум.....	24
3.2.3. Работа с данными в табличном редакторе Excel.....	26
4. Приложение.....	29
4.1. Градуировка электродов.....	29

4.2. Константы диссоциации кислот и оснований (при 20 °C).....	32
4.3. Теплоёмкость c_p водных растворов NaCl и KCl (при 20 °C).....	33
4.4. Теплоёмкость c_p водных растворов Na ₂ SO ₄ и K ₂ SO ₄ (при 20 °C).....	33
4.5. Стандартные электродные потенциалы.....	34
5. Литература.....	35