

Государственный комитет РСФСР по делам
науки и высшей школы

Куйбышевский ордена Трудового Красного Знамени
авиационный институт имени академика С.П.Королева

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ХИМИИ

Методические указания

Самара 1991

Составители: В.А.Векслина, (Лаб.работы 1,2,3,4,5)
Г.А.Алемаскина (Лаб.работы 1,2,3,4)
В.В.Ващенко (Лаб.работы 1,2,3)
Л.Г.Джериппа (Лаб.работы 4,5)
С.К.Адыширия-Заде (Лаб.работа 5)
В.М.Седова (Лаб.работа 5)

УДК 543.063

Лабораторные работы по химии: Метод.указания /Куйбышев. авиац.ин-т; Сост. С.К.Адыширия-Заде, Г.А.Алемаскина, В.В.Ващенко, В.А.Векслина, Л.Г.Джериппа, В.М.Седова. Самара, 1991. 44 с.

Методические указания являются руководством к лабораторным работам, в которых используются инструментальные методы анализа для определения некоторых количественных характеристик веществ, систем или процессов.

Предназначены для студентов, изучавших курс общей и неорганической химии. Составлены преподавателями кафедры "Химия".

Печатается по решению редакционно-издательского совета Куйбышевского ордена Трудового Красного Знамени авиационного института имени академика С.П.Королева

Рецензенты: И.К.М о и с е в, В.Э.И з в а ж е в,
Г.В.Ч е р т к о в

Лабораторная работа I

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ТЕРМОДИНАМИКА ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА

Ц е л ь р а б о т ы: измерение ЭДС гальванических элементов и вычисление термодинамических характеристик процессов, протекающих в них.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Окислительно-восстановительные потенциалы.

Направление окислительно-восстановительных реакций

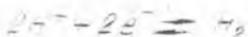
Если электрод из инертного металла, например, платины, поместить в раствор, содержащий окисленную и восстановленную формы вещества, например, Fe^{3+} и Fe^{2+} , то на границе электрод-раствор через некоторое время устанавливается равновесие, характеризуемое соотношением



при определенном избытке или недостатке электронов на электроде. Потенциал этого электрода называют окислительно-восстановительным потенциалом.

Если активности ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} равны 1 моль/л, то возникает стандартный окислительно-восстановительный потенциал, который обозначается $E^0_{ок/вос}$. В частности, для данной системы $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0,77В$.

Чтобы иметь возможность сравнивать между собой потенциалы различных электродов, их величины измеряют относительно стандартного электрода сравнения. Таким электродом выбран электрод, на котором устанавливается равновесие



при активности ионов водорода (a_{H^+}), равной 1 моль/л, а давления водорода, равном 101,3 кПа. Это так называемый стандартный водородный электрод.

Величина окислительно-восстановительного потенциала является количественной характеристикой как процесса окисления, так и обратного ему процесса восстановления. Чем больше окислительно-восстановительный потенциал, тем сильнее окислитель. Чем меньше этот потенциал, тем сильнее восстановитель.

Зависимость окислительно-восстановительного потенциала от активности окисленной и восстановленной форм вещества в растворе выражается уравнением Нернста

$$E_{ок/вос} = E_{ок/вос}^{\circ} + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{a_{ок}}{a_{вос}}, \quad (1)$$

где E — потенциал при любой активности окисленной и восстановленной форм вещества;

E° — стандартный окислительно-восстановительный потенциал;

R — газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К);

F — постоянная Фарадея, 96500 Кл;

T — абсолютная температура;

n — число молей электронов, принимаемых окисленной формой при превращении ее в восстановленную;

$a_{ок}$ и $a_{вос}$ — активности окисленной и восстановленной форм.

Активность является эффективной концентрацией и связана с концентрацией уравнением

$$a = f \cdot c,$$

где f — коэффициент активности, который характеризует отличие свойств данного раствора от идеального.

Для сильно разбавленных растворов $f \approx 1$ и активность примерно равна концентрации. Коэффициенты активности ионов в водных растворах некоторых электролитов при 25°C приведены в табл. I.

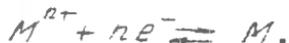
После подстановки численных значений R , T и F , уравнение Нернста приобретает вид для 298 К (25°C)

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ок}}{a_{вос}}, \quad (2)$$

Т а б л и ц а I
Средние коэффициенты активности ионов f_{\pm} в водных
растворах некоторых электролитов .. при 25⁰C

| Молярность раствора, M | $ZnSO_4$ | $CuSO_4$ | $FeSO_4$ |
|---------------------------|----------|----------|----------|
| 0,05 | 0,202 | 0,217 | 0,202 |
| 0,01 | 0,387 | 0,438 | 0,387 |
| 0,02 | 0,298 | 0,317 | - |
| 0,1 | 0,150 | 0,154 | 0,150 |
| 0,2 | 0,104 | 0,104 | 0,104 |
| 1 | 0,043 | 0,043 | - |

Применительно к электродному процессу типа



где M - металл, уравнение Нернста можно записать так:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{M^{n+}}. \quad (3)$$

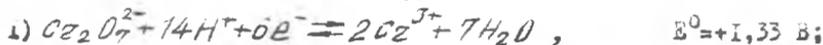
Разность потенциалов окислителя и восстановителя (ΔE) связана с энергией Гиббса (ΔG) следующим соотношением:

$$\Delta G = -\Delta E n F, \quad (4)$$

и поэтому ΔE может быть критерием при определении направления окислительно-восстановительных реакций. Если $\Delta E > 0$, то реакция может протекать самопроизвольно слева направо. При этом $\Delta G < 0$, согласно (4).

П р и м е р I. Возможна ли реакция иодид-иона с бихромат-ионом в кислой среде?

Выпишем из таблицы стандартных величин окислительно-восстановительных потенциалов нужные нам полуреакции и потенциалы:



Согласно условию задачи, вторую полуреакцию перепишем в обратном направлении:



а затем сложим ее с первой, предварительно уравнив по числу электронов. Получим нужную нам предполагаемую реакцию



В этой реакции Cr^{+6} - окислитель, J^- - восстановитель:

$$\Delta E^{\circ} = E_{ок}^{\circ} - E_{вос}^{\circ} = 1,33 - 0,53 = 0,8 \text{ В} > 0.$$

следовательно, реакция возможна.

Для стандартных условий можно записать:

$$\Delta G^{\circ} = -\Delta E^{\circ} n F, \quad (5)$$

где ΔE° - разность стандартных электродных потенциалов ($E_{ок}^{\circ} - E_{вос}^{\circ}$).

Если в системе протекает обратная электрохимическая окислительно-восстановительная реакция



то энергия Гиббса этой реакции связана с константой равновесия реакции следующим соотношением:

$$-\Delta G = RT \ln K - RT \ln \frac{a_C^p a_D^q}{a_A^m a_B^n}, \quad (6)$$

называемым изотермой химической реакция.

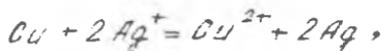
Из уравнений (4) и (6) можно получить:

$$\Delta E n F = RT \ln K - RT \ln \frac{a_C^p a_D^q}{a_A^m a_B^n}. \quad (7)$$

Упростив это уравнение и решив его относительно $\lg K$, получим

$$\lg K = \frac{\Delta E n}{0,059} + \lg \frac{a_C^p a_D^q}{a_A^m a_B^n}. \quad (8)$$

Для реакции типа



протекающей в гальваническом элементе, уравнение (8) запишется в следующем виде:

$$\lg K = \frac{\Delta E^0}{0,059} + \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Ag}^+}^2}, \quad (9)$$

где $a_{\text{Cu}^{2+}}$ и a_{Ag^+} — исходные активности соответствующих ионов в растворе.

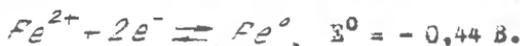
Если активности потенциалобразующих ионов в растворе равны 1, то уравнение (8) принимает вид

$$\lg K = \frac{\Delta E^0 n}{0,059}. \quad (10)$$

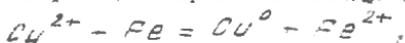
Таким образом, пользуясь соотношениями (8), (9) и (10) можно по значениям ΔE или ΔE^0 вычислить константу равновесия соответствующей реакции.

Пример 2. Можно ли полностью вытеснить медь из раствора сульфата меди железными опилками?

Решение. Стандартные электродные потенциалы меди и железа:



Предполагаемая реакция выражается следующим уравнением:



$$\Delta E^0 = 0,34 - (-0,44) = 0,78 \text{ В},$$

$n = 2$, поэтому

$$\lg K = \frac{2 \cdot 0,78}{0,059} = 26,4, \quad \text{т.е. } K = 10^{26,4}.$$

Константа равновесия указанной реакции выражается уравнением

$$K = \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}},$$

где $a_{Fe^{2+}}$ - равновесная активность ионов Fe^{2+} ;

$a_{Cu^{2+}}$ - равновесная активность ионов Cu^{2+} .

Вывод. В состоянии равновесия активность ионов железа в растворе больше активности ионов меди в 10^{26} раз. Следовательно, процесс протекает практически полностью.

Гальванический элемент

Гальванический элемент состоит из двух электродов-металлов, погруженных в растворы электролитов, содержащих одноименные ионы с металлом. Анодом является металл с меньшим электродным потенциалом, катодом - с большим потенциалом. На аноде происходит процесс окисления, на катоде - восстановления.

В гальваническом элементе химическая энергия окислительно-восстановительной реакции превращается в электрическую, так как процессы окисления и восстановления пространственно разделены и, благодаря этому, во внешней цепи возникает направленное перемещение электронов - электрический ток. Растворы электролитов соединяются при помощи ионного проводника.

Например, схема гальванического элемента, приведенного на рисунке, в основе работы которого лежит реакция

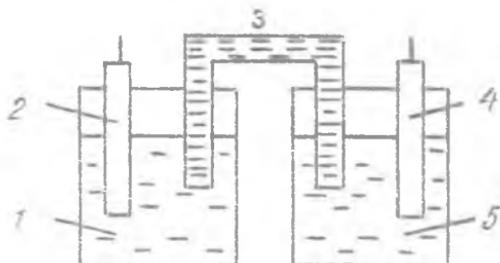
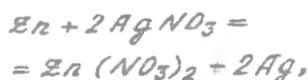


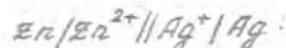
Схема гальванического элемента: 1 - сосуд с раствором сульфата цинка; 2 - электрод цинковый; 3 - солевой мостик; 4 - электрод серебряный; 5 - сосуд с раствором сульфата серебра



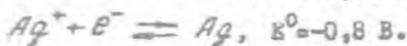
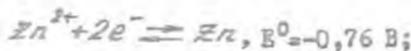
изображается следующим образом



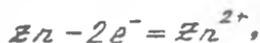
или в ионной форме:



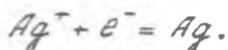
Стандартные электродные потенциалы:



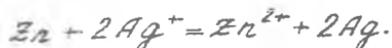
Отсюда следует, что цинк - анод, серебро - катод. На аноде цинк окисляется:



на катоде ионы серебра восстанавливаются:



Складывая уравнения электродных процессов, уравняв их по числу электронов, получаем суммарное уравнение реакций в ионной форме:



Разность обратимых электродных потенциалов катода и анода называется электродвижущей силой (ЭДС) гальванического элемента. Обозначим ее ΔE :

$$\Delta E = E_K - E_A. \quad (11)$$

Если условия стандартные, то наблюдаемая при этом ЭДС называется стандартной (ΔE^0). Она равна разности стандартных электродных потенциалов:

$$\Delta E^0 = E_K^0 - E_A^0. \quad (12)$$

Например, для серебряно-цинкового гальванического элемента

$$\Delta E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

или для стандартных условия

$$\Delta E^0 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = 0,8 - (-0,76) = 1,56 \text{ В}.$$

ЭДС гальванического элемента можно измерить экспериментально с достаточно большой точностью. Измерив ЭДС (ΔE), можно вычислить ΔG реакции, протекающей в гальваническом элементе, пользуясь уравнением (4), и K равновесия, пользуясь уравнением (9). Измеряя ЭДС

при разных температурах, можно вычислить также изменение энтропии реакции:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S, \quad (13)$$

и, следовательно, согласно (4)

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p. \quad (14)$$

Подставив значение ΔG и ΔS в уравнение

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S, \quad (15)$$

можно вычислить изменение энтальпии реакции. Или выразив ΔG и ΔS через ЭДС, получим

$$\Delta H = -\Delta E n F + n F T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = n F \left[T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p - \Delta E \right]. \quad (16)$$

УКАЗАНИЯ ПО ПРОВЕДЕНИЮ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

З а д а н и е I

Составьте цинк-медный гальванический элемент, в котором электроды погружены в растворы своих ионов с концентрацией, равной 1 моль/л. Измерьте ЭДС.

Нарисуйте схему элемента, напишите анодный и катодный процессы и химическую реакцию, протекающую в элементе.

Вычислите по уравнению Нернста (3) потенциалы цинка и меди, а затем теоретическую ЭДС (II). Сравните эту величину с измеренной. По измеренной величине ΔE вычислите изменение энергии Гиббса по уравнению (4) и константу равновесия по уравнению (9). Сделайте вывод о направлении реакции, протекающей в элементе, на основе величины ΔG и о полноте протекания реакции на основе K равновесия (см. пример 2).

З а д а н и е 2

Составьте железоцинковый гальванический элемент, в котором электроды погружены в растворы своих ионов с концентрацией, равной 0,1 моль/л. измерьте ЭДС.

Нарисуйте схему элемента, напишите анодный и катодный процессы и химическую реакцию, протекающую в элементе.

Вычислите по уравнению Нернста (3) потенциалы железа и цинка, а затем теоретическую ЭДС (II). Сравните эту величину с измеренной. По измеренной величине ΔE вычислите изменение энергии Гиббса по уравнению (4) и K равновесия по уравнению (9).

Сделайте вывод о направлении реакции, протекающей в элементе, на основе величины ΔG и о полноте протекания реакции на основе K равновесия (см. пример 2).

З а д а н и е 3

Составьте железомедный гальванический элемент, в котором электроды погружены в растворы своих ионов с концентрацией 0,1 моль/л. Измерьте ЭДС. Нарисуйте схему элемента. Напишите анодный и катодный процессы и химическую реакцию, протекающую в элементе.

Вычислите по уравнению Нернста (3) потенциалы железа и меди, а затем теоретическую ЭДС (II). Сравните эту величину с измеренной. По измеренной величине ΔE вычислите изменение энергии Гиббса по уравнению (4) и K равновесия по уравнению (9).

Сделайте вывод о направлении реакции, протекающей в элементе, на основе величины ΔG и о полноте протекания реакции на основе K равновесия (см. пример 2).

З а д а н и е 4

Составьте цинк-медные гальванические элементы, в которых электроды погружены в растворы своих солей с концентрацией ионов меди 0,1 моль/л и концентрациями ионов цинка 0,01; 0,05 и 0,1 моль/л.

Измерьте ЭДС гальванических элементов. Нарисуйте схему одного из них. Напишите анодный и катодный процессы и химическую реакцию, протекающую в элементе. По уравнению Нернста (3) вычислите электродные потенциалы меди и цинка во всех растворах. Как меняется потенциал цинка с изменением концентрации?

З а д а н и е 10

Составьте цинк-медный гальванический элемент, в котором электроды погружены в растворы своих ионов с концентрацией ионов цинка $0,1$ моль/л и концентрацией ионов меди $0,1$ моль/л. Измерьте ЭДС.

Нарисуйте схему элемента, напишите анодный и катодный процессы и химическую реакцию, протекающую в элементе.

Вычислите по уравнению Нернста (3) потенциалы цинка и меди, а затем теоретическую ЭДС (11). Сравните эту величину с измеренной. По измеренной ΔG вычислите изменение энергии Гиббса по уравнению (4) и константу равновесия по уравнению (9).

Сделайте вывод о направлении реакции, протекающей в элементе на основе ΔG и о полноте протекания реакции на основе Δ равновесия (см. пример 2).

Приготовление растворов

Даны исходные растворы сульфатов цинка, меди и железа с концентрациями

$C_{ZnSO_4} = 1$ моль/л; $C_{CuSO_4} = 1$ моль/л; $C_{FeSO_4} = 0,4$ моль/л.

Растворы для гальванических элементов готовят из исходных растворов разбавлением. Для этого исходный раствор наливают в бюретку, затем сливают необходимый объем раствора в мерную колбу и добавляют до метки дистиллированной воды. Колбу закрывают и тщательно перемешивают. В данной работе используется мерная колба емкостью 200 мл. Объем исходного раствора, необходимый для приготовления нужного раствора, указан в табл. 2.

Например, нужно приготовить раствор сульфата цинка с концентрацией $0,1$ моль/л. Из табл. 2 видно, что следует отмерить с помощью бюретки 20 мл исходного раствора в мерную колбу на 200 мл, добавить до метки дистиллированной воды и тщательно перемешать.

Т а б л и ц а 2

Приготовление растворов для гальванических элементов

| № задания | Молярная концентрация сульфата цинка, моль/л | Объем исходного раствора, мл | Молярная концентрация сульфата меди, моль/л | Объем исходного раствора, мл | Молярная концентрация сульфата железа, моль/л | Объем исходного раствора, мл |
|-----------|--|------------------------------|---|------------------------------|---|------------------------------|
| 1 | 1 | | 1 | | | |
| 2 | 0,1 | 20 | | | 0,1 | 50 |
| 3 | | | 0,1 | 20 | 0,1 | 50 |
| 4 | 0,01 0,05 0,1 | 2 10 20 | 0,1 | 20 | | |
| 5 | 0,1 | 20 | | | 0,01 0,05 0,1 | 5 25 50 |
| 6 | | | 0,01 0,05 0,1 | 20 10 20 | 0,05 | 25 |
| 7 | | | | | | |
| 8 | 0,2 | 40 | 1 | | | |
| 9 | | | 0,1 | 20 | | |
| 10 | 0,1 | 20 | 0,1 | 20 | | |

Лабораторная работа 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ НЕУСТОЙЧИВОСТИ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Ц е л ь р а б о т ы: измерение потенциала медного электрода в растворе, содержащем комплекс меди с аммиаком и этилендиамином, и расчет константы неустойчивости этих комплексов.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Важнейшей характеристикой комплексов, определяющей их устойчивость, является константа неустойчивости. Для ее расчета используется метод измерения потенциала электрода в растворе, содержащем комплекс металла, так как существует связь между константой неустойчивости комплексного иона и потенциалом металлического электрода в растворе, содержащем комплексное соединение.

Если диссоциацию комплекса представить в общем виде уравнением



то

$$K_{\text{неуст}} = (a_{M^n} a_{X^m}) / a_{M_n X_m} \quad (1)$$

а

$$a_{M^n} = (K_{\text{неуст}} a_{M_n X_m}) / a_{X^m} \quad (2)$$

Из уравнения (2) видно, что активность ионов металла в растворе комплексного соединения зависит от константы неустойчивости и активности комплекса, а также от активности лиганда.

Активность ионов металла влияет на равновесный потенциал этого металла в соответствии с уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^n} \quad (3)$$

Подставив соотношение (2) в уравнение (3), получим

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \lg (K_{\text{неуст}} a_{\text{мехл}}) / a_X^m = E^0 + \frac{RT}{nF} \lg K_{\text{неуст}} + \frac{RT}{nF} \lg a_{\text{мехл}} / a_X^m, \quad (4)$$

где E — равновесный потенциал металла в растворе его комплекса.

После подстановки в уравнение (4) численных значений R , T , F и перевода натурального логарифма в десятичный получим

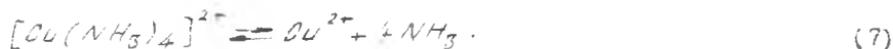
$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg K_{\text{неуст}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{мехл}}}{a_X^m}, \quad (5)$$

отсюда

$$\lg K_{\text{неуст}} = \frac{E - E^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{мехл}}}{a_X^m}}{0,059/n}. \quad (6)$$

Измерив равновесный потенциал металла в растворе комплекса и зная значения активностей недиссоциированного комплекса и лиганда, можно рассчитать $K_{\text{неуст}}$ комплекса.

Например, в растворе аминокомплекса меди устанавливается равновесие:



Равновесный потенциал меди в растворе этого комплекса описывается уравнением

$$E = E^0 + 0,029 \lg K_{\text{неуст}} - 0,029 \lg \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{a_{\text{NH}_3}^4}. \quad (8)$$

Отсюда

$$\lg K_{\text{неуст}} = [E - E^0 - 0,029 \lg \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{4 \lg a_{\text{NH}_3}}] / 0,029.$$

Для разбавленных растворов

$$\lg K_{\text{неуст}} = [E - E^0 - 0,029(\lg C[Cu(NH_3)_4]^{2+} - 4 \lg C_{NH_3})] / 0,029. \quad (10)$$

Равновесная концентрация комплексного иона принимается равной начальной концентрации сульфата меди, а равновесная концентрация лиганда рассчитывается по формуле

$$C_{NH_3} = C_{\text{нач}} NH_3 - 4 C_{\text{нач}} CuSO_4. \quad (11)$$

В растворе комплекса меди с этилендиамином устанавливается равновесие:



и, следовательно, формула для расчета $\lg K_{\text{неуст}}$ запишется так:

$$\lg K_{\text{неуст}} = \frac{E - E^0 - 0,029(\lg C[Cu(ED)_2]^{2+} - 2 \lg C_{ED})}{0,029}. \quad (13)$$

Равновесная концентрация комплексного иона принимается равной начальной концентрации сульфата меди, а равновесная концентрация лиганда рассчитывается по формуле

$$C_{ED} = C_{\text{нач}} ED - 2 C_{\text{нач}} CuSO_4. \quad (14)$$

УКАЗАНИЯ ПО ПРОВЕДЕНИЮ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

Задание I

Определение K неустойчивости аминоккомплексов меди.

На установке (см. рисунок) измерить потенциал медного электрода в растворе (I), содержащем I моль/л сульфата меди. Для этого залить I M раствор сульфата меди в ячейку, погрузить в него медный электрод, предварительно зачищенный наждачной бумагой и промытый водой. Измерить электродный потенциал и записать его значение в табл. I. Затем отсое-

динить электрод от цепи и промыть его водой. Измерить электродный потенциал в растворе (2), содержащем 0,1 моль/л сульфата меди и 0,8 моль/л аммиака, в растворе (3), содержащем 0,1 моль/л сульфата меди и 1 моль/л аммиака, и в растворе (4), содержащем 0,1 моль/л сульфата меди и 1,2 моль/л аммиака. Полученные результаты записать в табл. I. Рассчитать по уравнению (10) константу неустойчивости амминокомплексов меди и сравнить результаты с теоретической величиной.

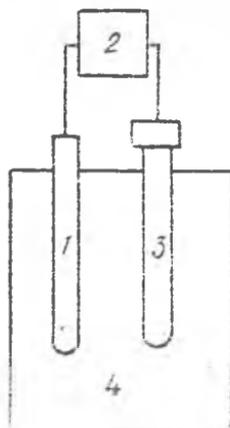


Схема установки для измерения потенциала металлического электрода: 1-исследуемый электрод; 2-рН-метр 340; 3-электрод сравнения; 4-ячейка

Т а б л и ц а I

| Раствор | концентрация комплекса, моль/л | Концентрация свободного лиганда, моль/л | Потенциал медного электрода в растворах I, 2, 3, 4, B | Константа неустойчивости | |
|---------|--------------------------------|---|---|--------------------------|---------------|
| | | | | вычисленная | теоретическая |
| | | | | | |

Приготовление растворов амминокомплексов меди:

2) 0,1 м $CuSO_4$ и 0,8 м NH_3

В колбу емкостью 100 мл налить пипеткой 6 мл 25% NH_3 , разбавить водой примерно до 50 мл и добавить из бюретки 10 мл 1 М раствора $CuSO_4$. до метки довести дистиллированной водой и тщательно перемешать.

3) 0,1 м $CuSO_4$ и 1 м NH_3

В колбу емкостью 100 мл налить пипеткой 7,6 мл 25% NH_3 , разбавить водой примерно до 50 мл и добавить из бюретки 10 мл 1 М раствора $CuSO_4$. До метки довести дистиллированной водой и тщательно перемешать.

4) 0,1 М $CuSO_4$ и 1,2 М NH_3

В колбу емкостью 100 мл налить пипеткой 9 мл 25% NH_3 , разбавить водой примерно до 50 мл и добавить из бюретки 10 мл 1 М раствора $CuSO_4$. До метки довести дистиллированной водой и тщательно перемешать.

З а д а н и е 2

Определение константы неустойчивости комплексов меди с этилендиамином (E_{II}). измерить электродный потенциал в растворе (5), содержащем 0,1 моль/л $CuSO_4$ и 0,5 моль/л E_{II} , в растворе (6), содержащем 0,1 моль/л $CuSO_4$ и 1 моль/л E_{II} , и в растворе (7), содержащем 0,1 моль/л $CuSO_4$ и 1,5 моль/л E_{II} . Полученные результаты записать в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

| Раствор | Концентрация комплекса, моль/л | Концентрация свободного лиганда, моль/л | Потенциал медного электрода в растворе I, В | Потенциал медного электрода в растворах 5, 6, 7, мВ | Константа неустойчивости | |
|---------|--------------------------------|---|---|---|--------------------------|---------------|
| | | | | | вычисленная | теоретическая |
| | | | | | | |

Приготовление растворов комплексов меди с этилендиамином (E_{II}):

5) 0,1 М $CuSO_4$ и 0,5 М E_{II}

В колбу емкостью 100 мл налить из бюретки 15 мл E_{II} , разбавить водой примерно до 50 мл и добавить из бюретки 10 мл 1 М раствора $CuSO_4$. До метки довести дистиллированной водой и тщательно перемешать.

6) 0,1 М $CuSO_4$ и 1 М E_{II}

В колбу емкостью 100 мл налить из бюретки 30 мл E_{II} , разбавить водой примерно до 50 мл и добавить из бюретки 10 мл 1 М раствора $CuSO_4$. До метки довести дистиллированной водой и тщательно перемешать.

7) 0,1 М $CuSO_4$ и 1,5 М E_{II}

В колбу емкостью 100 мл налить из бюретки 45 мл E_{II} , разбавить водой примерно до 50 мл и добавить из бюретки 10 мл 1 М раствора $CuSO_4$. До метки довести дистиллированной водой и тщательно перемешать. Рассчитать по уравнению (13) константу неустойчивости и сравнить результаты с теоретической величиной.

Порядок операций при работе на рН - метре 340

1. Включить рН - метр в сеть.
 2. Ручку 3 установить в положение в соответствии с температурой раствора.
 3. Зачистив наждачной бумагой медный электрод, ополоснуть его исследуемым раствором и налить в стаканчик раствор для измерения потенциала.
 4. Установить верхнюю ручку рН-метра на " mV ".
Если стрелка прибора уходит за пределы шкалы (влево), то положение ручки изменить с $+mV$ на $-mV$. Если стрелка прибора уходит за пределы шкалы (вправо), то необходимо изменить пределы измерения ручкой 2.
 5. Ручку размаха измерения установить вначале на грубое измерение (1500 mV) и по показаниям нижней шкалы определить приблизительную величину потенциала. Затем переключить эту ручку на точное измерение (300 mV) и по верхней шкале снять точные показания.
- Примечание. После снятия каждого показания ручку переключить на грубое измерение.

П р и м е р. При грубом размахе измерения стрелка установилась на цифре 4 по нижней шкале, значит ручку предела измерения нужно установить в положение 2-5. Затем размах переключить на точное измерение.

ние. По верхней шкале стрелка должна показать на цифру 2. Это означает - 0,4 В, так как в данном примере по верхней шкале "0" соответствует - 0,2 В, "1" - 0,3 В, "2" - 0,3 В, "2" - 0,4 В и т.д.

б. По окончании работы прибор выключить из сети, раствор вылить, электроды промыть и оставить в дистиллированной воде.

Лабораторная работа 3

Э Л Е К Т Р О Л И З

ц е л ь р а б о т ы - измерение электродных потенциалов катода и анода, анализ электродных процессов и поляризационных кривых и расчет напряжений разложения водных растворов некоторых электролитов.

Т Е О Р Е Т И Ч Е С К И Е О С Н О В Ы Э К С П Е Р И М Е Н Т А

выполнению работы должно предшествовать изучение и усвоение понятий: равновесный электродный потенциал, стандартный электродный потенциал, ряд стандартных электродных потенциалов, уравнение Нерста и вычисление электродных потенциалов по уравнению Нерста.

Э л е к т р о л и з о м называется процесс химического превращения, происходящий в результате действия электрического тока на электролит.

электролиз - важная отрасль металлургии. Электролиз водных растворов используется для получения меди, висмута, сурьмы, олова, свинца, никеля, кобальта, кадмия, цинка, марганца, хрома, благородных и рассеянных металлов. С помощью электролиза расплавленных солевых систем получают алюминий, магний, бериллий, титан, щелочные металлы. Большое значение в промышленности имеет гальванотехника - нанесение металлических покрытий с помощью электролиза.

Электролиз проводят, используя внешний источник тока.

источник постоянного тока передает электроны от одного электрода (анода), к другому электроду (катоде). поэтому анод имеет положительный заряд, катод - отрицательный. на катоде происходит процесс восстановления электронов, т.е. восстановление, на аноде - процесс отдачи электронов - окисление.

химические реакции, протекающие при электролизе, зависят от природы электролита, растворителя и материала электродов.

При изучении процесса электролиза используют экспериментальную величину, которая характеризует общие затраты энергии для разложения

электролита на продукты электролиза. Эта величина - напряжение разложения.

Напряжение разложения - минимальное внешнее напряжение, при превышении которого наблюдается резкое возрастание силы тока и начинается длительный электролиз. Напряжение разложения \mathcal{U} равняется разности потенциалов разряда анода φ_a и катода φ_k .

Потенциал разряда - минимальный потенциал, при превышении которого начинается устойчивое протекание электродного процесса данной природы.

Обычно потенциал разряда либо потенциал выделения того или иного вещества на электроде отличается от равновесного электродного потенциала. Потенциал разряда можно представить следующим образом:

$$\varphi_a = \varphi_a(\text{равн}) + \Delta\varphi_a(\text{конц}) + \zeta_a, \quad (2)$$

$$\varphi_k = \varphi_k(\text{равн}) + \Delta\varphi_k(\text{конц}) + \zeta_k, \quad (3)$$

где $\varphi(\text{равн})$ - равновесный (обратимый) потенциал электрода из продукта электродного процесса,

$\Delta\varphi(\text{конц})$ - концентрационная поляризация,

ζ - перенапряжение.

концентрационная поляризация $\Delta\varphi(\text{конц})$ заключается в изменении потенциала электрода вследствие изменения концентрации окисленной и восстановленной форм вещества в процессе электролиза на границе электрод - электролит.

концентрационная поляризация обычно имеет значительную величину в том случае, когда в результате электродного процесса концентрация веществ, определяющих потенциал, изменяется в приэлектродном слое на несколько порядков. Такое явление обычно можно наблюдать в тех случаях, когда равновесная концентрация этих веществ достаточно низкая.

Перенапряжение ζ - это сдвиг потенциала от равновесного значения, обусловленный замедленным протеканием стадии разряда-ионизации. Величина перенапряжения зависит от плотности тока, природы электродного процесса, условий его протекания и материала электрода.

Перенапряжение металлов обычно величина незначительная. Перенапряжение выделения газов водорода и кислорода - величина в некоторых случаях довольно большая.

При расчетах потенциалов разряда можно использовать величины перенапряжения, данные в табл. I.

Т а б л и ц а I

Перенапряжение выделения некоторых газов, В

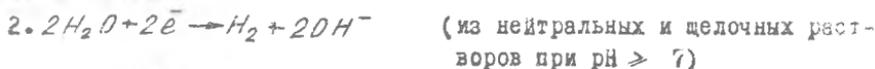
| Материал электрода | Вещество | | |
|---------------------|----------|----------|------|
| | Водород | Кислород | Хлор |
| <i>Pt</i> гладкая | -0,09 | 0,45 | 0,0 |
| <i>Pt</i> платинир. | 0,0 | 0,25 | 0,0 |

Особенности электролиза водных растворов электролитов

При электролизе водных растворов электролитов возможно электролитическое разложение воды, т.е. выделение водорода на катоде и кислорода на аноде.

К а т о д н ы е п р о ц е с с ы

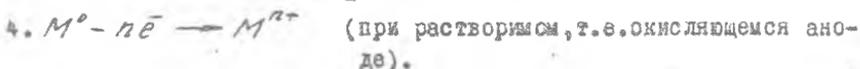
На катоде возможны следующие процессы:



В первую очередь будет протекать тот процесс, которому соответствует больший электродный потенциал.

А н о д н ы е п р о ц е с с ы

На аноде возможны следующие процессы:

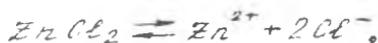


В первую очередь протекает тот процесс, которому соответствует меньший электродный потенциал.

Анионы кислородных кислот, такие как SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} и т.д., при электролизе водных растворов не окисляются. В этом случае окисляется H_2O или OH^- в зависимости от рН раствора.

И р и е р. Электролиз 1 М водного раствора хлорида цинка с платиновыми электродами.

Хлорид цинка в водном растворе диссоциирует на ионы:



Запишем возможные катодные процессы:



Вычислим φ_K для каждого из них по формуле (3):

$$\varphi_K(1) = \varphi_{Zn}^0 + \Delta\varphi_{конц} + \varphi_{эл} = -0,76 + 0 + 0 = -0,76 \text{ В, для первого;}$$

$$\varphi_K(2) = \varphi_{H_2} + \Delta\varphi_{конц} + \varphi_{эл}, \text{ для второго.}$$

Потенциал водорода в нейтральной среде $\varphi_{H_2} = -0,41 \text{ В (табл. 2)}$.

Т а б л и ц а 2

Электродные потенциалы, В

| вещество | р е з у л т а т | | | |
|-----------------|-----------------|--------|--------|---------|
| | стандартные | рН = 7 | рН = 0 | рН = 14 |
| K | - 2,9 | | | |
| Na | - 2,7 | | | |
| Al | - 1,67 | | | |
| Zn | - 0,76 | | | |
| Fe | - 0,44 | | | |
| Ni | - 0,25 | | | |
| H ₂ | - 0,0 | - 0,41 | 0,0 | - 0,82 |
| O ₂ | + 0,41 | + 0,82 | + 1,23 | + 0,41 |
| Cl ₂ | + 1,36 | | | |

Согласно электродной реакции при выделении водорода среда в приэлектродном пространстве становится щелочной, следовательно, имеет место концентрационная поляризация.

Исходя из уравнения Нернста

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_{ок}}{a_{восст}}$$

после некоторых преобразований и упрощений можно получить следующее уравнение для расчета концентрационной поляризации на катоде:

$$\Delta \varphi_{конц} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_0}{C_K}, \quad (4)$$

где n - количество электронов, участвующих в электродной реакции,
 C_0 - начальная концентрация ионов вещества, выделяющегося на электроде,

C_K - концентрация ионов в приэлектродном пространстве, устанавливающаяся в результате электродной реакции.

Принимая, что в приэлектродном пространстве $pH=14$, а $C_H^+ = 10^{-14}$, получим

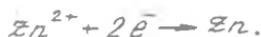
$$\Delta \varphi_{конц} = \frac{0,059}{1} \lg \frac{10^{-14}}{10^{-7}} = -0,41 \text{ В.}$$

Согласно табл. I, $\varphi_{H_2} = -0,09 \text{ В.}$

Таким образом, $\varphi_K(2) = -0,41 - 0,09 = -0,50 \text{ В.}$

Сравнивая $\varphi_K(1)$ и $\varphi_K(2)$, приходим к выводу, что первый процесс протекает легче.

Итак, катодный процесс:



Запишем возможные анодные процессы:



Вычислим φ_a для каждого из них по формуле (2):

для первого $\varphi_a(1) = \varphi_{Cl_2} + \Delta \varphi_{конц} + \varphi_{Cl_2} = 1,36 + 0 + 0 = 1,36 \text{ В,}$

для второго $\varphi_a(2) = \varphi_{O_2} + \Delta \varphi_{конц} + \varphi_{O_2}.$

Потенциал кислорода в нейтральной среде $\varphi_{O_2} = 0,82$ В (табл.2). Согласно электродной реакции при выделении кислорода среда в приэлектродном пространстве становится кислой, значит имеет место концентрационная поляризация, рассчитываемая по уравнению

$$\Delta \varphi_{\text{конц}} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_H}{C_K},$$

которое также выводится из уравнения Нернста.

Принимая, что в приэлектродном пространстве $pH = 0$, а $pOH = 14$ ($C_{OH^-} = 10^{-14}$) и, учитывая, что кислород выделяется при окислении ионов OH^- ($n = 1$), вычислим $\Delta \varphi_{\text{конц}}$ на аноде:

$$\Delta \varphi_{\text{конц}} = \frac{0,059}{1} \lg \frac{10^{-7}}{10^{-14}} = 0,41 \text{ В.}$$

Согласно табл. I $\varphi_{O_2} = 0,45$

Таким образом, $\varphi_{a(2)} = 0,82 + 0,41 + 0,45 = 1,68$ В.

Сравнивая $\varphi_{a(1)}$ и $\varphi_{a(2)}$, делаем вывод, что первый процесс протекает легче.

Итак, а н о д н ы й п р о ц е с с: $2Cl^- - 2e = Cl_2$.

На катоде выделяется цинк, на аноде - хлор, т.е. хлорид цинка разлагается.

Вычислим напряжение разложения $ZnCl_2$ по формуле (I):

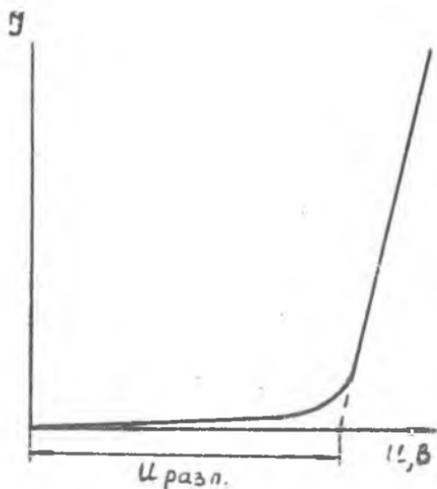
$$u = \varphi_a - \varphi_k = 1,36 - (-0,76) = 2,12 \text{ В.}$$

Вольт-амперная характеристика

Если на электролизер накладывать возрастающее напряжение, то через него будет проходить ток, зависящий от величины наложенного напряжения. Зависимость силы тока от напряжения назовем вольт-амперной характеристикой. На рис. I показана графическая зависимость силы тока (I) от напряжения (V) для хлорида цинка.

Если продлить прямолинейный участок подъема тока до пересечения с осью абсцисс, получим величину напряжения разложения u .

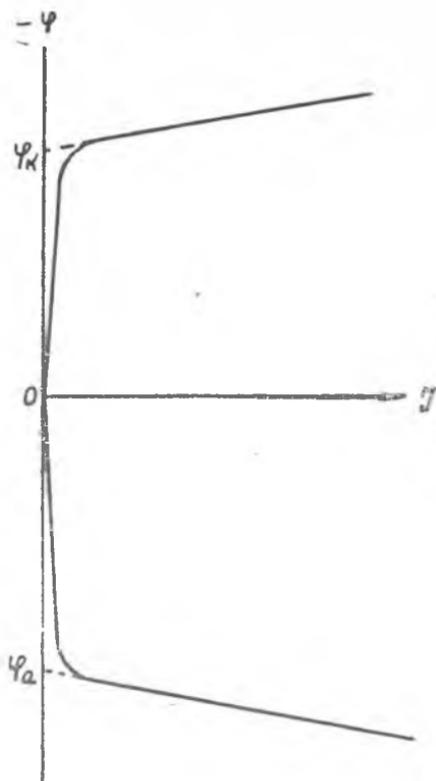
Вольт-амперная кривая - суммарная характеристика процесса электролиза. Она отражает поляризацию катода и анода. На рис. 2 приве-



Р и с. 1. Вольт-амперная кривая

дены графики зависимости отдельных потенциалов катода и анода от силы тока (поляризационные кривые).

Продлив прямолинейные участки на ось абсцисс, получим величины потенциала разряда катода φ_K и анода φ_A . Разность потенциалов анода и катода ($\varphi_A - \varphi_K$)

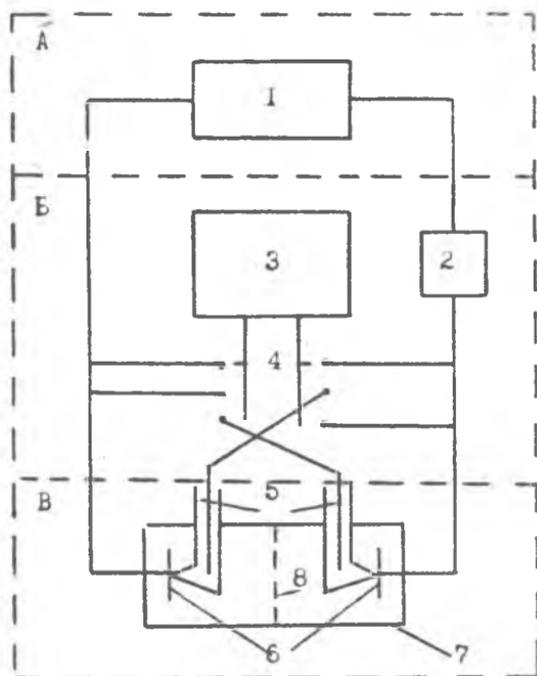


Р и с. 2. Поляризационные кривые катода и анода

есть напряжение разложения $2\mathcal{U}$.
на рис. 3 показана схема установки для изучения процессов электролиза.

УКАЗАНИЯ ПО ПРОВЕДЕНИЮ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

1. Получить задание у преподавателя.
2. Включить в сеть иономер и источник питания Б5-44.
3. Промыть электроды дистиллированной водой.



Р и с.3. Схема установки: А-блок напряжений; Б-блок измерений; В-электролизер; 1-источник тока; 2-амперметр; 3-потенциометр; 4-переключатель; 5-электроды сравнения; 6-рабочие электроды; 7-сосуд электролизера; 8-пористая диафрагма

4. Погрузить электроды в исследуемый раствор.

5. Наложить напряжение на источник питания 0,2 и через Ю с записать показания миллиамперметра. Далее накладывать напряжение по 0,2 В и через Ю с записывать показания прибора. Как только ток начнет расти, напряжение нужно накладывать по 0,1 В и через Ю с записывать показания миллиамперметра. Запись вести до тех пор, пока не кончится шкала миллиамперметра. Одновременно при наложенном потенциале измерить на ионмере потенциал катода (при включенном тумблере " катод " - влево) и анода (при включенном тумблере

ре "анод" - вправо). Записать показания по нижней шкале прибора. Потенциал анода измерить при отжатой кнопке (I), при измерении потенциала катода кнопку нужно утопить, если стрелка мономера зашкалила влево.

Примечание. I. При наложении напряжения на источнике питания, с переходом к целым вольтам необходимо десятые доли вольта, которые накладываются кодовым переключателем 2 сбросить до нуля, а затем кодовым переключателем I наложить целые единицы.

2. После снятия поляризационных кривых в растворах $CuCl_2$, $NiCl_2$, $ZnCl_2$, $ZnSO_4$ необходимо обработать платиновые электроды в азотной кислоте и затем тщательно промыть их дистиллированной водой.

6. После работы мономер и источник питания выключить, вылить электролит, промыть электроды и стакан водой и оставить электроды в растворе хлорида калия.

Обработка результатов и оформление отчета

1. Написать название работы.
2. Написать название, формулу изучаемого электролита и диссоциацию его на ионы.
3. Нарисовать схему установки.
4. Провести анализ электродных процессов (см. пример). Написать возможные электродные процессы. Вычислить соответствующие электродные потенциалы. Сделать выводы о действительных электродных процессах. Записать φ_K и φ_A . Вычислить теоретическую величину напряжения разложения U теор.
5. Составить таблицу измеренных значений напряжения V , силы тока I , потенциалов катода φ_K и анода φ_A .
6. Построить вольт-амперную кривую (см. рис. I). Определить по ней напряжение разложения U эксп.
7. Построить поляризационные кривые катода и анода (см. рис. 2). (определить по ним φ_K эксп и φ_A эксп).
8. Сравнить экспериментальные результаты с теоретическим прогнозом, учитывая, что в работе применяется хлорсеребряный электрод сравнения, имеющий по водородной шкале потенциал +0,203 В.

Лабораторная работа 4

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА И УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ИЗОМОЛЯРНЫХ СЕРИЙ

Ц е л ь р а б о т ы: измерение оптической плотности изомолярных растворов сульфата меди и этилендиамина, определение состава и расчет константы неустойчивости комплекса этилендиаминмеди (II) сульфата.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Колориметрическое определение веществ основано на использовании таких химических реакций, в результате которых происходит изменение окраски анализируемого раствора вследствие образования окрашенных продуктов реакции. Измеряя интенсивность полученной окраски, можно судить о количественном содержании определяемого вещества в растворе, а также о составе и устойчивости комплексных соединений.

При прохождении света через окрашенный раствор некоторое количество световой энергии поглощается, вследствие чего интенсивность светового потока \mathcal{I} , прошедшего через раствор, отличается от интенсивности падающего потока \mathcal{I}_0 . Прохождение света через раствор подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера:

$$\mathcal{I} = \mathcal{I}_0 10^{-\epsilon c l},$$

где ϵ — молярный коэффициент поглощения,
 c — концентрация раствора, моль/л,
 l — толщина слоя, см.

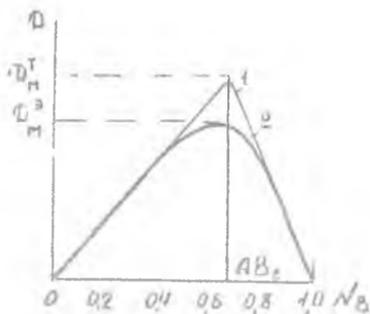
Величина $\lg \mathcal{I}_0 / \mathcal{I}$, т.е. логарифм отношения интенсивности падающего потока к интенсивности потока, выходящего из раствора, имеет важное значение и называется оптической плотностью раствора D .

Молярный коэффициент поглощения представляет собой оптическую плотность раствора концентрации 1 моль/л, находящегося в кювете толщиной 1 см.

Оптическую плотность окрашенных растворов измеряют с помощью специальных оптических приборов — фотоколориметров, принцип действия которых основан на сопоставлении интенсивности световых потоков, прошедших через раствор и растворитель.

Растворы, содержащие окрашенное комплексное соединение при различных молярных отношении образующих его компонентов — комплексообразователя А и лиганда В, но при постоянной молярной (суммарной) концентрации компонентов комплекса, называют изомолярными. На рисунке показано изменение оптической плотности от состава для серии этих растворов. Максимум на кривых $D = f(N_B)$ отвечает стехиометрическому составу комплексного соединения.

Измерив оптическую плотность серии изомолярных растворов и определив положение максимума на соответствующей кривой, можно найти состав комплексного соединения. График 1 отвечает теоретической зависимости, когда внутренняя сфера комплекса не подвергается диссоциации. При ее заметной диссоциации, что типично для многих комплексов, график зависимости D от N_B представляет собой плавную кривую с размытым максимумом, причем $D_{\text{макс}}^{\text{теор}} > D_{\text{макс}}^{\text{эксп}}$.



Зависимость оптической плотности изомолярных растворов от молярной доли лиганда при образовании комплекса AB_2 : 1 — теоретическая кривая, 2 — экспериментальная кривая

Если процесс комплексообразования описывается уравнением $aA + bB = A_aB_b$, то равновесная концентрация комплекса в растворе определяется так:

$$[A_a B_b] = \frac{[A_0]^a}{a} (1-\alpha)^a = \frac{[B_0]^b}{b} (1-\alpha)^b, \quad (1)$$

где $[A_0]$ и $[B_0]$ — начальные концентрации комплексообразователя и лиганда, соответственно, α — степень диссоциации комплексного соединения.

Равновесные концентрации компонентов А и В в растворе равны

$$[A] = [A_0] \alpha \quad \text{и} \quad [B] = [B_0] \alpha. \quad (2)$$

Подставив в выражение для константы неустойчивости равновесные концентрации компонентов А, В и комплекса из уравнений (1) и (2), получаем

$$K_H = \frac{[A_0]^\alpha [B_0]^\beta \alpha^{a+\beta}}{[A_0]/\alpha (1-\alpha)} = \frac{[A_0]^\alpha [B_0]^\beta \alpha^{a+\beta}}{[B_0]/\beta (1-\alpha)}. \quad (3)$$

Это уравнение удобно для расчета константы неустойчивости через степень диссоциации комплекса α и начальные концентрации компонентов $[A_0]$ и $[B_0]$, которые всегда известны.

УКАЗАНИЯ ПО ПРОВЕДЕНИЮ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

В колбах емкостью 50 мл готовят серию изомолярных растворов, содержащих сульфат меди и этилендиамин с суммарной концентрацией 0,05 моль/л и соотношением компонентов от 1:9 до 9:1. Растворы I и II - 0,05 моль/л соответственно сульфата меди и этилендиамина. Растворы 2-10 содержат смеси 22,5 мл 0,05 М раствора $CuSO_4$ и 2,5 мл 0,05 раствора этилендиамина; 20 мл 0,05 М раствора $CuSO_4$ и 5 мл 0,05 М раствора этилендиамина и т.д. (см.таблицу). На фотокolorиметре К - 77 измеряют оптическую плотность растворов, используя кювету толщиной 1 см и зеленый светофильтр. Результаты измерений записывают в таблицу.

Т а б л и ц а

Оптическая плотность изомолярных растворов сульфата меди и этилендиамина

| № раствора | Объем раствора комплексобразователя, мл ($CuSO_4$) | Объем раствора лиганда, мл (этилендиамина) | Мольная доля этилендиамина. | |
|------------|--|--|-----------------------------|----|
| | | | № | II |
| 1 | 25 | 0 | 0 | |
| 2 | 22,5 | 2,5 | 0,1 | |
| 3 | 20,0 | 5,0 | 0,2 | |
| 4 | 17,5 | 7,5 | 0,3 | |
| 5 | 15,0 | 10,0 | 0,4 | |

| № раствора | Объем раствора комплексобразователя, мл (CuSO_4) | Объем раствора лиганда, мл (этилендиамина) | Мольная доля этилендиамина. | |
|------------|---|--|-----------------------------|-----|
| | | | N_B | D |
| 6 | 12,5 | 12,5 | 0,5 | |
| 7 | 10,0 | 15,0 | 0,6 | |
| 8 | 7,5 | 17,5 | 0,7 | |
| 9 | 5,0 | 20 | 0,8 | |
| 10 | 2,5 | 22,5 | 0,9 | |
| 11 | 0 | 25 | 1,0 | |

Затем строят график зависимости оптической плотности растворов от мольной доли лиганда. По положению максимума на кривой зависимости $D=f(N_B)$ находят состав комплекса. Например, если максимум отвечает $N_B = 0,8$, то отношение компонента В к компоненту А в комплексе равно 4:1, а состав комплекса — AB_4 . Проводя касательные к экспериментальной кривой $D=f(N_B)$ в области малых и больших значений N_B , строят теоретическую кривую. Уточняют положение максимума и состав комплекса.

По формуле (3) находят константу неустойчивости ($K_{\text{неуст}}$), считая, что $\alpha = 1,9^{-5}$, $[\text{A}_0] = [\text{Cu}^{2+}] = \frac{1,0,05}{3}$, $[\text{B}_0] = [\text{En}] = \frac{2,0,05}{3}$.

Зная константу неустойчивости комплекса, можно определить изменение энергии Гиббса в процессе образования комплекса:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{неуст}} = -19,15T \lg K_{\text{неуст}}$$

где $K_{\text{неуст}} = 1/K_{\text{уст}}$.

Полученные результаты проверяют у преподавателя.

Порядок операций при работе на фотоэлектроколориметре К-77

Подготовка прибора к измерениям

1. Проверить, находится ли стрелка измерительного прибора в нулевом положении; если нет, то ее необходимо привести в нулевое положение вращением нуль-корректора (поз.3).

2. Установить в гнездо соответствующий светофильтр (поз.7).
3. Включить прибор в сеть путем нажатия клавиши (поз.4).
4. Установить в бакелитовый блок (поз.8) корзинку с двумя кветами, заполненными водой (поз. 6). Опустить крышку. Установить корзинку в одно из крайних положений. Установить с помощью рукоятки (поз.2) стрелку измерительного прибора в положение 100% Т. Небольшие отклонения исправить рукояткой (поз.1).

5. Переждать несколько минут до стабилизации температуры раствора. По мере необходимости повторно выполнить коррекцию положения стрелки измерителя на 100% Т.

6. Установить корзинку в центральное положение и проверить, находится ли стрелка измерителя в нулевом положении. В случае заметного отклонения стрелки от нулевого положения регулировкой нуля (поз.5) установить стрелку измерителя в нулевое положение.

7. Переместить корзинку в противоположное крайнее положение и еще раз проверить показания измерителя. Разность показаний не должна превышать 1 деления шкалы Т. Фотоколориметр готов к измерениям.

Измерения

1. Заполнить одну квету раствором, приготовленным согласно таблице, вторую - раствором сравнения (дистиллированная вода или смесь растворителей, применяемых для приготовления растворов).

2. Установить корзинку с кветами в крайнее положение таким образом, чтобы пучок света проходил через квету со сравниваемым раствором, и установить стрелку измерителя в положение 100% Т (рукоятками "грубо" и "точно").

3. Переместить корзинку с кветами в противоположное крайнее положение таким образом, чтобы пучок света проходил через квету с исследуемым раствором, и отметить по шкале оптическую плотность. Снять показания для всех растворов, приведенных в таблице, и построить график зависимости оптической плотности от мольной доли лиганда.

Лабораторная работа 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Ц е л ь р а б о т ы: изучение способов выражения концентрации растворов, определение концентрации растворов методом титрования.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Растворы. Способы выражения концентрациям растворов

Раствор – это однофазная термодинамически однородная система переменного состава нескольких компонентов.

Количественный состав раствора выражается его концентрацией. Концентрация раствора показывает, сколько растворенного вещества содержится в определенном количестве растворителя или раствора.

Существуют различные способы выражения концентрации растворов.

Массовая доля $C, \%$ – процентное отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора:

$$C, \% = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \cdot 100, \quad (1)$$

где m_1 – масса растворенного вещества, г;

m_2 – масса растворителя, г.

Молярная концентрация C, M – отношение количества растворенного вещества к объему раствора:

$$C, M = \frac{m}{M \nu}, \quad (2)$$

где m – масса растворенного вещества, г;

M – молярная масса растворенного вещества, г/моль;

ν – объем раствора, л.

Эквивалентная концентрация или нормальность C, N — отношение числа эквивалентов растворенного вещества к объему раствора:

$$C, N = \frac{m}{z \nu}, \quad (3)$$

где m — масса растворенного вещества, г;

z — эквивалентная масса растворенного вещества, г/моль;

ν — объем раствора, л.

Титр C, T — масса растворенного вещества в 1 мл раствора:

$$C, T = \frac{m}{\nu \cdot 1000}, \quad (4)$$

где m — масса растворенного вещества, г;

ν — объем раствора, л.

Концентрацию растворов можно установить различными методами. Метод титрования основан на измерении объемов растворов, вступающих в реакцию. Содержание определяемого вещества в растворе вычисляют, зная количество затраченного раствора известной концентрации. Процесс титрования ведут до достижения точки эквивалентности, т.е. момента, когда к определяемому веществу добавлено эквивалентное количество реагента в соответствии с уравнением реакции. В точке эквивалентности число эквивалентов n обоих реагирующих веществ одинаково, т.е. $n_1 = n_2$. Так как

$$n = N \nu,$$

где N — нормальная концентрация раствора, экв/л,

ν — объем раствора, л,

$$\text{то } N_1 \nu_1 = N_2 \nu_2$$

$$\text{или } \frac{N_1}{N_2} = \frac{\nu_2}{\nu_1}. \quad (5)$$

Тогда, зная объемы реагирующих растворов и концентрацию одного из них, можно по уравнению (5) определить концентрацию другого.

УКАЗАНИЯ ПО ПРОВЕДЕНИЮ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

Определение концентраций раствора кислоты методом титрования

1. Потенциметрическое титрование на рН - метре марки рН-121

Титрование - процесс постепенного прибавления раствора реагента к анализируемому раствору. Окончание титрования (точку эквивалентности) устанавливают либо при помощи индикатора, либо по изменению определенной физико-химической характеристики, например, потенциала электрода, опущенного в анализируемый раствор.

Для потенциметрических измерений в качестве индикаторного электрода на ионы водорода применяется стеклянный электрод. Пределы измерения pH с помощью этого электрода изменяются от 0 до 14. В качестве электрода сравнения применяется хлорсеребряный электрод, который состоит из серебряной проволоки, покрытой расплавом хлорида серебра, и насыщенного раствора хлорида калия, находящегося в стеклянной ампуле.

В стаканчик емкостью 50 мл отмерить пипеткой 20 мл раствора кислоты, подготовленного согласно заданию I, и добавить 1 каплю индикатора фенолфталеина. Установить стакан с указанным раствором кислоты и погруженными в него магнитным стержнем и электродами на столлик магнитной мешалки. Электрод не должен доходить до дна стакана на 5-6 мм. Закрепить бюретку в зажиме штатива и наполнить ее через воронку титрованным (0,1 н) раствором щелочи. Нижний оттянутый кончик бюретки должен быть заполнен раствором.

Установить уровень жидкости в бюретке на нуле по нижнему (верхнему) мениску, предварительно сняв воронку.

Включить магнитную мешалку и приступить к титрованию, используя pH - метр марки pH -121. Раствор кислоты надо титровать в диапазоне "-1 - +4" по шкале прибора при выключенных кнопках "0" и " pH ".

Оформление результатов

По значениям pH , полученным в процессе титрования, построить график в координатах pH - V . Значения pH сначала будут изменяться медленно и равномерно, но при каком-то объеме введенной

щелочи (объем должен быть точно определен графически) произойдет резкое изменение pH (скачок pH) и окраска раствора из бесцветной перейдет в малиновую.

По положению скачка определить точное значение объема щелочи, затраченной на титрование 20 мл приготовленного раствора кислоты. Нормальность данного раствора кислоты определить по формуле (5), где $N_{щ} = 0,1$ экв/л, $V_K = 20$ мл, $V_{щ}$ - определяют по графику, тогда

$$C, N_K = \frac{N_{щ} V_{щ}}{V_K}$$

Раствор щелочи из бюретки добавляют к раствору кислоты (в стаканчике на столике магнитной мешалки) по 1 мл, отмечая и записывая изменения значений pH в таблицу.

| $V_{щ}$, мл | I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|--------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|
| pH | | | | | | | | | | | | |

При потенциометрическом титровании важен лишь ход кривой титрования ($V_{щ} - pH$), определяющей то значение концентрации ионов водорода H^+ ($-\lg [H^+] = pH$), при котором произошел скачок потенциала. При этом pH изменяется от I до 12.

По окончании работы выключить магнитную мешалку, pH -метр отключить от сети, отжать все клавиши, промыть электроды водой и погрузить стеклянный электрод в стакан с дистиллированной водой, а хлорсеребряный электрод закрыть полиэтиленовым колпачком.

Приготовление раствора кислоты заданной концентрации

Необходимо приготовить растворы HCl от 0,02 до 0,1 н. В качестве примера рассмотрим задание I.

Задание I. Приготовить 250 мл 0,08 н раствора соляной кислоты из исходной, имеющей плотность 1,06 г/мл.

I. Найти по справочной таблице массовую долю HCl (она равна 12%).

2. Рассчитать объем исходной кислоты, необходимой для приготовления заданного раствора. Определить массу $\text{HCl}(m_1)$ в 250 мл ее раствора при концентрации $C, N = 0,08$ экв/л

$$m_1 = N V Z_{\text{HCl}} = 0,25 \cdot 0,08 \cdot 36,5 = 0,73 \text{ г.}$$

где Z - эквивалентная масса HCl (36,5 г/моль).

Найти массовую долю C исходного количества HCl :

$$C, \% = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100 = \frac{0,73}{12} \cdot 100 = 5,47 \%$$

По плотности определить объем исходной кислоты, где $\rho = 1,06$ г/мл; отсюда

$$V = \frac{5,47}{1,06} = 4,65 = 4,7 \text{ мл.}$$

3. Приготовить 250 мл раствора HCl указанной (0,08N) концентрации. Для этого налить в мерный цилиндр из склянки 4,7 мл исходного раствора кислоты. Необходимый уровень довести капельницей. Кислоту из цилиндра количественно перенести в мерную колбу (цилиндр 3 раза ополоснуть дистиллированной водой, которую также вылить в мерную колбу). Последнюю заполнить примерно до половины водой, раствор тщательно перемешать. Затем в колбу до метки по нижнему (или по верхнему) уровню мениска долить воды. После перемешивания раствор считается приготовленным.

2. Титрование при помощи индикатора

В две конические колбы отмерить пипеткой по 20 мл раствора кислоты, приготовленного согласно заданию I. В каждую колбу добавить по 2-3 капли индикатора-фенолфталеина. Заполнить бюретку раствором щелочи $C, N = 0,1$ экв/л.

Сливание жидкости из бюретки производится через щель между резиновой трубкой и стеклянным шариком в ней при нажатии и сдвигании резиновой трубки пальцами. Установить уровень жидкости в бюретке на нуле по нижнему (или верхнему) мениску. Поставив колбу под бюретку (под колбу подложить лист белой бумаги), одной рукой осторожно, по каплям, приливать раствор, непрерывно перемешивая его круговращением колбы другой рукой. Титрование ведется до