

Министерство образования Республики Беларусь

**Учреждение образования
«Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины»**

А.В. СЕМЧЕНКО, В.Е. ГАЙШУН

ФИЗИКА РАСТВОРОВ

ПРАКТИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

Гомель 2005

РЕПОЗИТОРИИ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

УДК 621.38 (075.8)
ББК 32.86 Я73

Рецензент:

кафедра радиофизики и электроники учреждения образования
«Гомельский государственный университет имени Франциска
Скорины»

Рекомендовано к изданию научно-методическим советом
учреждения образования «Гомельский государственный
университет имени Франциска Скорины»

Физика растворов: Практ. пособ. по вып. лаб. работ для студентов 3
курса специальности 1-31 04 01-02 “Физика (производственная
деятельность)” / А.В. Семченко, В.Е. Гайшун: Мин. образов. РБ. –
Гомель: УО «ГГУ им. Ф. Скорины», 2005. – 78с.

Практическое пособие по курсу «Физика растворов» включает в
себя семь лабораторных работ по базовым разделам курса.

© А.В. Семченко, В.Е. Гайшун, 2005

© Учреждение образования О «ГГУ им. Ф.
Скорины», 2005

Семченко Алина Валентиновна
Гайшун Владимир Евгеньевич

ФИЗИКА РАСТВОРОВ

Практическое пособие
для студентов 3 курса
специальности 1-31 04 01-02
«Физика (производственная деятельность)»

В авторской редакции

Подписано в печать 28.10.2005 г. (216) Формат 60x84 1/16. Бумага
писчая № 1. Печать на ризографе. Гарнитура «Таймс». Усл. п.л. 4,2.
Уч.-изд.л. 2,8. Тираж 75 экз.

© УО «ГГУ им. Ф. Скорины», 2005 Учреждение образования
«Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины»
24019. г. Гомель, ул. Советская, 104

Отпечатано в учреждении образования
«Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины»
24019. г. Гомель, ул. Советская, 104

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ТЕМА 1. РАСТВОРЫ.....	5
ТЕМА 2. АКТИВНОСТЬ И КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.....	12
ТЕМА 3. ИЗМЕРЕНИЕ ЭДС ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И pH РАСТВОРОВ.....	27
ТЕМА 4. СВОЙСТВА БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH РАСТВОРОВ БУФЕРНЫМ МЕТОДОМ.....	38
ТЕМА 5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ЯВЛЕНИЯ.....	45
ТЕМА 6. ПОЛУЧЕНИЕ ЗОЛЬ – КОЛЛОИДНОЙ СИСТЕМЫ И ЕЕ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ.....	56
ТЕМА 7. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА В ОКРАШЕННЫХ РАСТВОРАХ.....	63

ВВЕДЕНИЕ

В связи с бурным развитием в последние несколько десятилетий ряда наукоемких отраслей промышленности возникла потребность в подготовке высококвалифицированных специалистов в области функционирования и технологии изготовления приборов и устройств. Работа в этих направлениях предполагает в том числе и знакомство с основами физики растворов.

Целью данного курса является овладение студентами законами физики растворов. При изучении курса рассматриваются такие разделы, как концентрационные эффекты в растворах, кинетика химических реакций, коллигативные свойства растворов, электропроводность растворов электролитов, гидролиз, возникновение электродвижущих сил, общие свойства дисперсных систем. Акцент делается на те аспекты курса, которые могут быть полезны при дальнейшем обучении специальности.

Задачи дисциплины:

- усвоение основных закономерностей физики растворов;
- формирование представлений о коллигативных и электролитических свойствах растворов;
- анализ свойств дисперсных систем и высокомолекулярных соединений.

ТЕМА 1. РАСТВОРЫ

1. Способы выражения концентраций растворов
2. Взаимный переход от одних способов выражения концентрации к другим
3. Определение плотности растворов

Растворами называют гомогенные системы, состоящие из растворенного вещества, растворителя и продуктов их взаимодействия.

Понятия “растворенное вещество” и “растворитель” носят до некоторой степени условный характер. Так, растворителем принято считать то вещество, которое преобладает в данной системе, а все остальные составные части растворенными веществами.

В системе «вода-спирт» обе составные части могут растворяться друг в друге неограниченно. Поэтому в зависимости от того, какая из них находится в большем количестве, а какая в меньшем, различают растворы спирта в воде и воды в спирте. Однако в случае, когда имеется система «серная кислота-вода», H_2SO_4 всегда характеризуется как “растворенное вещество”, даже если кислота преобладает. Это касается и растворов других электролитов. При растворении в жидкости газообразных или твердых веществ растворителем считается жидкость.

Растворы могут быть в любых агрегатных состояниях: газообразном (смеси газов), жидком и твердом. Так как в химической практике чаще приходится сталкиваться с жидкими системами, то ниже будут рассматриваться растворы газа в жидкости, жидкости в жидкости и твердого вещества в жидкости.

1. Способы выражения концентраций растворов

Концентрация выражает содержание растворенного вещества в определенном количестве раствора или растворителя. Концентрацию раствора можно выразить различными способами, каждый из которых имеет преимущественное применение в той или другой области исследования или технологии.

I. Процентная концентрация C (в процентах по массе; сокращенно % (масс.)) раствора показывает, какое количество единиц массы растворенного вещества содержится в 100 единицах массы раствора.

Этот вид выражения концентрации применяется в химической технологии, в лабораторной практике, а также в тех случаях, когда молекулярная масса растворенного вещества неизвестна или не может считаться строго установленной.

$$C = 100m_1 / m \quad (1)$$

где m_1 - масса растворенного вещества; m - масса раствора. Исходя из известного соотношения между массой раствора m , его объемом V и плотностью ρ , равенство (1) можно представить и в таком виде:

$$C = 100m_1 / m \rho \quad (2)$$

Часто приходится готовить растворы заданной концентрации не из растворенного вещества и растворителя, а путем разбавления концентрированных растворов. Равенство (1) можно представить в виде:

$$C m = 100 m_1 \quad (3)$$

Отсюда следует, что при постоянной массе растворенного вещества (m_1) произведение процентной концентрации (C) на массу раствора (m) есть тоже величина постоянная, т. е. $C m = C' m'$, или

$$m / m' = C' / C \quad (4)$$

Процентная концентрация и масса раствора обратно пропорциональны друг другу. Отсюда находим массу концентрированного раствора:

$$m = C' m' / C$$

II. Молярной концентрацией C_m (молярностью; сокращенно M) раствора называется концентрация, выраженная числом молей растворенного вещества (n), содержащихся в 1 л (1000 мл) раствора:

$$C_m = n / V \text{ [моль/л]}, \text{ если } V \text{ в литрах} \quad (5a)$$

$$C_m = n \cdot 1000 / V \text{ [моль/л]}, \text{ если } V \text{ в миллилитрах} \quad (5b)$$

Число молей $n = m_1 / M$, где m_1 и M -соответственно масса и

молярная масса растворенного вещества. Подставляя значение n в формулы (5а) и (5б), получим

$$C_m = m_1 / M V \text{ [моль/л]} \quad (6а)$$

$$C_m = m_1 \cdot 1000 / M V \text{ [моль/л]} \quad (6б)$$

Растворы различной молярности принято называть следующим образом: M -одномолярный; $0,1 M$ -децимолярный; $0,2 M$ -двудецимолярный; $0,01 M$ -сантимолярный; $0,001 M$ -миллимолярный и т. д.

Молярный способ выражения концентраций удобен тем, что при одинаковой молярности равные объемы растворов содержат одинаковое число молекул растворенных веществ.

III. *Эквивалентной концентрацией C_n (нормальностью; сокращенно n) раствора называется концентрация, выраженная числом эквивалентов растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора.*

Нормальность C_n связана с массой растворенного вещества m_1 , его эквивалентной массой \mathcal{E} и объемом раствора V соотношением:

$$C_n = m_1 / \mathcal{E} V \text{ [моль/л]}, \text{ если } V \text{ в литрах} \quad (7а)$$

$$C_n = m_1 \cdot 1000 / \mathcal{E} V \text{ [моль/л]}, \text{ если } V \text{ в миллилитрах} \quad (7б)$$

Выражение концентраций в единицах нормальности значительно упрощает вычисление объемов реагирующих друг с другом растворов. Поскольку растворы одинаковой нормальности содержат в равных объемах одинаковое число эквивалентов, то объемы этих растворов реагируют друг с другом в объемном отношении 1:1.

Произведение нормальности раствора на объем его в литрах выражает общее число эквивалентов, содержащихся в данном объеме раствора. Поэтому на основании закона эквивалентов можно написать:

$$C_{n1} V_1 = C_{n2} V_2 \quad (8)$$

где индексы 1 и 2 относятся соответственно к первому и второму растворам.

Из формулы (8) следует:

$$C_{n1}/C_{n2}=V_2/V_1 \quad (8a)$$

Объемы реагирующих друг с другом растворов обратно пропорциональны их концентрациям, выраженным в единицах нормальности.

IV. Моляльной концентрацией C_m (моляльностью) раствора называется концентрация, выраженная числом молей растворенного вещества, содержащихся в 1000 г растворителя.

Из определения моляльности вытекает соотношение:

$$C_m = m_1 \cdot 1000 / (M m_2) \quad (9)$$

где m_1 - масса растворенного вещества, г; M - молярная масса растворенного вещества, г/моль; m_2 - масса растворителя, г.

V. Молярной долей N растворенного вещества называется отношение числа его молей к общему числу молей всех содержащихся в системе веществ.

Так, если в некоторой гомогенной системе содержатся вещества А, В, С, то выражение для молярной доли вещества А будет иметь вид

$$N_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C} \quad (10)$$

где n_A , n_B , n_C соответственно число молей веществ А, В, С. Из соотношения (10) видно, что сумма молярных долей всех компонентов любой системы равна единице.

Моляльная концентрация и молярная доля главным образом используются в физико-химических исследованиях, так как концентрация, выраженная этими величинами, не зависит от температуры.

2. Взаимный переход от одних способов выражения концентрации к другим

При переходе от молярных концентраций (C_m) к эквивалентным (C_n) и наоборот следует иметь в виду, что молярность и нормальность имеют одинаковые размерности (моль/л), но

4. по полученным данным строят графики зависимости $D = f(\lambda)$ для двух концентраций;
5. проверяется критерий выполнимости формулы (2) (для этого строятся графики $\lg D = f(\lambda)$; если формула (2) выполняется, то экспериментальные прямые будут параллельны).

Вопросы для самоконтроля

1. Прохождение света через поглощающие среды.
2. Закон Бугера-Ламберта-Бера.
3. Оптические характеристики поглощающих веществ.
4. Зависимость поглощения света от частоты.

Литература

1. Г. С. Ландсберг "Оптика". - М.: Наука, 1968. - 406 с.
2. А. А. Шишловский "Прикладная физическая оптика". - М.: Наука, 1977. - 422 с.
3. Р. Поль "Оптика и атомная физика". - М.: Наука, 1980. - 548с.

концентрации и определяют его оптическую плотность, включив тот же светофильтр;

- по градуировочной кривой определяется концентрация неизвестного раствора;
- результаты занести в таблицу 2:

Таблица 2.

№ п/п	C, %	\mathcal{D}	Cх, %

Примечание: для каждого раствора определяется оптическая плотность \mathcal{D} как средний результат нескольких измерений.

Упражнение 2 (исследование влияния концентрации вещества на оптическую плотность раствора)

- определяется оптическая плотность двух неизвестных растворов по вышерассмотренной методике работы с ФЭК;
- по графику $\mathcal{D} = f(c)$ определяется концентрация этих растворов $C_{Iх}$ и $C_{IIх}$;
- для растворов с концентрациями C_I и C_{II} определяется зависимость оптической плотности \mathcal{D} от длины волны; результаты заносятся в таблицу 3:

Таблица 3.

№ п/п	C, %	λ , нм	$\mathcal{D}_{ср}$	$\lg(\mathcal{D}_{ср})$
1	C_I			
2				
3				
4				
5				
1	C_{II}			
2				
3				
4				
5				

численные их значения для данного раствора, вообще говоря, не совпадают. Это связано с тем, что в случае эквивалентной концентрации количество растворенного вещества выражается не числом молей этого вещества, а эквивалентным ему числом молей атомов водорода.

(*Эквивалентом* вещества называется такое его количество, которое соединяется с 1 молею атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях.

Эквивалентной массой называется масса 1 эквивалента вещества.)

Если n число эквивалентов, содержащихся в 1 моле растворенного вещества, то $C_n = C_m n$, а $C_m = C_n/n$.

Для растворов соединений типа HCl, HNO₃, KOH, NH₄OH, у которых значения эквивалента и моля численно совпадают, $C_n = C_m$.

Для соединений типа Ba(OH)₂, H₂SO₄, CuSO₄ эквивалент равен 0,5 моля. Поэтому нормальные растворы этих веществ будут в то же время 0,5 M, а молярные – двунормальными (1 н. = 0,5 M; 1 M = 2 н.).

Если кислота трехосновна, например H₃PO₄, то 1 M = 3 н., а 7 M = 21 н. Для соли типа Al₃(SO₄)₃: 1 M = 6 н. и т. д.

Для перехода от концентраций, выраженных в процентах, к концентрациям, выраженным в единицах нормальности и молярности, и обратно, необходимо знать плотности ρ (г/мл) соответствующих растворов.

3. Определение плотности растворов

Плотностью раствора называется масса единицы его объема при исследуемой температуре: $\rho = m/V$.

Наиболее быстро плотность раствора определяют с помощью ареометра. Для точных измерений используют набор ареометров, каждый из которых предназначен для узкого интервала изменения плотности.

Для определения плотности раствора следует сухой и чистый мерный цилиндр заполнить на 3/4 испытуемым раствором и опустить в него ареометр. Сначала надо опустить ареометр, шкала которого имеет наименьшее значение плотности. Если шкала его не погрузится в раствор, то ареометр вынуть, промыть водой,

просушить фильтровальной бумагой и поставить на место. Заменить его следующим из набора и так до тех пор, пока ареометр не погрузится на такую глубину, что уровень жидкости в цилиндре окажется в пределах шкалы ареометра. *Ареометр не должен касаться стенок цилиндра.* Показания шкалы ареометра следует определять по нижнему мениску для прозрачной жидкости и по верхнему для непрозрачной жидкости.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Концентрация и плотность растворов

Цель работы: определение концентрации раствора по его плотности.

Приборы и принадлежности: весы лабораторные, мерные стаканы, мерные лабораторные цилиндры, набор ареометров, хлорид натрия, глицерин, дистиллированная вода.

Порядок выполнения работы

Этот способ применяется, когда не требуется большая точность определения концентрации.

Исследуемый раствор наливают в чистый цилиндр и определяют с помощью ареометра его плотность при данной температуре. Затем по таблицам плотности растворов находят концентрацию.

1. Приготовление раствора заданной процентной концентрации из навески твердого вещества. Способ применяется, главным образом, для приготовления растворов солей. Работу следует выполнять в следующей последовательности:

1. Получить у преподавателя задание для приготовления раствора соли определенной концентрации.
2. Рассчитать необходимое количество твердого вещества и воды.
3. Взвесить с точностью до 0,01 г навеску соли.
4. Записать в тетрадь полученные результаты и рассчитать массу взятой соли.
5. Отмерить с помощью мерного цилиндра нужное количество воды.

- оптической плотности D исследуемого раствора;
7. по полученным данным строят график зависимости оптической плотности D от длин волн, соответствующих максимуму светопропускания;
8. на графике отмечают участок, где имеется наибольшее значение плотности и оптическая плотность мало зависит от длины волны;
9. светофильтры выбирают так, чтобы длина волны, соответствующая максимуму светопропускания светофильтра, приходилась на отмеченный выше участок спектральной кривой испытуемого раствора;
10. если эти условия выполняются для нескольких светофильтров, то выбирают то из них, для которого чувствительность прибора выше (чувствительность определяется числом делений, на которое нужно повернуть барабан, чтобы сектор разомкнулся до отказа; чем выше чувствительность, тем на меньшее число делений требуется повернуть измерительный барабан для максимального раскрытия сектора индикаторной лампы).

Выбор кюветы:

11. в предварительно визуально подобранную кювету наливают раствор средней концентрации и измеряют его оптическую плотность, включив в ход лучей соответствующий для данного раствора светофильтр;
12. полученное значение оптической плотности должно составлять 0,3-0,5; если это условие не выполняется, подбирают вторую кювету; при большей оптической плотности нужно брать кювету меньшей рабочей длины.

б) построение градуировочной кривой для данного раствора и определение концентрации неизвестного раствора:

1. измерить оптическую плотность для всех растворов с известной концентрацией и построить график $D = f(c \%)$ (градуировочная кривая);
2. в ту же выбранную кювету наливают раствор неизвестной

Порядок выполнения работы

Упражнение 1 (определение концентрации вещества в растворе)

При определении концентрации вещества в растворе необходимо соблюдать следующую последовательность работы:

а) выбор светофильтра и выбор кюветы:

1. устанавливают электрический нуль прибора (световые пучки перекрывают шторкой, сводят сектор индикаторной головки к сомкнутому положению);
2. производят визуальный выбор кюветы соответственно интенсивности окраски раствора (для более плотного раствора кювета должна иметь меньшую рабочую длину);
3. соответственно п.2, в одну кювету помещают раствор, а в две другие, такого же размера, – растворитель, и помещают их в прибор;
4. в правый световой пучок ставят кювету с исследуемым раствором и рядом с ней кювету с растворителем, в левый – кювету с растворителем;
5. индексы обоих барабанов устанавливаются на отсчёте 100 по шкале светопропускания и приступают к выбору светофильтров;
6. включают в световой поток поочередно все светофильтры и для каждого из них производят определение оптической плотности следующим образом:
 - а) вращением левого измерительного барабана добиваются смыкания сектора индикаторной лампы. Если при этом сектор не смыкается, то в правый пучок включают нейтральный светофильтр в световое окно в кюветном отделении;
 - б) поворотом рукоятки в правом пучке кювета с раствором заменяется кюветой с растворителем, при этом сектор индикаторной лампы расходится или перекрывается;
 - в) вращением правого барабана добиваются первоначально сомкнутого положения индикаторной лампы и отсчитывают по шкале правого барабана величину светопропускания τ и

6. В приготовленную склянку через воронку осторожно перенести навеску соли и обмыть воронку небольшим количеством отмеренной для растворения воды.

7. Закрыть склянку пробкой и, встряхивая ее, перемешивать содержимое до полного растворения соли, постепенно прибавляя отмеренную воду.

8. Получить у преподавателя ареометр и измерить плотность приготовленного раствора. Если при растворении соли произошло заметное разогревание или охлаждение раствора, следует выждать, пока раствор вновь не приобретет комнатную температуру, и только после этого производить измерение плотности.

9. Проверить по справочнику правильность приготовления раствора сравнением найденной плотности с табличными данными.

10. Рассчитать молярность и нормальность полученного раствора.

11. Приготовленный раствор сдать лаборанту.

2. Приготовление раствора заданной процентной концентрации из более концентрированного раствора. Способ применяется, главным образом, для приготовления растворов кислот (серной, соляной, азотной) или аммиака.

Выполнение работы следует вести по следующему плану:

1. Получить у преподавателя задание для приготовления раствора кислоты или аммиака определенной процентной концентрации.

2. Измерить ареометром плотность исходного концентрированного раствора заданного вещества. Для этого осторожно (под тягой) налить концентрированный раствор в предназначенный для данного вещества цилиндр. Опустить в него ареометр, следя за тем, чтобы ареометр не касался стенок цилиндра.

3. Записать показание ареометра и найти по справочнику процентную концентрацию раствора.

4. Рассчитать объемы данного концентрированного раствора и воды, необходимые для приготовления заданного количества раствора.

5. Приготовить указанный преподавателем раствор и рассчитать его молярность и нормальность.

6. Приготовленный раствор сдать лаборанту.

Вопросы для самоконтроля

1. Что называется концентрацией раствора?
2. Какие вам известны способы выражения концентрации? Дайте определение каждому способу выражения концентрации.
3. К 200 мл 2н. раствора H_2SO_4 добавили 300 мл 1,45% раствора NaOH ($\rho = 1,015$ г/мл). Какой объем 0,25 н. раствора KOH дополнительно потребуется для нейтрализации раствора?
4. Какой объем йодистого водорода, измеренного при $7^\circ C$ и давлении $9,87 \cdot 10^4$ Па, следует растворить в 450 г воды для получения раствора, содержащего 10% HI? Какова молярность данного раствора, если плотность 10% раствора равна 1,075 г/мл?

Литература

1. В.В. Кузнецов. Физическая и коллоидная химия.- М.: Высшая школа, 1986.-392 с.
2. Д.Г. Кнорре, Л.Ф. Крылова, В.С. Музыкантов. Физическая химия - М.:Высшая школа,1990.- 416с.
3. Л.А. Николаев. Физическая химия - М.: Высшая школа, 1979. -256с.

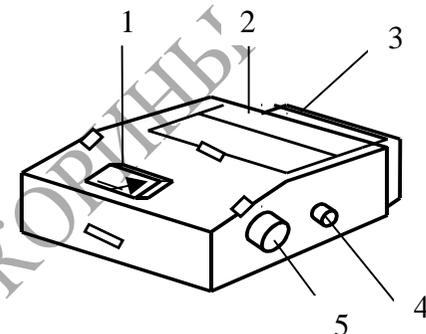


Рис. 2. Работа с измерительными диафрагмами

Измерительные диафрагмы соединены с отсчётными барабанами. На барабане нанесены две шкалы. Одна шкала – чёрная – называется шкалой светопропускания. На ней нанесены отношения S/S_0 (%), где S_0 – максимальная площадь отверстия диафрагмы. Другая шкала – красная – соответствует оптической плотности D образца, под которой понимают десятичный логарифм величины, обратной коэффициенту пропускания τ .

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Определение концентрации вещества в растворе

Цель работы: определение концентрации вещества в растворах и проверка закона Бугера-Ламберта.

Приборы и принадлежности: фотоэлектрический колориметр ФЭК-56; набор кювет; набор прозрачных окрашенных растворов (раствор медного купороса и раствор двуххромовокислого калия).

Φ . Этот отсчёт даёт коэффициент светоиспускания промеренного раствора в процентах:

$$T (\%) = \Phi/\Phi_0 \cdot 100 \% = \Phi \cdot 100/100 = \Phi \quad (11)$$

В момент смыкания сектора индикаторной лампы освещённость на измерительном (правом) фотоэлементе остаётся неизменной как в начале измерения, так и в конце каждого измерения, что исключает ошибки, связанные с нелинейностью характеристик фотоэлементов.

Общий вид приборов показан на рис. 2. Прибор может работать в диапазоне длин волн от 315 нм до 630 нм. Для выделения определённых длин волн в приборе светофильтров (табл. 1), которые включаются поворотом рукоятки 13 (рис. 3).

Таблица 1.

№ на рукоятке	Маркировка светофильтра	Длина волны в нм, соотв. макс. пропуск.
1	1	315
2	2	364
3	3	400
4	4	434
5	5	490
6	6	540
7	7	582
8	8	597
9	9	630

В правом кюветодержателе устанавливаются две кюветы (с раствором и растворителем). Переключении кюветы в правом пучке производится рукояткой 16 до упора. В левом пучке при необходимости устанавливается одна кювета с растворителем.

ТЕМА 2. АКТИВНОСТЬ И КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

1. Теория Дебая-Гюккеля
2. Активность, коэффициент активности
3. Ионная сила раствора

Согласно современной теории растворов электролитов, основные положения которой сформулированы Дебаем и Гюккелем, сильные электролиты в растворах полностью диссоциированы на ионы. Теория Дебая-Гюккеля поэтому иногда называется “теорией полной диссоциации”. Однако в растворах в отличие от ионных кристаллов солей тепловое движение ионов приводит к тому, что они не сохраняют своего фиксированного положения, а располагаются *вокруг* выбранного *центрального иона в виде шаровой сферы*, которая называется *ионной атмосферой*. Все ионы, находящиеся в растворе, равноправны, каждый из них окружен ионной атмосферой и каждый из них может быть центральным.

1 **Теория Дебая-Гюккеля.** Рассмотрим отрицательный ион в качестве центрального. Вокруг этого иона могут находиться как положительные, так и отрицательные ионы, последние вследствие электростатического отталкивания располагаются дальше от центрального иона. В целом ионная атмосфера имеет заряд, противоположный по знаку заряду центрального иона. Тепловое движение ионов в растворе приводит к тому, что они непрерывно обмениваются местами с ионами других ионных атмосфер. Однако вокруг отрицательно заряженного иона образуется ионная атмосфера, у которой преобладает положительный заряд, вокруг положительного - ионная атмосфера с отрицательным зарядом, но в целом весь раствор остается нейтральным. Плотность ионной атмосферы различна: чем разбавленнее раствор, тем плотность ее меньше, чем концентрированнее раствор, тем плотность атмосферы больше и больше ее влияние на центральный ион, так как сильнее проявляется межионное электростатическое взаимодействие. С

повышением температуры плотность ионной атмосферы уменьшается за счет увеличения кинетической энергии ионов. Электростатическое взаимодействие ионов в растворе сильно зависит и от диэлектрической постоянной растворителя: силы взаимодействия ионов увеличиваются при уменьшении диэлектрической постоянной растворителя.

Однако, как ни велики достижения теории Дебая-Гюккеля, ее приложение ограничивается разбавленными растворами сильных электролитов с ионами низкой валентности, так как она учитывает лишь эффект электростатического взаимодействия ионов, не принимая во внимание силы, действующие между ионами и молекулами растворителя (т. е. сольватацию ионов). Наконец, теория Дебая-Гюккеля не учитывает также индивидуальных свойств ионов, которые определяются их строением, поляризуемостью.

Дальнейшее развитие теории межоионного взаимодействия сильных электролитов связано с распространением ее положений на более концентрированные растворы, учетом явлений сольватации ионов и их возможной ассоциации. Ряд авторов высказал предположение, что при значительных концентрациях электролитов в растворах может происходить *ассоциация ионов*, когда противоположно заряженные ионы сближаются, образуя ионные двойники, например $K^+ + Cl^- \leftrightarrow KCl$. Ионные пары удерживаются вместе только за счет кулоновских сил, поэтому влияют друг на друга не так сильно, как при типичном образовании молекул. Степень ассоциации ионов была подсчитана и сопоставлена с экспериментальными данными. Сопоставление показало, что ионная ассоциация играет значительную роль, особенно в неводных растворителях с низкой диэлектрической постоянной.

Свойства растворов электролитов определяются концентрацией ионов данного электролита в растворе.

2 Активность, коэффициент активности. Поведение ионов одного знака сильно зависит от наличия ионов противоположного знака, поэтому *химическая активность иона I* не соответствует действительной аналитической концентрации этого иона в растворе, так как между ионами проявляется

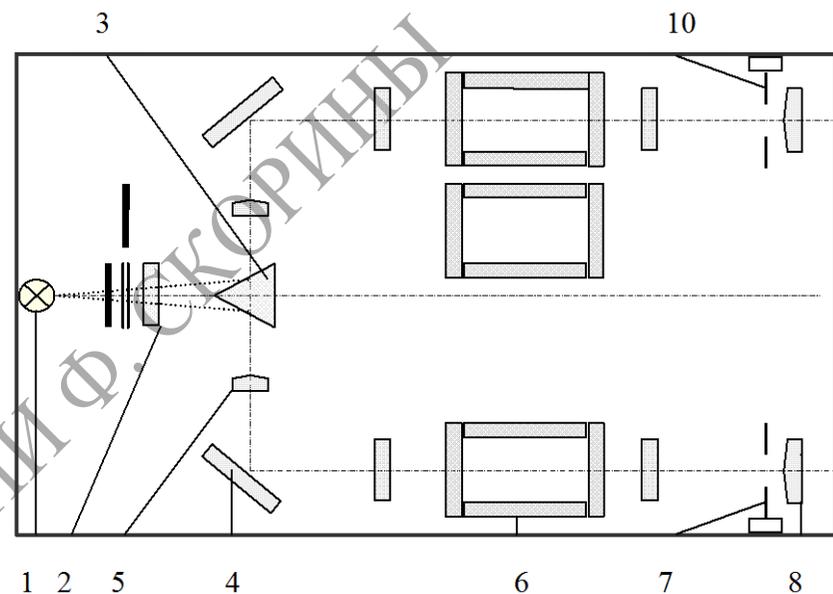


Рис. 1 Оптическая схема прибора ФЭК – 56

В правый световой пучок помещают кювету с исследуемым раствором. Раздвижная диафрагма правого плеча полностью открывается (отсчёт по шкале светоиспускания), что соответствует полному световому потоку Φ_0 . Вследствие поглощения или рассеяния света раствором на правый элемент попадает световой поток меньшей интенсивности, чем на левый и сектор индикаторной лампы либо разомкнут, либо перекрыт. Вращая барабан левой измерительной диафрагмы, уравнивают интенсивности обоих световых потоков, при этом сектор индикаторной лампы смыкается. Затем в правое плечо вместо исследуемого раствора помещается кювета с растворителем (эталонный раствор), при этом фотометрическое равновесие вновь нарушается. Вращая правый барабан, уменьшают интенсивность правого светового пучка до первоначальной (сектор на индикаторной лампе снова смыкается). Полученный по шкале правого барабана отсчёт будет соответствовать световому потоку

значением в области частот, близких к собственной частоте колебаний осцилляторов ω_0 .

Назначение и принцип действия прибора ФЭК-56

ФЭК предназначен для измерения оптической плотности, светопропускания жидких растворов и определения концентрации исследуемых растворов.

Принцип действия прибора основан на сравнении световых потоков, пропускаемых через эталонный и исследуемые растворы. Приёмниками световой энергии служат два сурьмяно-цезиевых фотоэлемента, включённые по дифференциальной схеме, через усилитель на индикаторную лампу (или стрелочный нуль-прибор). Прибор обеспечивает измерения пропускания от 100 % до 5 % (оптическая плотность от нуля до 1,3) с абсолютной погрешностью – 1 %. Оптическая схема прибора изображена на рисунке 1.

Световой поток от источника света 1, пройдя через светофильтр 2, попадает на призму 3, которая делит пучок на левый и правый. Световые пучки, отразившись от зеркал 4, пройдя через линзы 5, выходят параллельными пучками. Далее они проходят через кюветы 6 и попадают на линзу 8, в фокусе которых выставлены матовые стёкла 11, а за ними фотоэлементы 9. Раздвижная диафрагма 10, расположенная в правом пучке света, меняет интенсивность светового пучка, падающего на правый фотоэлемент ФЭ. С помощью раздвижной диафрагмы 7 можно ослаблять интенсивность светового потока, падающего на левый элемент. Правый световой пучок является измерительным, левый – компенсационным. В правый световой пучок могут включаться последовательно одна и другая кюветы (с раствором и с растворителем).

электростатическое взаимодействие.

Для характеристики поведения реальных систем американским ученым Льюисом введено понятие **активности**, которое широко используется, особенно в применении к растворам сильных электролитов.

Активность иона a_i является функцией его концентрации в растворе. Она отличается от концентрации на некоторый множитель, который называется *коэффициентом активности*.

Концентрация раствора может быть выражена различными способами, например, через **молярность C** , моль/л (т. е. числом молей на 1 л раствора) или **моляльность m** , моль/1000 г (т. е. числом молей на 1000 г растворителя). В соответствии с этим коэффициенты активности ионов будут иметь различное значение. Для того чтобы отразить зависимость коэффициента активности от способа выражения концентрации, вводят их различное обозначение:

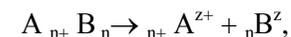
коэффициент активности, отнесенный к молярности, обозначают буквой f , коэффициент активности, отнесенный к моляльности - γ

$$a_i = C_i f_i \quad \text{и} \quad a_i = m_i \gamma_i \quad (1)$$

Согласно уравнению (1), коэффициенты активности индивидуальных ионов определяются выражениями:

$$f_i = a_i / C_i \quad \text{и} \quad \gamma_i = a_i / m_i \quad (1a)$$

Теория Дебая-Гюккеля предполагает полную диссоциацию сильных электролитов в растворах. Допустим, что электролитическая диссоциация электролита происходит по уравнению



где n^+ и n^- - число катионов и анионов;

z^+ и z^- - их заряды.

Следовательно, концентрация катионов и анионов равна концентрации электролита, умноженной на число

соответствующие ионов, образующихся при диссоциации:

$$C_+ = Cn_+ \quad \text{и} \quad C_- = Cn_-, \quad (2)$$

где C концентрация электролита, моль/л.

Например, в растворе $Al_2(SO_4)_3$ молярности катионов алюминия и сульфат-анионов определяются выражениями:

$$C_{Al^{3+}} = 2C \quad \text{и} \quad C_{SO_4^{2-}} = 3C.$$

Коэффициент активности является мерой отличия свойств растворов электролитов (и вообще реальных растворов) от свойств идеальных растворов. Состояние идеального раствора достигается при бесконечном разбавлении, когда $C \rightarrow 0$ (или $m \rightarrow 0$) и $f_i \rightarrow 1$ (или $\gamma_i \rightarrow 1$).

Причины, вызывающие отклонение коэффициента активности ионов от единицы, а, следовательно, активности ионов от их концентрации в растворе, могут быть как физическими, так и химическими. В основном они могут быть сведены к двум:

1) изменение концентрации растворенного вещества вследствие диссоциации, ассоциации и сольватации, приводящих к изменению числа частиц в растворе;

2) изменение энергии растворенных частиц в связи с их взаимодействием между собой и с молекулами растворителя.

Вторая причина особенно проявляется в растворах сильных электролитов.

Изменение энергии сильного электролита в сравнительно разбавленных растворах определяется прежде всего электростатическим взаимодействием ионов. В этом случае коэффициент активности < 1 не в связи с изменением числа частиц, а из-за изменения их энергии. В концентрированных растворах многих сильных электролитов коэффициент активности > 1 , в этом случае его увеличение происходит в результате изменения свободной энергии вследствие гидратации ионов. В коэффициентах активности обе причины, вызывающие их отклонение, учитываются не раздельно, а суммарно.

Опытное нахождение активности или коэффициентов активно-

где λ_0 – длина волны в вакууме, n – показатель преломления среды.

Учитывая, что $\lambda_0 = n\lambda$, где λ – длина волны в среде, можно формулу (4) переписать в виде

$$\alpha = 4\pi e/\lambda \quad (4a)$$

Формулы (4) и (4a) показывают, что коэффициент поглощения зависит от длины волны. Вследствие этого поглощения среды окрашены.

Поглощение света в разбавленных прозрачных растворах можно экспериментально исследовать при помощи фотометров различной конструкции. Например, измеряя поглощение света, можно достаточно точно определить концентрацию поглощающего вещества.

Для экспериментального исследования поглощения света в средах вводятся следующие характеристики:

1. светопропускание, определяемое формулой:

$$\tau = I/I_0 \quad (5)$$

где τ – коэффициент пропускания, I_0 – интенсивность падающего светового потока, I – интенсивность светового потока, прошедшего через раствор.

2. оптическая плотность, определяемая формулой:

$$D = \ln I_0/I \quad (6)$$

где D – оптическая плотность.

Связь между пропусканием света и оптической плотностью устанавливается с помощью формул (5) и (6)

$$D = \ln(1/\tau) \quad (7)$$

Светопропускание раствора τ можно выразить из закона Бугера:

$$\tau = \exp(-ad) \quad (8)$$

откуда определяется коэффициент поглощения

$$\alpha = -1/d \cdot \ln \tau \quad (9)$$

После соответствующих подстановок с учётом формул (5) и (6) зависимость между коэффициентом поглощения α и оптической плотностью раствора D определяется как

$$\alpha = 2,3 \cdot D/d \quad (10)$$

Поглощение света имеет резонансный характер с максимальным

электроны в атомах смещаются относительно ядер, совершая гармонические колебания. Падающая волна интерферирует с вторичными волнами, испускаемыми электронами атомов, и возникает волна с амплитудой, не равной амплитуде воздействующего электрического поля. С энергетической точки зрения это означает, что часть энергии электромагнитной волны идёт на увеличение внутренней энергии вещества, через которое проходит свет. Электромагнитная волна переносит энергию, пропорциональную квадрату амплитуды напряжённости электрического поля. Среднее значение потока энергии за период – это интенсивность световой волны I .

$$I \sim E^2$$

Интенсивность света, прошедшего через вещество, определяется по закону Бугера-Ламберта, и зависит как от толщины слоя, так и от природы и свойств поглощающего вещества.

Коэффициент поглощения α пропорционален концентрации вещества C :

$$\alpha = \alpha_0 \cdot C \quad (2)$$

где α_0 – коэффициент поглощения молекулы растворённого вещества, не зависящей от концентрации. Тогда

$$I = I_0 \exp(\alpha_0 \cdot C \cdot d) \quad (3)$$

Формула (3) носит название закона Бугера-Ламберта-Бера и оказывается справедливой для растворов и газов с малой концентрацией (при этом предполагается, что растворитель практически не поглощает свет).

При прохождении монохроматической световой волны через вещество происходит затухание амплитуды волны в поглощающей среде. Затухание амплитуды описывается через показателем затухания a прозрачной среды, который связан с коэффициентом поглощения α соотношением

$$\alpha = 4\pi n a / \lambda_0 \quad (4)$$

сти отдельно для катионов и анионов невозможно. Существующие методы позволяют экспериментально определить только среднюю активность ионов и средний коэффициент активности. Так как в любом растворе имеются ионы противоположных знаков, получить катионы или анионы в изолированном виде невозможно, следовательно, нельзя определить активность отдельного иона исходя из опытных данных.

Даже в том случае, когда коэффициент активности ионов определяют измерением ЭДС, то получают *средний коэффициент активности*, так как ЭДС цепи зависит от свойств аниона и катиона. Поэтому и было введено понятие средней активности ионов, равное

$$a_{\pm} = m_{\pm} \gamma_{\pm} \quad \text{и} \quad a_{\pm} = C_{\pm} f_{\pm} \quad (3)$$

где m_{\pm} и C_{\pm} – средняя моляльная и молярная концентрации ионов.

В физико-химических справочниках обычно приводят средние коэффициенты активности сильных электролитов γ_{\pm} при моляльной концентрации t электролита.

3 Активность, коэффициент активности. Для очень разбавленных растворов сильных электролитов $\gamma_{\pm} = f_{\pm}$. В дальнейшем для разбавленных растворов будем пренебрегать различием между способом выражения коэффициента активности, что вполне допустимо при $C < 0,1$. Для более концентрированных растворов между γ_{\pm} и f_{\pm} устанавливаются сложные зависимости.

Если электролит $A_{n+} B_{n-}$ при общей концентрации C диссоциирует на n_+ катионов и n_- анионов, то средняя концентрация C_{\pm} ионов определяется выражением:

$$C_{\pm} = (C_+^{n_+} \cdot C_-^{n_-})^{1/n} \quad (4)$$

Согласно уравнению (2), концентрацию иона можно заменить через общую концентрацию электролита, тогда C_{\pm} равна

$$C_{\pm} = [(C n_+)^{n_+} (C n_-)^{n_-}]^{1/n} \quad \text{или} \quad C_{\pm} = C^2 [(n_+)^{n_+} (n_-)^{n_-}]^{1/n}, \quad (4a)$$

где C -концентрация электролита, моль/л;

$n = n^+ + n^-$ - сумма катионов и анионов, на которые диссоциирует электролит.

Для электролитов, таких, как KCl , $NaNO_3$, $ZnSO_4$, диссоциирующих на один катион и один анион (когда $n^+ = n^- = 1$), из уравнений (2) и (4) имеем

$$C_+ = C_- = C, \quad \text{поэтому } C_{\pm} = (C^2)^{1/2} = C, \quad (46)$$

т. е. средняя концентрация ионов равна общей концентрации электролита, что упрощает расчет f_{\pm} .

Расчет коэффициента активности отдельно катиона и аниона может быть произведен только на основании теоретических рассуждений. Например, исходя из предельного закона Дебая-Гюккеля (ПЗДГ), согласно которому коэффициент активности данного иона (катиона или аниона) в разбавленных растворах сильных электролитов определяется его зарядом и общей ионной силой раствора:

$$\lg f_i = -A z_i^2 \sqrt{I}, \quad (7)$$

где f_i -коэффициент активности иона, катиона или аниона,

A – константа, зависящая от диэлектрической постоянной среды и абсолютной температуры; для водных растворов при $25^\circ C$ она равна “+0,51”;

z_i -заряд иона (берут без учета знака);

I - ионная сила раствора.

Понятие *ионной силы* раствора I было введено в теорию электролитов Льюисом. Под ней понимают полусумму произведений ионных концентраций всех ионов в растворе на квадрат их валентности;

$$I = 1/2 (C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots + C_i z_i^2), \quad (8)$$

где C - концентрация ионов, г-ион/л.

Вычислим ионную силу 0,01 М растворов $NaCl$, KNO_3 , $CuSO_4$ и $Al_3(SO_4)_3$;

$$I_{NaCl} \text{ (или } KNO_3) = 1/2 (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,01,$$

1. Р. Айлер. Химия кремнезема: растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства, биохимия: /пер. с англ; под ред. В. П. Прянишникова/. – М.: Мир, 1982. – 1126 с.
2. А. Я. Малахова. Практикум по физической химии. – Минск, Высшая школа, 1974. – 512 с.
3. Д. Г. Кнорре, Л. Ф. Крылова, В. С. Музыкантов. Физическая химия – М.: Высшая школа, 1990. – 416 с.
4. А. А. Жуковский, Л. А. Шварцман. Физическая химия. – М.: Металлургия, 1976. – 544 с.
5. Г. Т. Петровский, В. С. Шамкин. Основные направления золь – гель синтеза стеклообразных материалов для оптики из коллоидных форм кремнезема. //Физика и химия стекла., - 1997. №23. – 525 с.
6. И. Эйтель. Физическая химия силикатов. – М.: ИЛ, 1962. – 356 с.

ТЕМА 7. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА В ОКРАШЕННЫХ РАСТВОРАХ

1. Закон Бугера-Ламберта-Бера
2. Назначение и принцип действия прибора ФЭК-56
3. Принцип измерения светоиспускания
4. Работа с измерительными диафрагмами

При прохождении света через разбавленные растворы и газы свет частично поглощается. Если на прозрачную среду падает свет интенсивности I_0 , то интенсивность света I , прошедшего через разбавленный раствор, согласно закону Бугера-Ламберта определяется по формуле

$$I = I_0 \cdot I^{-\alpha d} \quad (1)$$

где α – коэффициент поглощения света, d – толщина слоя.

Поглощение света веществом обусловлено взаимодействием световой волны с атомами и молекулами вещества. Под воздействием электрического поля E световой волны

б) Сделать вывод по результатам проделанной работы.

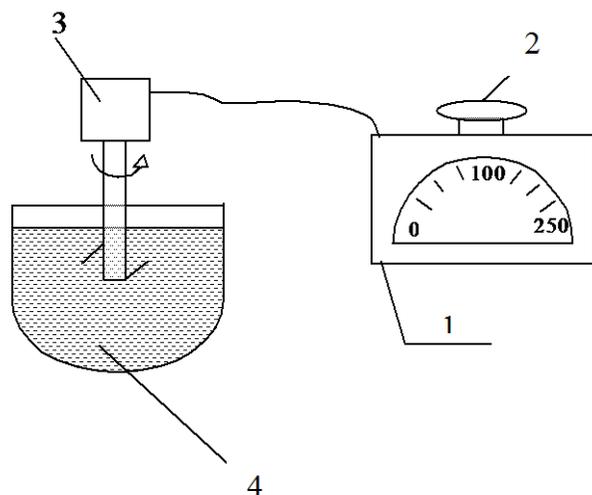


Рис. 1 Схема лабораторной установки

- 1 – источник напряжения;
- 2 – регулятор напряжения;
- 3 – мешалка лабораторная;
- 4 – гидролизуемая смесь

Вопросы для самоконтроля

1. Что представляют собой золь-коллоидные системы? Классификация дисперсных систем.
2. Перечислите и поясните методы получения коллоидных систем.
3. От чего зависит время гелеобразования ?

Литература

$$I_{\text{CuSO}_4} = 1/2 (0,01 \cdot 2^2 + 0,01 \cdot 2^2) = 0,04,$$

а ионная сила 0,01 М раствора $\text{Al}_3(\text{SO}_4)_3$, диссоциирующего по уравнению $\text{Al}_3(\text{SO}_4)_3 \rightleftharpoons 2\text{Al}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$ равна $I_{\text{Al}_3(\text{SO}_4)_3} = 1/2(0,02 \cdot 3^2 + 0,03 \cdot 2^2) = 0,15$.

Итак, в растворах равных концентраций 1-1-валентных электролитов ионная сила одинакова. В растворах равных концентраций 1-1-валентных и 2-2-валентных электролитов число ионов, образующихся при диссоциации одинаково, однако ионная сила раствора CuSO_4 в 4 раза больше ионной силы раствора NaCl (или KNO_3) вследствие того, что электростатическое взаимодействие между двухвалентными ионами сильнее, чем между одновалентными. Ионная сила характеризует межмолекулярное взаимодействие. При одинаковой концентрации растворы многовалентных электролитов обладают большей ионной силой, т. е. ведут себя как более концентрированные растворы, так $I_{\text{Al}_3(\text{SO}_4)_3}$ в 15 раз больше I_{NaCl} .

Ионная сила 0,4М раствора Na_2SO_4 , подкисленного серной кислотой ($C=0,01$ моль/л), равна $I = 1/2 (0,4 \cdot 2 \cdot 1^2 + 0,4 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 2^2) = 1,23$.

При вычислении ионной силы необходимо пользоваться истинной ионной концентрацией; для слабого электролиза эта величина равна

$$C_i = C\alpha, \quad (9)$$

где C концентрация электролита, моль/л;
 α -степень диссоциации электролита.

Из уравнения (7) следует, что зависимость логарифма коэффициента активности от корня квадратного из ионной силы линейная.

Коэффициент активности для разбавленного раствора сильного электролита представляет собой поправку к концентрации, обусловленную главным образом электростатическим взаимодействием ионов, которое

определяется зарядами и радиусами ионов и не зависит от химической природы электролита. Следует предположить, что если катион и анион электролита имеют одинаковые по величине заряды и близкие радиусы, т. е. электростатически равноценны, то коэффициенты активности таких ионов одинаковы. Такими электролитами являются соли типа KCl, KF, CsI. Экспериментально для 0,01M раствора KCl найдено, что f_{\pm} равен 0,922, следовательно, в растворе этого электролита

$$f_{K^+} = f_{Cl^-} = f_{\pm} = 0,922$$

Коэффициент активности, а значит, и сама активность определенного иона, например катиона K^+ , зависит от активности аниона, так, в 0,01 M растворе сульфата калия коэффициент активности будет иным, чем в 0,01 M растворе хлорида калия.

В дальнейшем под термином “коэффициент активности” мы будем понимать средний коэффициент активности f_{\pm} , определяемый опытным путем или рассчитываемый по ПЗДГ.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Активность и коэффициент активности электролитов

Цель работы: определение активности ионов водорода в растворах сильного и слабого электролитов

1. Определить аналитическую концентрацию HCl и CH_3COOH в растворах различной концентрации.
2. Определить pH растворов и рассчитать активность ионов водорода в этих растворах.

Приборы и принадлежности: pH – метры, мерные стаканы, мерные лабораторные цилиндры, соляная кислота, фильтровальная бумага, дистиллированная вода, гальванометр.

Метод измерения ЭДС приложим для определения коэффи-

гидролиза.

Время процесса гидролиза, мин																				
Температура смеси, °C																				

- 4) После повышения температуры до 50 – 60°C дождаться начала процесса охлаждения смеси, что свидетельствует об окончании процесса гидролиза. Полученная смесь должна быть однородной!
- 5) Измерить pH полученного золь при помощи индикаторной бумаги.

Полученный золь разделить на 3 части и разлить в чашки Петри. В каждую часть добавить соответственно 1, 2, 3, каплю раствора 0,1N NH_4OH . Наблюдать превращение золь в гель. Результаты занести в таблицу. Построить график зависимости времени гелеобразования от количества гелеобразователя.

Таблица 2. Зависимость времени гелеобразования от количества гелеобразователя.

Количество гелеобразователя			
Время гелеобразования			

продуктов).

Синерезис наблюдается и в живом организме (патологические опухоли и секреция желез рассматриваются как проявление синерезиса).

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Цель работы: изучить особенности получения золь – коллоидной системы и ее последующего гелеобразования; изучить процесс превращения золя в гель.

Приборы и принадлежности: мешалка лабораторная; стакан лабораторный, чашки Петри, соляная кислота, дистиллированная вода, тетраэтилортосиликат ($C_8H_{20}O_4Si$).

Порядок выполнения работы

- 1) Отмерить 5 мл 0,1N HCL, долить до 50 мл дистиллированной водой.
- 2) Отмерить 45 мл тетраэтилортосиликата ($C_8H_{20}O_4Si$) и слить смесь в стакан.
- 3) Включить мешалку (предварительно установив ручку регулятора в положение $U=65B$), перемешивать смесь в течении 40 – 60 минут и контролировать температуру смеси 1 раз в 3 минуты. Результат занести в таблицу. Построить график зависимости $t_{смеси}$ от времени гидролиза.

Таблица 1. Зависимость температуры смеси от времени

циентов активности f_{\pm} как сильных, так и слабых не полностью диссоциированных электролитов, у которых α значительно <1 .

Согласно теории Дебая-Гюккеля, сильные электролиты в водных растворах практически полностью диссоциированы на ионы в растворах любой концентрации ($\alpha = 1$). Поэтому концентрация ионов в растворах сильных электролитов равна аналитической (общей) концентрации электролита в растворе в грамм-эквивалентах или молях в литре раствора.

В растворах слабых электролитов концентрация ионов зависит от степени диссоциации электролита. Например, в 1M растворах одноосновных кислот сильного (HCl) и слабого (CH_3COOH) электролитов аналитическое титрование покажет одинаковое содержание кислотного водорода 1 г-ион/л.

Однако содержание ионов водорода в этих растворах сильно различается. В 1M растворе уксусной кислоты степень диссоциации при $25^{\circ}C$ 0,0042, поэтому концентрация ионов водорода в этом растворе, согласно уравнению (9), равна

$$C_{H^+} = C_{кисл.} \cdot \alpha = 1 \cdot 0,0042 = 0,0042 \text{ г-ион/л.}$$

Степень диссоциации слабого бинарного электролита определяется исходя из закона разведения Оствальда. Для несильно разбавленного раствора $\alpha < 1$, и закон разведения описывается уравнением

$$K_{дис.} = \alpha^2 C,$$

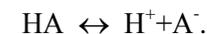
откуда

$$\alpha = (K_{дис.}/C)^{1/2} \quad (10)$$

Тогда при $25^{\circ}C$ для 1M раствора CH_3COOH $\alpha = (1,754 \cdot 10^{-5})^{1/2} = 0,0042$

(значение $K_{дис.}$ имеется в справочниках).

Концентрацию ионов водорода в растворе слабой кислоты НА также можно вычислить, если дана общая концентрация кислоты, исходя из константы диссоциации. Из уравнения диссоциации кислоты



согласно закону действия масс, имеем

$$K_{\text{дис}} = \frac{C_{\text{H}^+} C_{\text{A}^-}}{C_{\text{HA}}}$$

так как степень диссоциации мала, то концентрация молекул кислоты при равновесии C_{HA} фактически равна общей концентрации кислоты $C_{\text{кисл}}$.

$$C_{\text{HA}} = C_{\text{кисл}}$$

Из уравнения диссоциации следует, что $C_{\text{H}^+} = C_{\text{A}^-}$, поэтому можно записать

$$K_{\text{дис}} = \frac{C_{\text{H}^+}^2}{C_{\text{кисл}}}$$

откуда

$$C_{\text{H}^+} = \sqrt{K_{\text{дис}} C_{\text{кисл}}} \quad (11)$$

Так в 1М растворе CH_3COOH концентрация ионов водорода при 25° равна

$$C_{\text{H}^+} = (1,754 \cdot 10^{-5}) = 0,0042 \text{ г-ион/л.}$$

В растворах слабых электролитов из-за незначительного числа ионов в растворе не может возникнуть ионная атмосфера, поэтому электростатическое взаимодействие ионов практически отсутствует и коэффициент активности без большой ошибки может быть принят равным единице. Тогда активность ионов водорода равна их концентрации в растворе $a_{\text{H}^+} \approx C_{\text{H}^+}$ или с учетом уравнения (9) имеем,

$$a_{\text{H}^+} \approx C_{\text{кисл}} \cdot \alpha$$

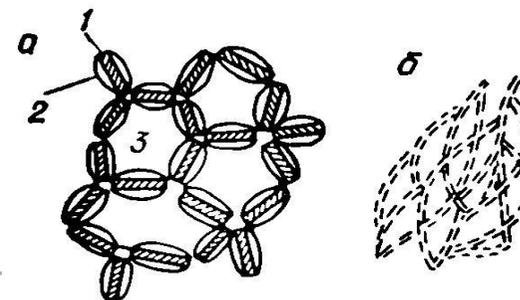


Рис. 2. Строение пространственных структур, образующихся:
а – в золе при гелеобразовании (1 – единица дисперсионной фазы; 2 – сольватная оболочка; 3 – ячейки структуры, заполненные дисперсионной средой);
б – в растворе ВМС при студнеобразовании.

Синерезис – разделение геля или студня на две фазы. Это разделение происходит или самопроизвольно при старении гелей и студней, или под влиянием электролитов, температуры; объем гелей и студней уменьшается, сохраняя форму сосуда: выделяющаяся жидкость является золом или раствором ВМС меньшей концентрации.

Синерезис возникает вследствие изменения сил взаимодействия при физико-химических превращениях, протекающих в гелях и студнях. При этом структура гелей и студней уплотняется, объем ячеек уменьшается и дисперсионная среда частично выжимается из них. У студней синерезис часто обратим.

В отдельных случаях синерезис играет положительную роль, например, при получении некоторых синтетических смол, когда смола отделяется от растворителя, в молочной промышленности при отделении сыворотки от творога и т. д. Однако в большинстве случаев его роль отрицательна (в резиновом, мыловаренном, лакокрасочном производствах, в производстве ацетатного, вязкого и медно-аммиачного шелка, в производстве пищевых

макромолекулы, длина цепей которых в тысячи раз превосходит поперечное сечение.

Образование гелей облегчается при наличии у анизодиаметричных частиц концов, углов, ребер, так как в этих местах толщина двойного электрического слоя сольватных оболочек наименьшая и ниже ξ - потенциал. Поэтому в процессе гелеобразования коллоидные частицы соединяются между собой, прежде всего концами и углами, образуя пространственную сетку. Дисперсионная среда захватывается сеткой, как губкой, благодаря чему система теряет текучесть и переходит в твердообразное состояние. Под влиянием механических воздействий при встряхивании, перемешивании происходит разрушение структур, гель и студень разжижаются. Если систему оставить в покое, то через некоторое время она снова переходит в гель или студень. Это свойство получило название *тиксотропии*.

Тиксотропия – обратимый изотермический процесс:

гель ↔ золь; студень ↔ раствор ВМС.

Это явление служит доказательством того, что структурообразование происходит за счет сил Ван-дер-Ваальса.

Студнеобразование может происходить и за счет химических связей: водородных, ионных или ковалентных; в этом случае образуются высокопрочные студни, которые разрушаются внешними силами обычно необратимо, т. е. лишены тиксотропии (например, студень резины).

Гели и студни обладают рядом общих свойств, например структурно-механическими (упругость, прочность, пластичность, вязкость), в них протекают процессы диффузии, они характеризуются явлениями *тиксотропии* и *синерезиса*.

В растворе HCl вследствие полной диссоциации концентрация ионов водорода равна аналитической концентрации кислоты (см. уравнение 2)

$$C_{H^+} = C_{\text{кисл.}}$$

и, казалось бы, эта концентрация ионов водорода в растворе должна определять активную кислотность раствора. Однако если определять свойства 1М раствора HCl или любого сильного электролита, то он ведет себя так, будто свободных ионов в растворе меньше их общего количества, что объясняется межйонным взаимодействием. Поэтому a_{H^+} ионов в растворе определяется уравнением (3). Условно считая, что $a_{H^+} \approx a_{Cl^-} \approx a_{\pm}$ и $f_{H^+} \approx f_{Cl^-} \approx f_{\pm}$ получим

$$a_{H^+} = C_{H^+} f_{H^+} = C_{\pm} f_{\pm} = C_{\text{кисл.}} f_{\pm} = 1 \cdot 0,809 = 0,809 \text{ г-ион/л.}$$

так как в растворе HCl, которая диссоциирует на один катион и один анион ($n_+ = n_- = 1$), из уравнения (4б) следует

$$C_{H^+} = C_{Cl^-} = C_{\pm} = C_{\text{кисл.}}$$

В настоящее время для характеристики содержания ионов водорода в растворе используют *водородный показатель pH*. Ни один из методов измерения *pH* (ни потенциометрический, ни индикаторный) *не дает значения концентрации ионов водорода, а указывает на активность водородных ионов:*

$$pH = -\lg a_{H^+} \quad (12)$$

Величина a_{H^+} , представляющая активность ионов водорода, равна произведению концентрации ионов водорода на коэффициент активности, следовательно,

$$pH = -\lg(C_{H^+} f_{\pm}) \quad \text{или} \quad pH = -\lg(m_{H^+} \gamma_{\pm}) \quad (12a)$$

Водородный показатель - характеристика условная вследствие того, что в его понятие входит активность отдельного иона (иона водорода), тогда как в растворе мы имеем ионы противоположных знаков. Изолировать же ионы одного знака невозможно, поэтому нельзя определить и активность одного иона.

Порядок выполнения работы

Для определения аналитической концентрации кислот используют растворы соляной и уксусной кислот примерно следующих нормальностей: 0,1; 0,01; 0,001.

При аналитическом определении концентрации кислот в три пронумерованные конические колбы переносят определенное количество исходного раствора, например по 5 мл приблизительно 0,1 н. раствора HCl, добавляют 3 капли фенолфталеина и быстро титруют 0,05 н. раствором щелочи до появления малинового окрашивания. Обычно при стоянии раствора окраска быстро исчезает. Это происходит вследствие нейтрализации избытка щелочи углекислым газом из воздуха.

При работе с разбавленными растворами объем проб для титрования полезно увеличить; объемы растворов кислот, необходимые для титрования, указаны в табл. I (см. форму отчета). Соответственно следует увеличить объем колб, применяемых для титрования. Среднее значение трех параллельных титрований всех исходных растворов соляной и уксусной кислот заносят в табл. 1.

Чтобы определить активность ионов водорода (или **pH** растворов), составляют гальваническую цепь из индикаторного (хингидронного или стеклянного) электрода и электрода сравнения (хлорсеребряного или каломельного) с устойчивым хорошо известным электродным потенциалом.

Перед работой нужно ознакомиться с методикой потенциометрического определения **pH** растворов.

Наливают в стаканчик 15-20 мл исследуемого раствора, составляют гальванический элемент, который подключают к измерительному прибору и определяют **pH** раствора.

Затем в чистый стаканчик наливают следующий раствор (15-

дисперсионной среды и дисперсной фазы получают гели или студни.

Гели – это золи, потерявшие агрегативную устойчивость, но сохранившие кинетическую устойчивость. Процесс гелеобразования есть превращение жидкой коллоидной системы в твердообразную, при этом дисперсная фаза и дисперсионная среда не разделяются. Так как золи гетерогенны, то и гели - гетерогенные структурированные двухфазные системы. Гели образуются коллоидными частицами ($Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, $Sn(OH)_4$, $Th(OH)_4$, HVO_3 , H_2SiO_3 и т. д.); при высушивании объем гелей мало изменяется и образуются жесткие хрупкие сильнопористые структуры (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SnO_2 , ThO_2 , V_2O_5 , SiO_2). Поэтому такие гели часто называют **хрупкими**.

Студни, или эластичные гели, образуются макромолекулами ВМС: желатина, агар-агара, каучука, полиэтилена и т. д. Процесс образования студня носит название **студнеобразования**. По своим свойствам студни во многом отличаются от хрупких гелей. Они являются гомогенными системами, так как образуются из растворов ВМС.

Студни и процесс студнеобразования имеют большое значение в медицине и биологии, клетки животных и растительных организмов состоят в основном из студней.

На процесс гелеобразования в коллоидных системах и студнеобразования в растворах ВМС оказывает влияние ряд факторов, из которых важнейшими являются: размеры и форма коллоидных частиц или макромолекул высокополимера, концентрация, температура, время и присутствие электролитов.

Образование хрупких гелей из зольей следует рассматривать как один из видов коагуляционного структурообразования, поэтому многие факторы, влияющие на коагуляцию, влияют и на гелеобразование.

Необходимое условие геле- и студнеобразования – **анизодиаметричная** (**палочкообразная, игольчатая, листочкоподобная**) форма коллоидных частиц или макромолекул ВМС. Особенно легко образуются студни в растворах высокополимеров, имеющих разветвленные длинные

В природе коллоидные системы образуются преимущественно путем механического диспергирования – при обвалах, выветривании, эрозии почв, замерзании воды в трещинах и т. д.

Конденсационные методы. Конденсационные методы основаны на переходе молекулярных или ионных растворов в коллоидные путем:

1) изменения физических условий среды, например метод замены растворителя;

2) получения трудно растворимых веществ при различных химических реакциях (гидролиза, восстановления, окисления, двойного обмена и т. д.). Наконец, коллоидные растворы можно получить при явлении **пептизации**. Пептизацией называют переход в коллоидный раствор осадков, образовавшихся при коагуляции.

Строение коллоидных систем

Образование коллоидных систем, как правило, происходит в средах, содержащих электролит. При взаимодействии коллоидных частиц с электролитами обычно на поверхности частиц адсорбируется один из ионов в соответствии с правилами избирательной адсорбции Пескова – Фаянса:

- ✓ На твердой поверхности преимущественно будут адсорбироваться ионы, имеющие общую с данной поверхностью атомную группировку.
- ✓ Ион будет адсорбироваться твердой поверхностью в том случае, если его знак противоположен знаку заряда поверхности.

Для понимания электрических свойств коллоидных систем большое значение имеют электрофорез и электроосмос.

Гели и студни

Гелями и студнями называются твердообразные структуры, образованные коллоидными частицами или макромолекулами полимеров в форме пространственных сеток, ячейки которых обычно заполнены растворителем. В зависимости от природы

20 мл), электроды промывают дистиллированной водой, осушают фильтровальной бумагой. Снова составляют цепь, измеряют **pH** и т. д. Результаты измерений заносят в табл. 1.

Определение аналитической концентрации и активности водорода в растворах соляной и уксусной кислот

Таблица 1

Электролит	HCl	CH ₃ COOH	HCl	CH ₃ COO	HCl	CH ₃ COOH
Приблизительная концентрация растворов кислот, н.	0,1	0,1	0,01	0,01	0,00	0,001
Объемы растворов кислот, необходимые для титрования, мл	5	5	20	20	50	50
Объемы 0,05 н. раствора NaOH, пошедшие на титрование, V мл, (среднее знач.)						
Аналитическая концентрация кислот C, моль/л						
pH						
Активность ионов водорода, a _{H+}						
Коэффициент активности f _±						
f _± , вычисленный по предельному закону ДебаяГюккеля						
Концентрация ионов водорода в растворе CH ₃ COOH (рассчитанная)						

Форма отчета

1. Указать цель работы.
2. Заполнить таблицу 1.
3. Рассчитать аналитическую концентрацию растворов кислот по уравнению

$$N_k V_k = N_{щ} V_{щ}.$$

4. Исходя из значений pH, рассчитать активность и коэффициент активности ионов водорода в растворах соляной и уксусной кислот.

5. Сделать вывод, как изменяется f_{H^+} с разбавлением раствора HCl.

6. Рассчитать f_{H^+} в растворах HCl по ПЗДГ и сопоставить эти значения с экспериментальными.

8. Рассчитать концентрацию ионов H^+ в растворах CH_3COOH различной концентрации по уравнению (11).

9. Сопоставить концентрацию и активность ионов водорода в растворах, CH_3COOH ; сделать вывод о величине коэффициента активности.

10. Сопоставить активность ионов водорода в растворах сильной (HCl) и слабой (CH_3COOH) кислот с их аналитической концентрацией. Сделать вывод.

Вопросы для самоконтроля

1. Основные положения теории Дебая-Гюккеля
2. Виды концентраций. Активность ионов
3. Ионная сила раствора. Правило ионной силы
4. Различие между сильными и слабыми электролитами
5. Водородный показатель

Литература

1. Ф. Даниэльс, Р. Альберти. Физическая химия - М.: Высшая школа, 1967. – 784с.
2. А.А. Жуковичский, Л.А. Шварцман. Физическая химия. - М.: Металлургия, 1976. – 544с.

частиц. Все дисперсионные методы сопровождаются увеличением поверхности раздела фаз, а следовательно, возрастанием поверхностной энергии и требуют затраты энергии извне.

При *механическом* диспергировании применяют специальные измельчающие машины, называемые коллоидными мельницами.

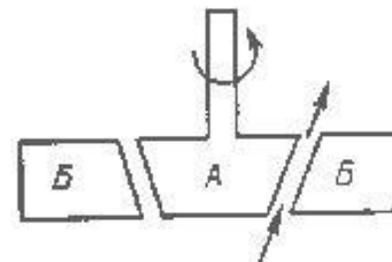


Рис.1. Устройство коллоидной мельницы

Диспергирование обычно проводят, добавляя стабилизирующие вещества, препятствующие слипанию раздробленных частиц.

Электродиспергирование применяют, прежде всего, при получении зольей различных металлов. К двум электродам из распыляемого металла, погруженным в воду или водный раствор, подводят постоянный ток с напряжением 100 В и силой несколько ампер, изменяют расстояние между электродами таким образом, чтобы образовалась электрическая дуга. При этом вблизи электродов образуется облако из коллоидно-распыленного металла или окисла металла. Этим методом получены коллоидные растворы серебра, золота, платины и других металлов, которые химически не взаимодействуют с водой.

Ультразвуковое дробление. Метод основан на применении ультразвуковых волн. При диспергировании ультразвуком работают примерно с теми же частотами, которые используются в радиотехнике, т. е. сотни тысяч и миллионы герц. Механизм действия ультразвука на коллоидные системы полностью не выяснен. В промышленности этот метод применяют тогда, когда твердое тело обладает малой прочностью (сера, гипс).

твердыми. Системы с жидкой дисперсионной средой называются лиозолями. В зависимости от природы дисперсионной среды лиозоли называют гидрозолями или органозолями.

Дисперсионной средой гидрозолей является вода, органозолей – органическая жидкость (спирты, эфир, бензол и т. д.).

По отношению к среде все коллоиды традиционно разделяются на две группы: **лиофобные** (греч. lyo – растворяю, phobos – страх) и лиофильные (греч. lyo – растворяю, philos – Друг), или **гидрофобные** и **гидрофильные**, если дисперсионная среда – вода.

Методы получения коллоидных систем

Растворы ВМС образуются самопроизвольно, так как при этом происходит обычное растворение. Все рассматриваемые ниже методы относятся к получению ультраи микрогетерогенных систем. Для получения таких систем необходимы:

- 1) возможно более низкая растворимость диспергированного вещества в дисперсионной среде;
- 2) присутствие стабилизатора – вещества, понижающего поверхностное натяжение или сообщаемого частицам электрический заряд.

Микрогетерогенные системы обладают очень большой поверхностью раздела фаз, а значит, большим избытком поверхностной энергии, и по второму закону термодинамики термодинамически неустойчивы. Поверхностная энергия для таких систем описывается формулой

$$E = \delta \times S$$

где δ коэффициент поверхностного натяжения, S – площадь поверхности.

Коллоидные системы занимают промежуточное положение между грубо-дисперсными и истинными растворами, поэтому получать их можно двумя противоположными методами: дисперсионным и конденсационным. Методы диспергирования технически осуществляются путем механического, электрического или ультразвукового дробления веществ до размеров коллоидных

ТЕМА 3. ИЗМЕРЕНИЕ ЭДС ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И pH РАСТВОРОВ

1. Окислительно–восстановительные реакции
2. Типы стандартных электродов

Окислительно–восстановительные реакции - это реакции, состоящие в переходе некоторого числа электронов от одной частицы или группы частиц к другой частице или группе частиц. Частица, принимающая электроны, является окислителем, а частица, отдающая электроны, восстановителем. Процесс, состоящий в получении частицей электронов, называется восстановлением этой частицы. Процесс, состоящий в потере частицей некоторого числа электронов, называется окислением этой частицы.

1. Окислительно–восстановительные реакции.

Восстановитель и окислитель должны быть соединены проводником, не участвующим ни в реакции окисления восстановления, ни в передаче электронов. Таким проводником может быть любой раствор электролита.

Устройство, соединяющее две сопряженные пары окислитель восстановитель, заполненное раствором электролита, называется электролитическим ключом. Каждая пара окислитель восстановитель называется электродом.

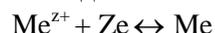
Соединение электродов металлическим проводником приводит к возникновению электрического тока. Следовательно, в этой системе возникает электродвижущая сила ЭДС элемента.

ЭДС измеряют компенсационным методом. Элемент замыкают на внешнюю ЭДС, которую можно изменять и измерять. Для таких измерений требуется эталон – элемент, ЭДС которого постоянна и известна. Собирают схему, при помощи которой можно измерить отношение между ЭДС измеряемого элемента и эталона. (В качестве эталона обычно используют элемент Вестона.)

Измерение ЭДС гальванических элементов - простой и точный метод получения сведений о термодинамических характеристиках компонентов окислительно-восстановительных реакций.

Потенциал электрода, а, следовательно, и ЭДС элемента, включающего этот электрод, зависят от активностей ионов, участвующих в электрохимическом процессе на электроде. Поэтому, измеряя ЭДС соответствующим образом сконструированных элементов, можно определять активности ионов и их концентрации, в частности, концентрации ионов водорода и тем самым рН растворов.

Электрод в первую очередь характеризуется происходящим на нем электрохимическим процессом. Электроды, на которых происходит превращение некоторого элемента в соответствующий ион, называют электродами первого рода. К ним относятся медный и цинковый электроды. Процесс, происходящий на таком электроде, можно записать в виде



Такие электроды являются обратимыми по катиону, т.е. их потенциал определяется активностью катиона

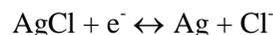
$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{Me^{z+}}$$

Электроды первого рода, обратимые по аниону, используются реже.

В них происходит электрохимический процесс типа $A^z + Ze \leftrightarrow A$

2. Типы стандартных электродов

Хлорсеребряный электрод. На хлорсеребряном электроде осуществляется процесс



Этот электрод представляет собой серебряную проволочку, погруженную в раствор соляной кислоты, в котором взвешен осадок труднорастворимого хлорида серебра. Стандартный потенциал электрода

$$E_{AgCl/Ag}^0 = E_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F} - \ln(K_L)_{AgCl} = 0.799 + 0.0591g(1.7 \cdot 10^{-10}) = 0.222V$$

ТЕМА 6. ПОЛУЧЕНИЕ ЗОЛЬ – КОЛЛОИДНОЙ СИСТЕМЫ И ЕЕ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ

1. Золь – коллоидные системы
2. Методы получения коллоидных систем
3. Строение коллоидных систем
4. Гели и студни

Золь – коллоидные системы

Коллоидные системы представляют собой частный вид дисперсных систем с предельно высокой степенью дисперсности: размер коллоидных частиц лежит в интервале от 1 до 100 мкм в поперечнике (т. е. $10^{-7} - 10^{-5}$ см). Размер коллоидных частиц меньше или соизмерим с длиной волны видимого света. Приборы, позволяющие наблюдать коллоидные частицы вследствие явления светорассеивания, называются ультрамикроскопами. Отличительная особенность ультрамикроскопа – предмет рассматривается при боковом освещении. Коллоидные системы являются термодинамически неустойчивыми, так как обладают максимально возможной поверхностью раздела фаз. По степени дисперсности коллоидные системы занимают промежуточное положение между грубо-дисперсными системами и истинными растворами (таблица 1.1.)

Таблица 1. Классификация дисперсных систем

Дисперсные системы	Грубо-дисперсионные системы (суспензии, эмульсии порошки)	Коллоидные системы	Истинные растворы
Диаметр частиц в поперечнике	Более 100 мкм (более 10^{-5} см)	100 – 1 мкм $10^{-5} - 10^{-7}$ см	Менее 1 мкм (менее 10^{-7} см)

Коллоидные системы, могут быть газообразными, жидкими и

электроды: катод в 10%-ном растворе HNO_3 , анод в 5%-ном растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. После обработки промойте электроды водой.

5. Повторите опыт с 0,5М раствором KJ .

В катодное пространство добавьте несколько капель фенолфталеина, в анодное – раствора крахмала.

Как изменилась окраска растворов в обоих случаях?

Обработать электроды: катод в 10%-ном растворе HCl !

6. Повторите опыт с 0,5М раствором NaCl .

В катодное пространство добавьте несколько капель фенолфталеина, в анодное – раствор крахмала и KJ .

Как изменилась окраска растворов в обоих случаях?

Обработать электроды : катод в 10%-ном растворе HCl !

Для каждого из проведённых опытов составьте схемы электролиза, запишите уравнения анодно-катодных процессов на электродах, а также уравнения вторичных реакций в электролитах анодного и катодного пространств. Напишите суммарные уравнения процессов электролиза.

Вопросы для самоконтроля

1. Электроды. Типы электродов.
2. Из чего состоит простейшая электролизная система?
3. От чего зависит характер и скорость процессов электролиза?
4. Катодные процессы.
5. Характер и вид анодных процессов.

Литература

1. В.В. Кузнецов. Физическая и коллоидная химия. - М.: Высшая школа, 1968. – 392 с.
2. Д.Г. Кнорре, Л.Ф. Крылова, В.С. Музыкантов. Физическая химия. - М.: Высшая школа, 1990. – 416 с.
3. А.А. Жуковичкий, Л.А. Шварцман. Физическая химия. - М.: Металлургия, 1976. – 544 с.

Электрод используется для определения активности и концентрации ионов Cl^- . Для этого в исследуемый раствор добавляют немного AgCl и погружают в него серебряную проволочку. Образуется хлорсеребряный электрод, который нужно подсоединить электролитическим ключом к электроду сравнения, после чего можно измерять ЭДС образовавшегося элемента.

Стекланный электрод. Этот электрод широко используют для определения рН растворов. Стекланный электрод изготавливается из специальных сортов стекла, обладающих некоторой проводимостью, достаточной, чтобы тонкую пленку из такого стекла можно было включить в качестве составляющей электрической цепи. Для измерения рН используется стекло, электрическая проводимость которого обусловлена перемещением в нем ионов H^+ (проводимость любого стекла обусловлена способностью к перемещению катионов относительно неподвижного остова полианиона полимерной кремниевой кислоты).

Стекланный электрод представляет собой стеклянную трубку с выдутым на ее конце шариком с очень тонкой стенкой. В трубку залита суспензия AgCl в растворе HCl и погружена серебряная проволока. Таким образом, внутри трубки с шариком находится хлорсеребряный электрод. Для измерения рН стекланный электрод погружают в исследуемый раствор (тем самым не внося в него никаких посторонних веществ), который соединен электролитическим ключом с электродом сравнения. В качестве такового представлен каломельный электрод. Образуется гальванический элемент, состоящий из каломельного и хлорсеребряного электродов; внутренняя электролитическая цепь этого элемента включает электропроводную стеклянную пленку, а также исследуемый раствор.

Движущей силой обоих процессов является реакция окисления-восстановления, приводящая на одном электроде к превращению металлического серебра в AgCl , а на другом электроде - к превращению каломели в металлическую ртуть, характеризуемая определенным значением ΔG . Работа, совершаемая при переносе $d\xi$

эквивалентов электронов, равна $\Delta E F d\xi$, а работа, совершаемая при переносе протонов из раствора с активностью $(a_{H^+})_0$ в исследуемый раствор с неизвестной активностью a_{H^+} , равна взятому со знаком минус изменению энергии Гиббса, т.е.

$$\delta W_{H^+} = RT \ln \frac{(a_{H^+})_0}{a_{H^+}} d\xi$$

Таким образом, полная работа, совершаемая за счет реакции окисления-восстановления в рассматриваемом гальваническом элементе, равна

$$\delta W = \delta W_e + \delta W_{H^+} = \left(\Delta E F + RT \ln \frac{(a_{H^+})_0}{a_{H^+}} \right) d\xi$$

Эта работа равна взятому со знаком минус изменению энергии Гиббса в результате реакции $\Delta G d\xi$. Следовательно,

$$\Delta E = -\Delta E^0 - \frac{RT}{F} \ln(a_{H^+})_0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}, \text{ где } \Delta E^0 = \frac{\Delta G}{F}$$

Таким образом, измеряемая ЭДС является функцией только активности ионов водорода, т.е. pH испытуемого раствора.

Существуют различные методы определения pH растворов, но основным является потенциометрический с применением стеклянного электрода.

Стеклянный электрод обладает очень высоким внутренним сопротивлением (около 10^9 ом). Для измерения ЭДС элементов, обладающих большим внутренним сопротивлением, используют ламповые потенциометры типа ЛП-58, высокоомные вольтметры и ламповые милливольтметры повышенной точности. Приборы рН-340 и ЛПУ-01 предназначены для измерения ЭДС любых гальванических элементов, сопротивление которых не превышает 1000 МОм, а также pH растворов с помощью элементов, включающих стеклянный электрод, поэтому эти приборы называют рН-метрами-милливольтметрами.

В комплекте с приборами ЛПУ-01 и рН-340 в качестве

2) элементарные анионы (S^{2-} , J^- , Br^- , Cl^- и др.) окисляются без участия кислорода тем быстрее, чем меньше значение ϕ^0 (ϕ^p).

В случае активного (растворимого) анода окисляется сам анод по уравнению



В случае электролиза расплавов электролитов реакции, связанные с разложением воды, исключаются. Последовательность разряда ионов зависит от их активности и концентрации.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Цель работы: на конкретных примерах изучить электрохимические процессы, протекающие при электролизе водных растворов электролитов.

Приборы и принадлежности: электролизер, графитовые электроды, выпрямитель тока, 0,5М растворы солей $CuSO_4$, KJ , $NaCl$.

Порядок выполнения работы

1. Налейте в электролизер (ниже отводных боковых трубок) 0,5М раствор $CuSO_4$ и опустите графитовые электроды, подсоединив их через выпрямитель к источнику тока. Включите выпрямитель тока и, поддерживая напряжение 13-20 В, в течение 5-7 минут наблюдайте за процессами на электродах. Выключите выпрямитель и достаньте электроды из электролизера.
2. В анодное пространство электролизера опустите полоску индикаторной бумаги (или добавьте раствор лакмуса) и по цветовой эталонной шкале определите значение pH раствора.
3. Отработанный раствор слейте в специальный сосуд для отходов. Электролизер тщательно промойте водой.
4. Для удаления продуктов электролиза обработайте

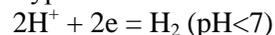
φ, тем быстрее идёт процесс восстановления на катоде; чем меньше φ, тем быстрее идёт процесс окисления на аноде;

- 2) от концентрации частиц в электролите;
- 3) от величины перенапряжения, η, В.

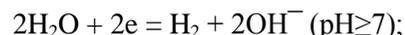
Катодные процессы

С учётом названных факторов при сопоставимой концентрации частиц ряд напряжений металлов по восстановительной способности их ионов условно разбивается на три группы:

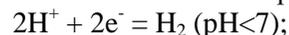
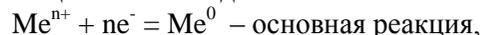
1) ионы металлов повышенной химической активности от Li до Al включительно из водных растворов не восстанавливаются, а восстанавливается H₂ по уравнениям



или



2) ионы металлов средней активности от Mn до H восстанавливаются наряду с водородом, т. к. η_{H₂} >> η_{Me}. Электродные реакции имеют вид



3) ионы малоактивных металлов, стоящих в ряду напряжений после H, восстанавливаются без участия водорода по уравнению



Анодные процессы

Характер и вид анодных процессов зависят также от природы анода. В случае инертного (нерастворимого) анода на нём идут процессы окисления частиц электролита в следующей последовательности:

1) сложные кислородсодержащие анионы (SO₄²⁻, SO₃²⁻, NO₃⁻, NO₂⁻ и др.) и элементарный H из водных растворов не окисляются, а окисляется кислород по уравнениям



или



электрода сравнения (вспомогательного электрода) приложен промышленный хлорсеребряный электрод марки ЭВЛ-1МЗ (ЭВЛ – электрод вспомогательный лабораторный), который погружается в раствор, насыщенный относительно хлористого серебра и хлористого калия. Электродный потенциал промышленного электрода ЭВЛ-1МЗ при 25° С равен

$$\Phi_{\text{ЭВЛ-1МЗ}} = +0,201 \text{ В.}$$

Индикаторным электродом служит промышленный стеклянный электрод марок ЭСЛ-41Г-04 или ЭСЛ-11Г-04. Внутренний электрод – хлорсеребряный, погруженный в 0,1 н. раствор соляной кислоты, насыщенный относительно хлористого серебра. Его потенциал при 25° С равен

$$\Phi_{\text{Cl}^-/\text{AgCl,Ag}} = +0,287 \text{ В.}$$

Составляют цепь из хлорсеребряного электрода ЭВЛ-1МЗ и стеклянного электрода, помещенного в исследуемый раствор. В этой цепи хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ – отрицательный, стеклянный – положительный.



Представленную цепь можно рассматривать как два элемента, соединенных последовательно. ЭДС 1-ой цепи отрицательна:

$$E_1 = -(\Phi_{\text{ЭВЛ-1МЗ}} - \Phi_{1 \text{ ст. э.}}),$$

ЭДС 2-ой цепи положительна E₂ = Φ_{Cl⁻/AgCl,Ag} - Φ_{2 ст. э.}.

Суммарная ЭДС цепи равна

$$E = E_1 + E_2 = \varphi_{\text{Cl}^-/\text{AgCl,Ag}} - \varphi_{\text{ЭВЛ-1МЗ}} + \varphi_{1 \text{ ст. э.}} - \varphi_{2 \text{ ст. э.}}$$

При 25°C ($b = 0,0592$) по формуле $\varphi_{\text{ст. э.}} = \varphi^{\circ}_{\text{ст. э.}} - b \text{ рН}$ находим

$$\begin{aligned}\varphi_{1 \text{ ст. э.}} &= \varphi^{\circ}_{\text{ст. э.}} - 0,0592 \text{ рН}_1(x), \\ \varphi_{2 \text{ ст. э.}} &= \varphi^{\circ}_{\text{ст. э.}} - 0,0592 \text{ рН}_2 = \varphi^{\circ}_{\text{ст. э.}} - 0,0592 \cdot 1,099 = \varphi^{\circ}_{\text{ст. э.}} - 0,065,\end{aligned}$$

т.к. водородный показатель рН внутреннего раствора 0,1 н. НСl равен 1,099. Тогда ЭДС цепи, составленной из хлорсеребряного электрода ЭВЛ-1МЗ и стеклянного, при 25°C равна

$$\begin{aligned}E &= 0,287 - 0,201 - 0,0592 \text{ рН}_1(x) + 0,065; \\ E &= 0,151 - 0,0592 \text{ рН}_1(x).\end{aligned}$$

Следовательно, измерив ЭДС, легко рассчитать рН исследуемого раствора

$$\text{рН}_1(x) = (0,151 - E)/0,0592, \text{ где } E - \text{ЭДС, В.}$$

При измерении ЭДС возможно обращение знака потенциала стеклянного электрода, а следовательно, и знака ЭДС цепи. Это происходит при малой кислотности раствора, когда стеклянный электрод становится отрицательным, а хлорсеребряный ЭВЛ-1МЗ – положительным, направление тока в цепи меняется на обратное и тем самым изменяется знак ЭДС.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Измерение ЭДС гальванических элементов и рН растворов

Цель работы: ознакомиться с прибором рН-121 (или ЛПУ-01) и методикой измерения рН и ЭДС.

Приборы и принадлежности: прибор рН-121(или ЛПУ-01),

Зависимость между количеством электричества (Q), прошедшего через электролизер, и массой (объемом) веществ, претерпевших превращение на электродах и в электролите, выражается двумя законами Фарадея, которые можно записать уравнениями, приведенными ниже.

1-й закон Фарадея:

$$m = KQ = KJ\tau \text{ или } V = KJ\tau,$$

где K – коэффициент пропорциональности, при этом $K = m$, если $Q = 1$ Кл; $m(V)$ – массы (объемы) веществ, претерпевших превращения, г(л); J – сила тока, А; τ – время прохождения тока, с.

2-й закон Фарадея ($Q = \text{const}$):

$$m^1/m^2 = \mathcal{E}^1/\mathcal{E}^2 \text{ или } V^1_\rho/V^2_\rho = V^3_\rho/V^2_\rho$$

где $\mathcal{E}^1, \mathcal{E}^2$ и V^1_ρ, V^2_ρ – химические эквиваленты и эквивалентные объемы (при нормальных условиях) веществ, претерпевающих превращения.

Следует заметить, что количество веществ, полученных практически, всегда меньше рассчитанных, что численно характеризуется величиной выхода по току ($ВТ$), при этом $ВТ < 1$.

$$ВТ = m_{\text{пр}}/m_p \text{ или } ВТ = Q_p/Q_{\text{пр}}$$

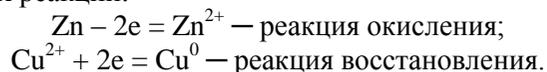
Снижение выхода по току обусловлено различными причинами, важнейшими из которых являются поляризация и перенапряжение при прохождении тока. Накопление продуктов электролиза на электродах изменяет их природу и величину электродных потенциалов (химическая поляризация). При этом в электролизере возникает внутренний гальванический элемент, ЭДС которого направлена встречно внешней ЭДС и называется *ЭДС поляризации* ($\epsilon_{\text{поляр}}$). Для преодоления поляризации извне на электроды подается избыточное напряжение, называемое перенапряжением (η_k и η_a). Численное значение η зависит от природы выделяемых на электродах веществ, природы электродов и состояния их поверхности, плотности тока ($i = J/S, \text{ А/см}^2$) и др. факторов. При этом $\eta_{\text{газов}} \gg \eta_{\text{ме}}$.

Таким образом, характер и скорость процессов электролиза (восстановления на катоде и окисления на аноде) зависят:

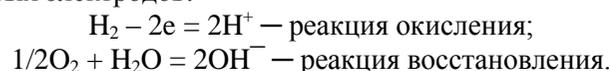
- 1) от активности частиц в электролите, численно определяемой величиной φ^0 или φ^p . Чем больше значение



Вертикальная черта характеризует поверхность раздела между двумя фазами и показывает обратимость между восстановленными (Zn , Cu , H_2 , OH^-) и окисленными (Zn^{2+} , Cu^{2+} , 2H^+ , O_2) формами электродов, что можно выразить уравнениями соответствующих электродных реакций:



Для газовых электродов:



Электроды, обратимые относительно собственных ионов в растворе электролита, называются электродами 1-го рода.

Численные значения равновесных электродных потенциалов (φ^p) рассчитываются по уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{эл-да}}^p = \varphi_{\text{эл-да}}^0 + RT/(nF)\ln(C_{\text{ок}}^a/C_{\text{вос}}^b),$$

где $\varphi_{\text{эл-да}}^0$ – стандартный электродный потенциал, В; F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл; n – число электронов-участников в данной электродной реакции (для металлических электродов совпадает с зарядом иона металла); $C_{\text{ок}}^a$, $C_{\text{вос}}^b$ – концентрации окислительных и восстановительных форм электродов в степени стехиометрических коэффициентов, стоящих в уравнениях соответствующих электродных реакций.

Чем меньше значение φ , тем ярче выражены восстановительные свойства (способность окисляться). Чем больше значение φ , тем ярче выражены окислительные свойства (способность восстанавливаться). Условием окислительно-восстановительных реакций в водных растворах электролитов является неравенство

$$\varphi_{\text{ок}} > \varphi_{\text{вос}}$$

Процессы электролиза

Простейшая электролизная система состоит из электролизера (электролитическая ванна), электродов (инертных или активных), электролита (раствора или расплава), источника постоянного тока. Электрод, подключённый к отрицательному полюсу источника тока, называется **катодом**, к положительному – **анодом**.

промышленный хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ, стеклянный электрод.

Прибор рН-121 может быть использован для определения ЭДС любых гальванических элементов, ЭДС которых не превосходит 1400 мВ. Преимущество измерений на приборах данного типа заключается в том, что через гальванический элемент в процессе измерения протекают ничтожно малые токи (менее 10^{-12} А), и это гарантирует гальванический элемент от поляризации. В качестве вспомогательного электрода (сравнения) используется проточный промышленный хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ.

Электрод, соляной мостик и термометр перед каждым погружением в контролируемый раствор тщательно промывают дистиллированной водой. Хранить электроды необходимо в дистиллированной воде.

Порядок выполнения работы

Упражнение 1.

1. Составляют гальванический элемент, используя в качестве электрода сравнения промышленный хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ, в качестве индикаторного – стеклянный электрод. Подключают электроды к датчику прибора рН-340 (или ЛПУ-01).
2. Прибор подсоединяется к сети переменного тока напряжением 220 В с помощью сетевого шнура. При этом на панели загорается контрольная лампочка (1). Прибор прогревается 15-30 мин.
3. За это время электроды подключаются к соответствующим клеммам датчика; измерительный электрод, соляной мостик и термометр погружаются в исследуемый раствор.
4. Ручкой (2) устанавливают температуру раствора.
5. При измерении ЭДС переключатель «род работы» должен находиться в положении «+mV» или «mV» (3 или 4). Отсчет снимают через 1-3 минуты после составления элемента, когда

- показание прибора окончательно установится.
- Вначале определяют ЭДС приближенно. Затем кнопками 5-8 устанавливают наиболее удобный диапазон.
 - В чистый стаканчик (объемом 50 мл) наливают 20-25 мл исследуемого раствора в соответствии с заданием, погружают стеклянный электрод, соляной мостик, термометр и спустя 1-3 мин инструментально определяют рН и ЭДС составленной цепи, занося показания прибора в таблицу.
 - Электрод, соляной мостик и термометр перед каждым погружением в очередной раствор тщательно промывают дистиллированной водой из промывалки (над кристаллизатором) и осушают фильтровальной бумагой.

Упражнение 2.

При измерении рН растворов переключают прибор в режим «рН» кнопкой (9).

Результаты снимают так же, как и в случае измерения ЭДС.

Для получения суспензии мела кусочек растирают в ступке в присутствии небольшого количества воды. Затем суспензию мела переносят в колбу (объемом 50-100 мл), добавляют 25 мл дистиллированной воды, энергично встряхивают и фильтруют. Примерно 20 мл раствора переносят в стаканчик и измеряют рН.

Упражнение 3.

Чтобы приготовить водную вытяжку из почвы, навеску ~5 г воздушно-сухой почвы энергично встряхивают с 25 мл дистиллированной воды в плоскодонной колбочке (объемом 50-100 мл). Суспензию фильтруют, около 20 мл фильтрата переносят в стаканчик и измеряют рН.

Провести не менее 5 опытов в каждом упражнении. Результаты занести в таблицу.

Упражнение 4.

- Указать зависимость электродного потенциала стеклянного электрода от активности ионов водорода, рН раствора.
- Сопоставить значения рН, инструментально измеренные

притягиваются на металлический электрод. Наконец, скорости прямого и обратного процессов сравниваются, т. е. установится химическое равновесие, которое можно выразить уравнением



Состояние равновесия зависит как от активности металла, так и от концентрации его ионов в растворе и численно характеризуется константой равновесия, которая для данной гетерогенной системы при $P=const$ равна

$$K_p = K_c = C_{Me^{n+}} .$$

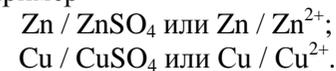
В случае активных металлов (Zn, Fe, Cr и др.) равновесие смещено вправо ($K_p \gg 1$). При погружении электрода из указанных металлов в водный раствор его соли для достижения равновесной концентрации ионы металла будут переходить в раствор, и поверхность электрода зарядится отрицательно, а раствор электролита — положительно.

В случае малоактивных металлов (Cu, Ag, Hg и др.) равновесие смещается влево ($K_p \ll 1$). При погружении электрода из указанных металлов в водный раствор его соли для достижения равновесной концентрации ионы металла из раствора будут переходить на поверхность металла, и поверхность электрода зарядится положительно, а раствор электролита — отрицательно.

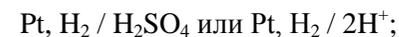
Таким образом, на границе электрод – раствор электролита возникает двойной электрический слой, т. е. разность потенциалов между электродом и раствором электролита.

Потенциал, возникающий на металлическом электроде, находящимся в равновесии с собственными ионами в растворе электролита, называется равновесным электродным потенциалом (фр, В). Для активных металлов он отрицателен, для малоактивных – положителен.

Схематически электроды записываются в молекулярной или ионной формах, например



Газовые (водородный и кислородный) электроды записываются в виде



(электросинтез, электрохимическое травление, окислирование, получение тонких плёнок декоративного и специального назначения, антикоррозионные покрытия, создание контактов и др.).

Процессы прямого превращения химической энергии в электрическую или электрической в химическую называются **электрохимическими процессами**.

Электрохимические системы, в которых химическая энергия превращается в электрическую, называются гальваническими элементами; системы, в которых электрическая энергия превращается в химическую, называются электролизными.

В основе электрохимических процессов лежат гетерогенные окислительно-восстановительные реакции, протекающие на границе раздела фаз: электрод-раствор (расплав) электролита.

Скорость электрохимических процессов зависит как от природы электролита, его концентрации, величины pH (для водных растворов электролитов), внешних условий (Т, Р), наличие катализатора, так и от природы электродов, которая численно характеризуется величиной электродного потенциала.

Электродные потенциалы

Электроды делятся на инертные, не участвующие в окислительно-восстановительном процессе (например, графитовые или платиновые), и активные, выполненные из любого металла, кроме благородного, способные сами окисляться. Наряду с металлическими к активным электродами относятся и газовые, в частности, водородный и кислородный.

Рассмотрим систему «активный металлический электрод – водный раствор». Под действием полярных молекул воды ионы металла поверхностного слоя в гидратированном состоянии переходят в раствор. В результате на поверхности металла остаётся нескомпенсированный отрицательный заряд, в растворе же создаётся избыточный положительный заряд с максимальной плотностью в слое, прилегающем к электроду. По мере перехода ионов металла в раствор увеличивается как отрицательный заряд электрода, так и положительный заряд раствора, при этом ввиду обратимости процесса ионы металла из раствора всё чаще

и рассчитанные по формуле $pH = (0,151 - E) / 0,0592$.

3. Рассчитать активность ионов водорода в исследуемых растворах по уравнению $pH = \lg a_{H^+}$.

Таблица 1.

Исследуемый раствор	№ п/п	pH	<pH >	ЭДС, В.	<ЭДС>, В.	расчётное pH	Активность H ⁺
Дистиллированная вода	1						
	2						
	3						
	4						
	5						
Водопроводная вода	1						
	2						
	3						
	4						
	5						
Подкисленная (произв.) вода	1						
	2						
	3						
	4						
	5						
Подщелоченная (произв.) вода	1						
	2						
	3						
	4						
	5						
Суспензия мела	1						
	2						
	3						
	4						
	5						
Водная вытяжка из почвы	1						
	2						
	3						
	4						
	5						

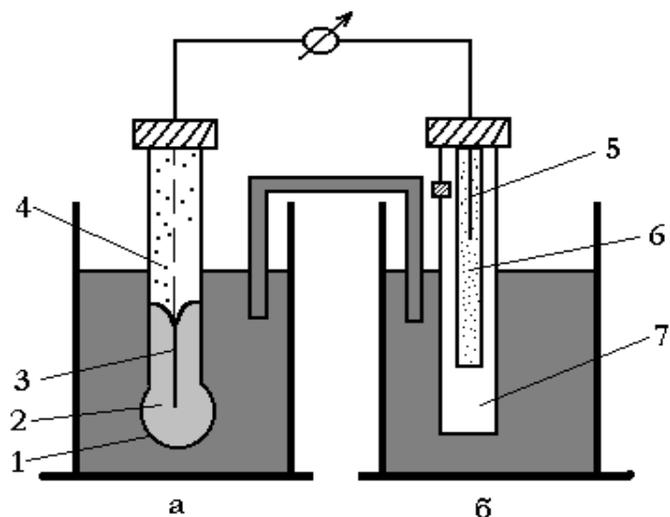


Рис.3. Схема гальванического элемента.

а - стеклянный; б - каломельный электрод;
 1 - стекло; 2 - раствор соляной кислоты;
 3 - хлорсеребряный электрод; 4 - трубка со смолой;
 5 - амальгированная платиновая проволока; 6 - паста из $\text{Hg} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{KCl}$
 7 - насыщенный раствор KCl .

Порядок выполнения работы

1. Из данных получаем буферный раствор. После чего рН-метром измеряем водородный показатель исходного раствора.
2. Исходный раствор (50 мл) разбавляем водой (50мл). Измеряем рН полученного раствора.
3. В исходный раствор (50мл) добавляем сильную кислоту (1мл) и измеряем его рН. В полученный раствор (51мл) снова добавляем кислоту и измеряем рН. Ещё добавляем кислоту (1мл) и измеряем рН.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие бывают буферные растворы?
2. Свойства буферных растворов.
3. Характеристики буферных растворов.

Литература

1. Л.А. Николаев. Физическая химия. - М.:Высшая школа, 1979. – 218 с.
2. А.А. Жуковицкий, Л.А. Шварцман. Физическая химия. - М., Металлургия, 1976. – 544 с.

ТЕМА 5.ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ЯВЛЕНИЯ

1. Электродные потенциалы
2. Процессы электролиза
3. Катодные процессы
4. Анодные процессы

Электрохимия имеет важное практическое значение для многих областей науки и техники. Исключительно велика роль электрохимических процессов и явлений в технологии изготовления и эксплуатации радиоэлектронных приборов и систем

сдвиги мало влияют на концентрацию ионов H^+ . В этом случае раствор обладает буферным действием, т. е. сохраняет характерное для него рН при разведении, добавлении кислот или щелочей.

Буферное действие, рассмотренное выше, количественно характеризуется *буферной ёмкостью*.

Буферная ёмкость β – это расчётная величина, равная числу молярных масс эквивалента сильной кислоты $n(HCl)$, $n(\frac{1}{2}H_2SO_4)$ или сильного основания $n(NaOH)$, $n(\frac{1}{2}Ba(OH)_2)$, которое нужно добавить к 1 литру буферного раствора, чтобы рН изменился на 1.

Буферная ёмкость зависит от природы, общих концентраций и отношения концентрации. Чем больше концентрация компонентов и чем ближе отношения C_{HA} / C_{BA} и C_{BOH} / C_{BA} к единице – тем больше буферная ёмкость.

Если a и b – число молярных масс кислоты и основания, то:
 $\beta = a / \Delta pH$, $\beta = b / \Delta pH$.

Интервал, в котором буферный раствор проявляет буферные свойства, заключён между $C_{HA} / C_{AB} = 0,1$ и $C_{HA} / C_{AB} = 10/1$.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Цель работы: изучить свойства буферного раствора и определить рН раствора буферным методом.

Приборы и принадлежности: рН-метр, набор пробирок, вода, HCl , буферный раствор.

1. Измерить рН раствора.
 - а) неразбавленного;
 - б) разбавленного в два раза.
2. Измерить рН раствора с добавлением кислоты HCl .

Результаты занести в таблицу.
Сделать вывод.

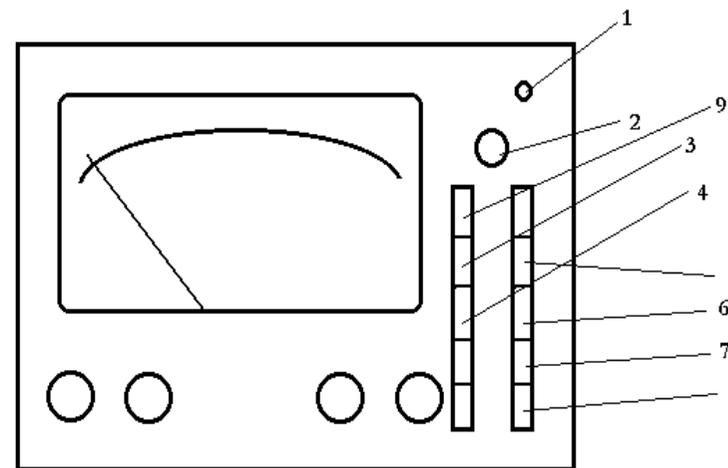


Рис. 4 Прибор рН-121

Вопросы для самоконтроля

1. Что называется окислительно–восстановительными реакциями?
2. Какие типы электродов вам известны? Расскажите о каждом типе электродов.

Литература

1. Ф. Даниэльс, Р. Альберти. Физическая химия. - М.: Высшая школа, 1967. –784с.
2. Д.Г. Кнорре, Л.Ф. Крылова, В.С. Музыкантов. Физическая химия. - М.: Высшая школа, 1990. – 416 с.

ТЕМА 4. СВОЙСТВА БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH РАСТВОРОВ БУФЕРНЫМ МЕТОДОМ

1. Растворы электролитов.
2. Электропроводность растворов.
3. Водородный показатель.
4. Буферный раствор.

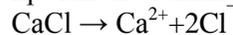
Буферные системы играют огромную роль в биологии, так как автоматически регулируют кислотность крови, клеточного содержимого и т. п., обеспечивая тем самым оптимальные условия работы ферментов и гормонов. Так, нормальное значение pH крови человека лежит около 7,4. Изменение этой величины всего на 0,2 ведёт к тяжелейшим расстройствам (например, диабетическая кома развивается при падении pH до 7,2).

Буферные растворы широко применяют в различных лабораторных исследованиях, особенно когда эксперимент нужно проводить в среде с определённым постоянным pH. В физиологии буферными растворами пользуются для культуры бактерий, для изучения действия ферментов и т.д.

Растворы электролитов

Электролитами называют вещества, при взаимодействии с растворителем подвергающиеся диссоциации на ионы и сообщающие раствору способность проводить электрический ток.

Первоначально молекула электронейтральна, т. е. сумма положительных зарядов в ней равна сумме отрицательных. В растворах электролитов происходит образование ионов, имеющих противоположные заряды:



Особенно ярко выражено диссоциирующее действие у таких растворителей, как вода, жидкий аммиак, синильная кислота, т. е. у растворителей с большой диэлектрической проницаемостью. Полярные молекулы этих растворителей, окружая ионы, экранируют их и делают маловероятным рекомбинацию ионов, т. е. образование молекулы. Диэлектрическая проницаемость входит в знаменатель дроби, выражающей зависимость силы взаимодействия зарядов ϵ_1 и ϵ_2 от их величины и взаимного

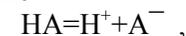
Буферный раствор

Буферными называют растворы, обладающие определённым pH и способные поддерживать его почти неизменным при введении сильной кислоты или сильного основания.

Буферными растворами являются:

1. растворы, содержащие слабую кислоту и соль этой кислоты и сильного основания: $(\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa})$.
2. растворы, содержащие слабое основание и соль этого основания и сильной кислоты: $(\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl})$.
3. растворы, содержащие соли многоосновных кислот: $((\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4))$.

Механизм действия буферных растворов следующий. Пусть имеется смесь слабой кислоты HA и её соли MeA. Кислота диссоциирует по уравнению



причем $K_{\text{HA}} = C_{\text{H}^+} + C_{\text{A}^{-}} / C_{\text{HA}}$, или $C_{\text{H}^+} = K_{\text{HA}} * C_{\text{HA}} / C_{\text{A}^{-}}$.

Но в присутствии хорошо диссоциирующей соли диссоциация кислоты подавлена, и C_{HA} практически равняется концентрации кислоты (как будто бы кислота не диссоциировала); $C_{\text{A}^{-}}$ определяется почти полностью теми ионами A^{-} , которые получаются в результате диссоциации соли: $\text{MeA} = \text{Me}^+ + \text{A}^{-}$. Поэтому практически $C_{\text{H}^+} = K_{\text{HA}} C_{\text{кисл}} / C_{\text{соль}}$. Таким образом, концентрация ионов водорода определяется отношением концентрации кислоты и концентрации соли. При разбавлении смеси это соотношение в значительных пределах сохраняет своё значение, и концентрация ионов водорода почти не меняется. Добавленная к смеси в небольшом количестве кислота немедленно связывает избыточные ионы H^+ анионами A^{-} ; добавление щёлочи (повышение концентрации OH^{-}) вызывает связывание OH^{-} ионами H^+ . И в том и в другом случае равновесие диссоциации кислоты сдвигается. При достаточных концентрациях кислоты и соли

ионов, т. е. $pH_a = -\lg a_{H^+}$

В разбавленных растворах значения концентрации и активности совпадают. Аналогично pH вводится понятие $pOH = -\lg a_{OH^-}$.

$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$ (при 22⁰⁰) – ионное произведение воды, из которого следует:

$$pH + pOH = 14$$

т. е. показатель ионного произведения воды равен 14, т. к. в воде $pH = pOH$, то водородный показатель воды равен 7. Так, в нейтральной среде $pH = 7$, в кислой $pH < 7$, в щелочной $pH > 7$.

В соответствии с водой используют шкалу кислотности от 0 до 14, что даёт возможность характеризовать кислотность растворов от 1 н. H^+ до 1 н. OH^- . Бывают $pH < 0$ и $pH > 14$, но такие концентрированные растворы применяются редко.

Водородные показатели различных растворов и сред имеют большое значение для решения многих научных и технических вопросов. Трудно назвать такую область разнообразных технологий, в которой данные о pH не имели бы принципиального значения при определении оптимальных режимов процессов, например, в хлебопечении, пивоварении, при обработке молочных продуктов, овощей, дублении кожи, в производстве бумаги, тканей, переработке нефти.

Величина pH – важнейшая характеристика биологических процессов. Физиологические процессы нормально протекают только при определённом pH. Установлено, что каждого растения наиболее благоприятна определённая оптимальная реакция среды: для картофеля $pH = 5$, для ржи – 5-6; для пшеницы – 6-7. Ферменты оказываются активными только при определённом для каждого из них pH. Так, фермент пепсин, участвующий в расщеплении жиров в желудке, максимум активности проявляет при $pH = 1,5$. Птиалин слюны, ускоряющий осахаривание крахмала, наиболее активен при $pH = 6,7$.

Величина pH почвы оказывает большое влияние на бактериальные процессы, в частности на усвоение атмосферного азота клубеньковыми бактериями на корнях бобовых растений. В здоровом организме pH желудочного сока лежит в пределах 0,9 – 1,5.

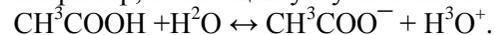
расстояния r (закон Кулона), и поэтому возрастание ϵ , например, в 81 раз, как это происходит, когда ионы оказываются в воде (в воздухе и вакууме $\epsilon = 1$), означает уменьшение силы взаимодействия между ними в 81 раз.

В растворах слабых электролитов, таких, как уксусная кислота, борная кислота, сероводородная кислота и т. п., наряду с ионами имеются и недиссоциированные молекулы. Степенью диссоциации называют отношение числа распавшихся молекул по всему числу молекул данного электролита до начала диссоциации. В зависимости от природы вещества степень диссоциации может изменяться от десятых и сотых долей до 100%. А в зависимости от степени диссоциации электролиты делятся на слабые (со степенью диссоциации менее 2%), такие, как CH_3COOH , NH_4OH ; средней силы (от 2% до 30%) – H_3PO_4 , $Ca(OH)_2$; сильные (более 30%) – HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , KOH , $NaOH$. К сильным электролитам относят почти все соли. Мерой силы электролитов является так же константа диссоциации K . При $K > 10^{-2}$ электролиты считаются сильными. Для электролитов средней силы $K = 10^{-2} - 10^{-4}$. Константа диссоциации слабых электролитов изменяется в пределах $10^{-5} - 10^{-9}$. Электролиты, у которых $K < 10^{-9}$, называются очень слабыми, например, H_2O , C_6H_5OH , $C_6H_5NH_2$, HCN .

Установившаяся степень диссоциации остаётся неизменной при постоянной температуре. В растворе устанавливается динамическое равновесие, т. е. количество рекомбинированных молекул в единицу времени равно количеству диссоциированных.

В растворах электролитов чаще всего приходится сталкиваться с четырьмя типами равновесий:

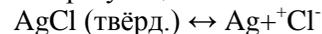
1. Равновесия, связанные с диссоциацией кислот и оснований, например, ионизации уксусной кислоты:



2. Равновесие между комплексными ионами и свободными лигандами, например, равновесие диссоциации:



3. Гетерогенное равновесие между трудно растворимой солью и образующимися из неё ионами в растворе:



4. Окислительно-восстановительное равновесие, например:
 $2\text{Br}^- + \text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{Br}_2 + 2\text{Cl}^-$.

Электропроводность растворов

При пропускании тока через раствор электролита ионы начинают двигаться по направлению к электродам. Беспорядочное тепловое движение ионов сохраняется, но на него накладывается ориентированное перемещение к поверхности электродов. После включения тока ионы приобретают ускорение, но из-за сопротивления, которое оказывает среда, их движение делается равномерным. На поверхности электрода ионы разряжаются и превращаются в нейтральные частицы. Таким образом, прохождение тока через раствор фактически выражается в переносе положительных и отрицательных зарядов внутри раствора и в нейтрализации соответствующих зарядов на электродах. Прохождение тока через раствор существенно отличается от прохождения тока в металлических проводниках, в которых носителями электричества являются электроны. Поэтому растворы часто называют проводниками второго рода.

Электропроводностью k называется величина, обратная электрическому сопротивлению. Сопротивление R зависит от длины l и поперечного сечения S проводника:

$R = \rho l / S$, где ρ – удельное сопротивление;

$k = 1/R = S / (\rho l) = \chi S / l$, где χ – удельная электропроводность.

Удельная электропроводность определяется количеством электричества, проходящего за 1с через 1см^2 поперечного сечения проводника длиной 1см при напряжении поля 1В/см. Она характеризует электропроводность 1см^3 раствора. Её размерность $[\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}]$. Удельная электропроводность зависит от концентрации электролита. Кривая зависимости удельной электропроводности (рис.1) обычно имеет максимум. В разбавленных растворах сильных электролитов скорость движения ионов мало зависит от концентрации. В таких растворах электропроводность растёт прямо пропорционально числу ионов, которое увеличивается с концентрацией. Увеличение концентрации раствора сильного электролита приводит к росту плотности ионной атмосферы, соответственно – к уменьшению скорости движения ионов; в

результате, начиная с определённых концентраций, электропроводность падает.

В растворах слабых электролитов плотность ионной атмосферы мала даже в сравнительно концентрированных растворах, соответственно скорость ионов и электропроводность почти не зависят от концентрации. Однако, если в таких электролитах концентрацию увеличивать, то электропроводность падает вследствие уменьшения степени диссоциации.

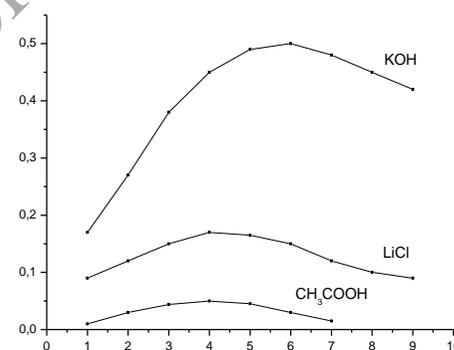


Рис.1. Зависимость удельной электропроводности от концентрации

Водородный показатель

Для удобства выражения какого-либо свойства от концентрации ионов водорода был введён символ рН (р – от слова "potenz" – показатель). Само понятие «водородный показатель» в науку ввёл в 1909г. Серенсен.

Водородный показатель представляет собой отрицательный десятичный логарифм концентрации водородных ионов, т. е.

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+].$$

Поскольку термодинамические свойства растворов зависят не от аналитической концентрации компонентов, а от активности ионов в растворе, в настоящее время под термином рН понимают отрицательный десятичный логарифм активности водородных