

**№924**

## **Руководство**

**к выполнению лабораторных работ по химии  
на УЛК «Химия»  
для студентов 1-го курса всех специальностей**

Воронеж 2010

Библиотека ВГАСУ

УДК 54.00

ББК 24.00

Составители О.В. Слепцова, О.Р. Сергуткина

**Руководство к выполнению лабораторных работ по химии на УЛК «Химия» для студентов 1-го курса всех специальностей: метод. указания / Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т; сост.: О.В. Слепцова, О.Р. Сергуткина. – Воронеж, 2010. – 28 с.**

Описаны технические и методические условия работы на учебно-лабораторном комплексе «Химия» при выполнении лабораторных работ по темам «Термохимия» и «Потенциометрия» с модулями «Термостат» и «Электрохимия», управляемыми через персональный компьютер. Представленные работы снабжены кратким теоретическим введением, подробным описанием порядка выполнения и оценки эксперимента и контрольными вопросами и задачами.

Методические указания составлены в соответствии с Государственным образовательным стандартом по дисциплине «Химия» и предназначены для студентов 1-го курса всех специальностей.

Ил. 3. Табл. 5. Библиогр.: 2 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Воронежского государственного архитектурно-строительного университета

Рецензент: Е.В. Бобринская, канд. хим. наук, доц. кафедры физической химии Воронежского государственного университета

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
Меры безопасности при работе на УЛК «Химия»	4
Раздел 1. ТЕРМОХИМИЯ	5
1.1. Теоретические сведения	5
1.2. Подготовка модуля «Термостат» к работе	8
1.3. Определение теплового эффекта реакции нейтрализации и направления самопроизвольного протекания химического процесса	9
1.3.1. Определение постоянной калориметра	9
1.3.2. Определение теплового эффекта реакции нейтрализации	10
1.3.3. Определение действительного изменения температуры	11
1.3.4. Расчёты	13
Раздел 2. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ	16
2.1. Теоретические сведения	16
2.2. Подготовка модуля «Электрохимия» к работе и управление УЛК с помощью компьютера	18
2.3. Измерение ЭДС гальванического элемента	21
2.4. Измерение электродных потенциалов металлических электродов	22
2.5. Определение концентрации ионов металла в растворе	24
2.6. Определение степени электролитической диссоциации слабого электролита потенциометрическим методом	25
Библиографический список	27

## ВВЕДЕНИЕ

Учебно-лабораторный комплекс «Химия» (далее УЛК «Химия») является многофункциональным прибором, что обеспечивается использованием комплекта модулей: «Термостат», «Электрохимия», «Термический анализ». Сочетанием модулей, подключаемых к универсальному контроллеру, создаются различные типы лабораторных установок для проведения соответствующих лабораторных работ по многим разделам химии. Возможность управления УЛК через компьютер позволяет не только задавать параметры эксперимента, но и проводить компьютерную обработку результатов – строить и обрабатывать экспериментальные графики. Программное обеспечение отличается наглядностью и простотой, имеет понятный интерфейс, не вызывает необходимости иметь особые навыки работы с персональным компьютером и Windows.

Использование компьютеризированного оборудования при выполнении лабораторных работ формирует у студентов умение спланировать, организовать и провести эксперимент, обработать, обобщить и представить в устном и письменном виде полученные результаты.

УЛК может применяться не только для проведения лабораторных работ, но и для исследовательских целей.

### МЕРЫ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ НА УЛК «ХИМИЯ»

Все работы на УЛК «Химия» выполняются под непосредственным контролем преподавателя. При проведении работ должны соблюдаться требования техники безопасности, предусмотренные основными правилами безопасной работы как в химической лаборатории, так и при работе с электротехническими изделиями.

Для подключения модулей к сети обязательно наличие розетки с заземлением. Запрещается оставлять включённые модули без присмотра. Подключение контроллера к персональному компьютеру производится при выключенном питании контроллера.

Химические опыты выполняются в соответствии с рабочим заданием после внимательного ознакомления с ним. Лабораторные работы выполняются за рабочим столом, на котором следует соблюдать чистоту и порядок. Во время проведения опыта на рабочем столе не должно быть ничего лишнего. Следует пользоваться чистыми реактивами и посудой. Всё пролитое или рассыпанное на столе или на полу следует тотчас же убрать и нейтрализовать.

По окончании выполнения эксперимента моется химическая посуда и рабочее место приводится в порядок.

## Раздел 1. ТЕРМОХИМИЯ

### 1.1. Теоретические сведения

Термохимия – это раздел химической термодинамики, в котором изучаются тепловые явления, сопровождающие различные физико-химические процессы (химические реакции, фазовые переходы и т.д.). Основным законом термохимии является закон Г.И. Гесса: тепловой эффект химического процесса не зависит от пути реакции, а зависит от природы и состояния исходных веществ и продуктов реакции.

*Тепловым эффектом* химической реакции называется количество теплоты, которое выделяется или поглощается при необратимом протекании реакции, когда единственным видом работы является работа расширения, а температуры исходных веществ и продуктов реакции одинаковы.

В изобарно-изотермических условиях тепловой эффект химической реакции  $Q$  равен изменению энтальпии процесса  $\Delta_r H$  и в соответствии со следствием закона Гесса в стандартных условиях может быть вычислен по формуле:

$$\Delta_r H^0 = \sum \nu \cdot \Delta_f H^0_{\text{продуктов реакции}} - \sum \nu \cdot \Delta_f H^0_{\text{исходных веществ}} \quad (1)$$

где  $\sum \nu \cdot \Delta_f H^0$  – сумма стандартных энтальпий образования соответственно продуктов реакции и исходных веществ с учётом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции  $\nu$ .

В настоящее время в термохимии используют термодинамическую систему знаков, согласно которой положительным принимается то изменение энергии, которое отвечает её увеличению в системе.

*Эндотермическими* называют процессы, протекающие с поглощением теплоты термодинамической системой и сопровождающиеся увеличением запаса энергии:  $\Delta_r H > 0$ . Для *экзотермических* процессов, протекающих с выделением теплоты,  $\Delta_r H < 0$ .

Уравнения химических реакций, в которых указан тепловой эффект, называются *термохимическими*, с ними можно проводить все действия, как с алгебраическими уравнениями: сложение, вычитание с учётом стехиометрических коэффициентов.

Для определения тепловых эффектов различных физико-химических процессов, а также для измерения теплоёмкостей служит специальный прибор – калориметр (от лат. calor – тепло). Важнейшими частями калориметра являются: ёмкость с калориметрической жидкостью, в которой растворяют исследуемое вещество, и защитная оболочка, уменьшающая взаимодействие калориметра с окружающей средой.

Совокупность частей калориметра, между которыми распределяется теплота, называется *калориметрической системой*. Выделяемая или поглощаемая в ходе физико-химического процесса теплота соответственно нагревает или охлаждает всю калориметрическую систему, а поэтому экспериментально опре-

деляемый тепловой эффект всегда отличается от теоретического на некоторую величину. Эта экспериментальная ошибка учитывается путём определения постоянной калориметра, для чего проводят определение теплового эффекта процесса, для которого известна эта величина. Постоянная калориметра соответствует отклонению теоретической величины теплоты процесса от экспериментального значения и численно равна количеству теплоты, которое требуется на изменение температуры на 1 К (1 °С) всех частей калориметрической системы кроме раствора.

Самостоятельными называются процессы, которые идут без затраты работы извне. Химическая термодинамика устанавливает критерий самостоятельного протекания химического процесса в изобарно-изотермических условиях, которым является уменьшение энергии Гиббса:  $\Delta_r G < 0$ .

Для расчёта энергии Гиббса в стандартных условиях пользуются уравнениями (2) и (3):

$$\Delta_r G^0 = \sum \nu \cdot \Delta_f G^0_{\text{продуктов реакции}} - \sum \nu \cdot \Delta_f G^0_{\text{исходных веществ}} \quad (2)$$

где  $\Delta_r G^0$  – изменение энергии Гиббса химического процесса в стандартных условиях;

$\sum \nu \cdot \Delta_f G^0$  – сумма изменений энергий Гиббса образования в стандартных условиях соответственно продуктов реакции и исходных веществ с учётом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции  $\nu$ ;

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0, \quad (3)$$

где  $T$  – стандартная температура, 298 К;

$\Delta_r H^0$  – изменение энтальпии химического процесса в стандартных условиях;

$\Delta_r S^0$  – изменение энтропии химического процесса в стандартных условиях.

Изменение энтальпии и энтропии химического процесса в стандартных условиях рассчитывается по формулам (1) и (4) соответственно:

$$\Delta_r S^0 = \sum \nu \cdot S^0_{\text{продуктов реакции}} - \sum \nu \cdot S^0_{\text{исходных веществ}}, \quad (4)$$

где  $\sum \nu \cdot S^0$  – сумма стандартных энтропий соответственно продуктов реакции и исходных веществ с учётом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции  $\nu$ .

### Оборудование

Учебно-лабораторный комплекс «Химия» в комплектации:

- компьютер;
- центральный контроллер (рис. 1);
- модуль «Термостат», термодатчик (рис. 2).

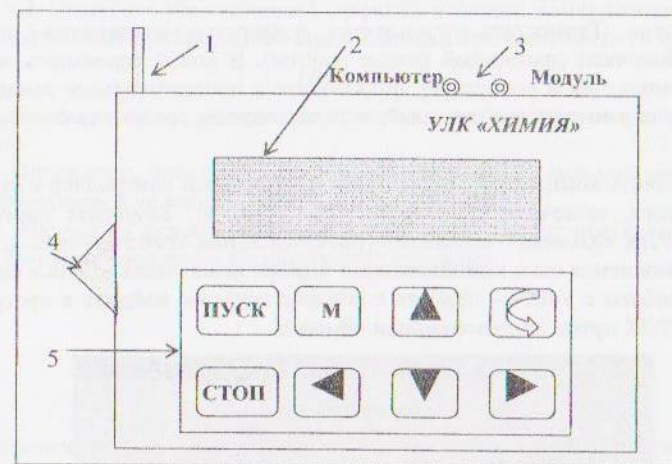


Рис. 1. Схема универсального контроллера УЛК «Химия» (вид сверху):

- 1 – сетевой кабель; 2 – алфавитно-цифровой дисплей;  
3 – разъемы подключения модулей и внешнего компьютера (на задней панели);  
4 – тумблер «СЕТЬ»; 5 – клавиатура

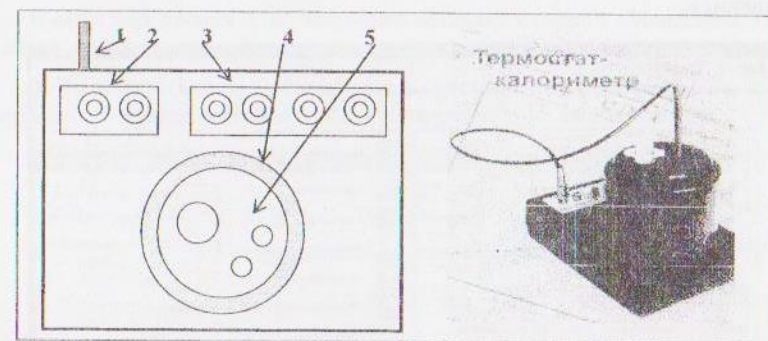


Рис. 2. Схема и внешний вид модуля «Термостат»:

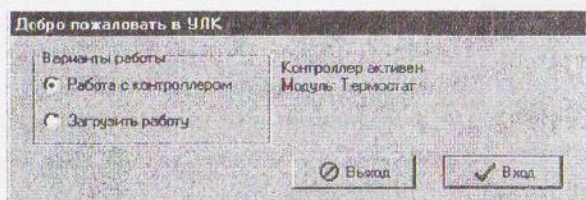
- 1 – кабель для подключения к универсальному контроллеру; 2 – гнезда подключения датчиков температуры (каналы 1 и 2 контроллера); 3 – гнезда подключения электродов; 4 – колба термостата; 5 – крышка термостата

## 1.2. Подготовка модуля «Термостат» к работе

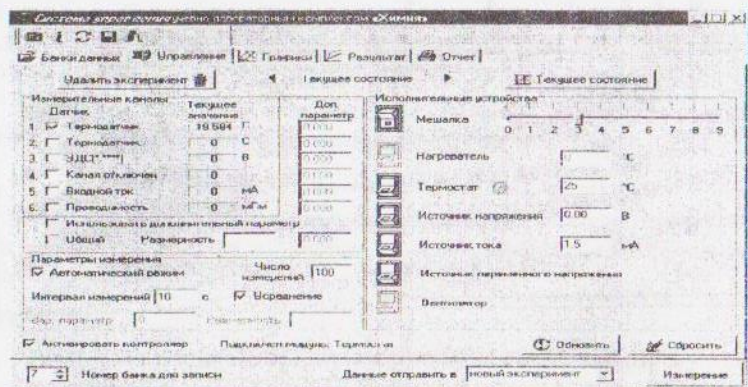
1. Модуль «Термостат» используется в качестве калориметра с изотермической оболочкой (пассивный режим работы). В колбу термостата модуля вставьте термодатчик и его штекер подключите к измерительному каналу «1» универсального контроллера, который, в свою очередь, соедините с компьютером (рис. 2).

2. Включите компьютер. Подключите центральный контроллер к сети переменного тока, включите тумблер «СЕТЬ» (рис. 1). Запустите программу управления УЛК «Химия» – elsms2.exe (см. C:\ULK или «Рабочий стол»).

В появившемся окне инициализации «Добро пожаловать в УЛК» выберите вариант работы с УЛК — «Работа с контроллером» и войдите в программу управления УЛК путем нажатия кнопки «Вход».



В окне «Система управления УЛК «Химия» включите (поставьте галочку) термодатчик на 1-ом измерительном канале и параметры измерения: «Автоматический режим», «Число измерений» – 100, «Интервал измерений» – 10, «Усреднение».



Щёлкните в окошке «Активировать контроллер», на строке состояния будет запись «Подключён модуль: Термостат».

## 1.3. Определение теплового эффекта реакции нейтрализации и направления самопроизвольного протекания химического процесса

### Цель работы

- Ознакомиться с методикой работы на учебно-лабораторном комплексе «Химия».
- Определить энтальпию реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием в условиях близких к стандартным.
- Научиться решать вопрос о направлении самопроизвольного протекания химических процессов в стандартных условиях.

### Рабочее задание

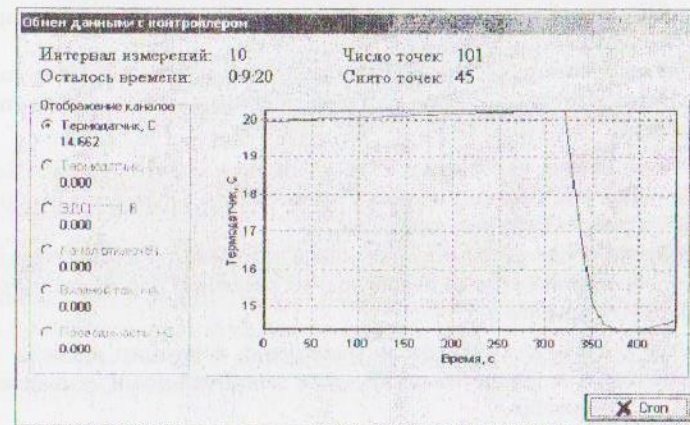
#### 1.3.1. Определение постоянной калориметра (эксперимент 1)

В качестве процесса с известной величиной теплового эффекта выберем процесс растворения соли  $\text{KNO}_3$ , интегральная теплота растворения которой ( $\Delta H_m$ ) при  $25^\circ\text{C}$  для концентрации  $C_m = 0,1$  моль/кг составляет  $34,77$  кДж/моль.

1. Взвесьте на аналитических весах  $1,010$  г  $\text{KNO}_3$ , что составляет  $0,01$  моль соли (молярная масса  $\text{KNO}_3$  равна  $101$  г/моль). В калориметрический сосуд модуля «Термостат» поместите мешалку, налейте  $100$  мл дистиллированной воды. Сосуд закройте крышкой.

В окне управления УЛК включите мешалку кнопкой «Мешалка», предварительно установив скорость перемешивания «3».

2. Включите кнопку «Измерение». При этом появляется окно состояния измерения – «Обмен данными с контроллером».



Одновременно программа перейдет к окну первичных графиков, где будут отображаться результаты текущих измерений. Во время измерения на график и в таблицу передаются текущие значения температуры.

Первое значение температуры на графике появляется в зависимости от установленного интервала измерений (10 с) и по ходу выполнения эксперимента вид рисунка изменяется.

3. Когда установится одинаковое незначительное изменение температуры во времени (примерно через пять минут после начала измерений), что соответствует предварительному периоду графика зависимости температуры опыта от времени, через маленькую сухую воронку высыпьте навеску соли в калориметрический стакан. На графике начнёт отображаться главный период резкого изменения температуры.

4. После построения конечного периода, когда изменение температуры снова станет равномерным и незначительным, закончите измерения путем нажатия кнопки «Стоп». При этом экспериментальные данные автоматически запоминаются и установка переходит в режим управления – окно «Система управления УЛК «Химия».

Выключите мешалку, извлеките калориметрический стакан, содержимое вылейте, а стакан промойте дистиллированной водой и поставьте на место.

### 1.3.2. Определение теплового эффекта реакции нейтрализации (эксперимент 2)

При взаимодействии полностью диссоциированных в водных растворах сильных кислот и сильных оснований, ионы  $H^+$  ( $H_3O^+$ ) кислоты и ионы  $OH^-$  основания образуют молекулы воды:  $H^+ + OH^- = H_2O$ , т.е. суть процесса всегда одна и та же, независимо от природы электролитов.

1. Две мерные колбы на 50 мл заполните соответственно раствором HCl с молярной концентрацией эквивалента 1 моль/л и раствором NaOH с молярной концентрацией эквивалента 1,0 моль/л.

В чистый калориметрический стакан с мешалкой через маленькую воронку вылейте из мерной колбы 50,0 мл раствора соляной кислоты и закройте калориметр крышкой.

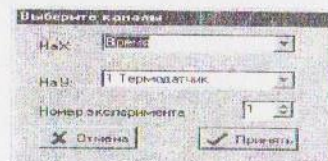
2. В окне «Система управления УЛК «Химия» нажмите кнопку «Новый эксперимент», включите мешалку и кнопку «Измерение». Программа отображает первичный график реакции нейтрализации.

По окончании предварительного периода в калориметрический стакан через маленькую воронку вылейте из колбы 50,0 мл раствора гидроксида натрия и закройте калориметр крышкой.


3. Кнопку «Стоп» нажмите после завершения конечного периода. При этом экспериментальные данные автоматически запоминаются и установка переходит в режим управления.

### 1.3.3. Определение действительного изменения температуры

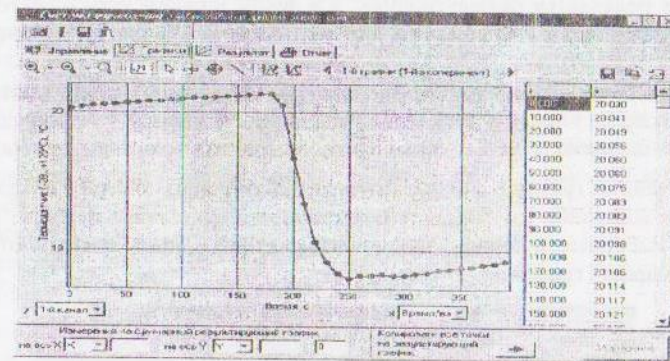
После проведения всех измерений в окне управления УЛК нажмите кнопку «Графики». Появляется окно «Выберите каналъ», в котором на оси «X» должно быть указано «Время», на оси «Y» – «Термодатчик» и соответствующий «Номер эксперимента» (1 или 2).




Нажмите кнопку «Принять», программа передаёт все экспериментальные точки в окно управления УЛК.

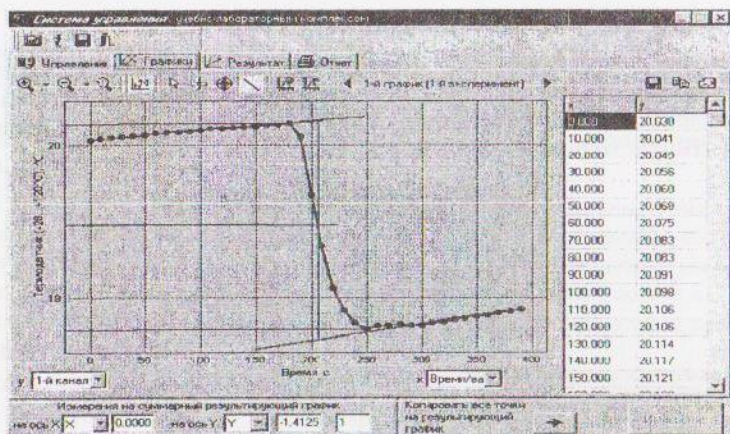
Добавление графика осуществляется после нажатия кнопки . В окне появляется график с точками, на линейке – номер эксперимента.

В ходе калориметрических измерений, проводимых в калориметре, всегда происходит теплообмен с окружающей средой. Оценка тепловых потерь проводится графическим путём интерполяции предварительного и конечного периода.



1. Нажмите кнопку «прямая линия» (  ). Выберите на графике предварительный период изменения температуры. Подведите курсор к точке графика в начале равномерного изменения температуры и, нажав левую клавишу «мышки», установите начальную точку, а затем проведите линию слева направо. Зафиксировать линию нужно повторным нажатием левой клавиши, а отменить – нажатием правой клавиши мышки.

Подобным образом проводится интерполяция участка конечного периода, начиная справа налево.

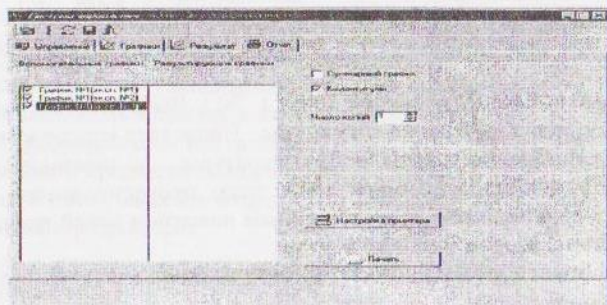


2. Для определения  $\Delta T$  вначале уберите галочку в окне «Измерения на суммарный график», а затем нажмите кнопку «линейка» ( ).

Установите курсор на последней точке касания интерполяционной прямой предварительного периода и щёлкните мышкой на этой точке, а затем – на первой точке касания прямой конечного периода (если считать слева направо). На графике появляется прямоугольник, а в левом нижнем углу в секторе «Результат»  $dY$  появится значение  $\Delta T$ , которое следует записать в рабочую тетрадь.

3. Для построения графика, соответствующего следующему эксперименту, в правой части управляющей палитры нажмите кнопку «▶», проведите интерполяцию согласно п.1 и 2, определите и запишите в тетрадь значение  $\Delta T$ .

Полученные графики могут быть распечатаны на принтере с сохранением выбранного масштаба и элементов оформления. Для этого перейдите в окно «Отчет» и выберите требуемые для печати графики, предварительно отключив окно «Суммарный график».



### 1.3.4. Расчёты

#### Расчёт постоянной калориметра

При постоянном давлении тепловой эффект процесса, изменение температуры ( $\Delta T$ ), полученное в ходе эксперимента, теплоёмкости и массы веществ, связаны между собой уравнением теплового баланса

$$Q_p = \Delta_r H = - \Delta T \sum m_i \cdot c_i, \quad (5)$$

где  $Q_p = \Delta_r H$  – тепловой эффект изученного процесса;

$m_i$  и  $c_i$  – масса и теплоёмкость составных частей калориметра,

$$\text{или} \quad Q_p = \Delta_r H = - [(m_1 + m_2) \cdot c + K] \cdot \Delta T, \quad (6)$$

где  $m_1$  и  $m_2$  – масса воды и соли соответственно, г;

$c$  – теплоёмкость образующегося раствора, Дж / (г · К);

$K$  – постоянная калориметра, Дж/К;

$\Delta T$  – изменение температуры, К.

Постоянная калориметра рассчитывается по следующей формуле:

$$K = - \frac{\Delta_r H}{\Delta T} - [(m_1 + m_2) \cdot c] = - \frac{\Delta H_m \cdot \nu_2}{\Delta T} - [(m_1 + m_2) \cdot c], \quad \text{Дж/К}, \quad (7)$$

где  $\Delta H_m$  – молярная интегральная теплота растворения соли, кДж/моль;

$\nu_2$  – количество растворённой соли, моль.

Теплота растворения соли зависит от концентрации образующегося раствора, которая, как указано выше, равна 0,1 моль/кг. Молярная интегральная теплота растворения  $\text{KNO}_3$  при 25 °С для концентрации  $C_m = 0,1$  моль/кг  $\Delta H_m = 34770$  Дж/моль.

При расчёте по формуле (7) используем следующие данные:

- количество растворённой соли  $\nu_2 = 1,01 \text{ г} : 101 \text{ г/моль} = 0,01$  моль;
- масса воды  $m_1 = 100$  г;
- масса соли  $m_2 = 1,01$  г;
- теплоёмкость раствора  $c = 4,18$  Дж/(г · К).
- $\Delta T$  получено в эксперименте 1.

Для получения более достоверных данных следует учитывать разбавление раствора в калориметрическом стакане в два раза при сливании растворов кислоты и щёлочи. Для этого определяют тепловой эффект процессов разбавления 50-и мл раствора кислоты 50-ю мл воды – эксперимент 3, и разбавления 50-и мл раствора щёлочи 50-ю мл воды – эксперимент 4. Тепловые эффекты данных процессов невелики, поэтому мы их не учитываем.

#### Расчёт энтальпии нейтрализации сильной кислоты сильным основанием

Теплота, выделяющаяся в калориметрической системе, складывается из собственно теплового эффекта реакции нейтрализации и теплоты, пошедшей на нагревание калориметрической системы.

В соответствии с формулой (6) это может быть записано следующим образом:

$$Q_p = -(m_3 + m_4) \cdot c + K] \cdot \Delta T,$$

где  $Q_p$  – тепловой эффект реакции нейтрализации, отнесённый к количествам веществ, взятым в эксперименте 2;

$m_3$  и  $m_4$  – масса кислоты и щёлочи, равная объёму их растворов, г;

$c$  – теплоёмкость образующегося раствора, 4,18 Дж/(г·К);

$K$  – постоянная калориметра, Дж/К, рассчитанная по формуле (7);

$\Delta T$  – изменение температуры в эксперименте 2, К.

Полученный тепловой эффект, пересчитанный на 1 моль кислоты (или щёлочи), будет представлять собой энтальпию реакции нейтрализации:

$$\Delta H_{\text{нейтрализации}} = \frac{Q_p}{V \cdot c_3}, \quad (8)$$

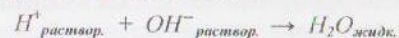
где  $\Delta H_{\text{нейтрализации}}$  – теплота нейтрализации сильной кислоты сильным основанием, Дж/моль;

$V$  – объём раствора кислоты (или щёлочи), равный 0,05 л (50 мл);

$c_3$  – молярная концентрация эквивалента раствора кислоты (или щёлочи), моль/л.

#### Расчёт направления самопроизвольного протекания процесса нейтрализации сильной кислоты сильным основанием

Нейтрализация в растворе серной кислоты гидроксидом натрия сводится к реакции между ионами водорода и гидроксидом:



Для расчёта теплового эффекта и направления самопроизвольного протекания процесса используйте стандартные значения термодинамических функций (табл. 1) и формулы (1), (3) и (4).

Таблица 1

#### Стандартные значения термодинамических функций

Вещество	$\Delta_f H^0_{298}$ , кДж/моль	$S^0_{298}$ , Дж/(моль·К)
$H^+_{\text{раствор}}$	0	0
$OH^-_{\text{раствор}}$	-230	-11
$H_2O_{\text{жидк}}$	-286	70

На основании полученных расчётных данных сделайте вывод о том, каким (экзо- или эндотермическим) процессом является реакция нейтрализации, а также в каком направлении (прямом или обратном) самопроизвольно протекает процесс в стандартных условиях.

#### Выводы

1. Кратко опишите экспериментальный и расчётный методы определения теплового эффекта химической реакции.

2. На основании каких данных установлено, что реакция нейтрализации является процессом самопроизвольным?

#### Контрольные вопросы и задачи

1. Дайте определение понятиям: внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса.

2. Какие химические реакции называются экзо- и эндотермическими; что понимают под тепловым эффектом химической реакции?

3. Опишите принцип устройства калориметра, его применение. Что понимают под величиной, называемой постоянной калориметра?

4. Что является критерием самопроизвольного протекания химического процесса в изобарно-изотермических условиях?

5. На основании табличных значений  $\Delta_f H^0$  и  $S^0$  рассчитайте изменение энергии Гиббса химического процесса



и укажите, в каком направлении (прямом или обратном) возможно его самопроизвольное протекание в стандартных изобарно-изотермических условиях.

Вещество	$CO_2$	$SO_2$	$CS_2$	$O_2$
$\Delta_f H^0$ , кДж / моль	-394	-296	-115	0
$S^0$ , Дж / (моль·К)	214	248	238	205

6. Рассчитайте количество теплоты, которое выделится при разложении 50 кг карбоната кальция:  $CaCO_3(\text{кристалл}) = CaO(\text{кристалл}) + CO_2(\text{газ})$ .

Вещество	$CaCO_3$	$CaO$	$CO_2$
$\Delta_f H^0$ , кДж / моль	-1206	-635	-394

7. Используя табличные значения  $\Delta_f H^0$ , рассчитайте количество теплоты, которое выделится, если в реакцию вступит 2,24 л аммиака, измеренных при нормальных условиях.

Вещество	$NH_3$	$HCl$	$NH_4Cl$
$\Delta_f H^0$ , кДж / моль	-46	-92	-315

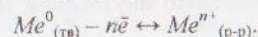
Литература: [1, §§ 5.1 – 5.3]



## Раздел 2. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

### 2.1. Теоретические сведения

При погружении металла в раствор, содержащий ионы этого же металла, на поверхности раздела фаз образуется двойной электрический слой и возникает определенный скачок потенциала, который принято называть *электродным потенциалом*  $E_{Me^{n+}/Me^0}$ . Знак и величина потенциала определяются положением равновесия между металлом и раствором:



Зависимость величины потенциала  $E_{Me^{n+}/Me^0}$  от природы металла, концентрации ионов металла в растворе и температуры выражается *уравнением Нернста*, которое при 298 К имеет вид

$$E_{Me^{n+}/Me^0} = E^0_{Me^{n+}/Me^0} + \frac{0,059}{n} \lg c_{Me^{n+}}, \quad (9)$$

где  $E^0_{Me^{n+}/Me^0}$  - стандартный электродный потенциал;

$c_{Me^{n+}}$  - концентрация ионов металла в растворе,

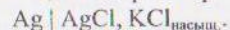
$n$  - число электронов, принимающих участие в реакции.

В нашей работе используются электроды следующих типов.

К электродам *первого рода* относятся все металлические электроды ( $Me | Me^{n+}$ ). Общим для этих электродов является то, что в равновесии на электроде участвуют нейтральные атомы (или молекулы) и один вид катионов. Такие электроды являются обратимыми относительно катионов.

Электроды *второго рода* состоят из трех фаз: металл покрыт слоем труднорастворимой соли этого металла, а в растворе, куда он помещён, находятся анионы, которые входят в состав труднорастворимой соли. Электроды второго рода обратимы относительно анионов.

Электродом второго рода является *хлоридсеребряный электрод* (ХСЕ), состоящий из серебряной проволоки, покрытой труднорастворимым хлоридом серебра и помещенной в насыщенный раствор хлорида калия:



Хлоридсеребряный электрод в лабораторной практике обычно используют в качестве *электрода сравнения*. Потенциал хлоридсеребряного электрода  $E_{ХСЭ}$  при 25 °С равен 0,22 В.

*Мембранные ионообменные* электроды представляет собой мембрану, в которой находятся ионы, способные обмениваться с ионами, содержащимися в растворе. Важнейшим среди электродов этого типа является *стеклянный электрод*. На поверхности стеклянного электрода устанавливается потенциал  $E_{см}$ , величина которого пропорциональна концентрации ионов водорода в растворе  $c_{H^+}$ :

$$E_{см} = E^0_{см} + \frac{0,059}{n} \lg c_{H^+}. \quad (10)$$

Концентрация ионов водорода в водном растворе характеризуется водородным показателем *pH*:

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

Поэтому

$$E_{см} = E^0_{см} - 0,059 \cdot pH. \quad (12)$$

Стеклянный электрод используется в паре с электродом сравнения, например, с хлоридсеребряным электродом.

Электрохимическая система, состоящая из двух электродов любого типа, растворы которых соединены с помощью солевого мостика, представляет собой *гальванический элемент*. *Гальванический элемент* — это система, в которой происходит самопроизвольная окислительно-восстановительная реакция ( $\Delta_r G < 0$ ), энергия которой превращается в электрическую энергию. В любом замкнутом гальваническом элементе на отрицательном электроде, называемом анодом, протекает окисление, а на положительном электроде, катоде, — восстановление.

*Электродвижущей силой* (ЭДС) гальванического элемента называется максимально возможная разность электродных потенциалов. ЭДС всегда является величиной положительной. Чтобы рассчитать величину ЭДС ( $E$ ), необходимо вычислить по уравнению Нернста потенциалы обоих электродов и вычесть из величины более положительного потенциала ( $E_{катода}$ ) величину более отрицательного ( $E_{анода}$ ):

$$E = E_{катода} - E_{анода}. \quad (13)$$

Измерение ЭДС проводится с применением компенсационной схемы, использование которой позволяет исключить при измерении поляризацию электродов.

Метод исследования, основанный на измерении ЭДС гальванических цепей, называется *потенциометрией*. Используется он, например, для определения потенциалов различных электродов, концентрации растворов, величины pH, степени электролитической диссоциации и т.д. Для потенциометрических измерений собирают элемент, состоящий из двух электродов: индикаторного (потенциал которого необходимо найти) и электрода сравнения (хлоридсеребряного) - и с помощью компенсационного метода измеряют ЭДС. Зная потенциал электрода сравнения, можно рассчитать потенциал индикаторного электрода и затем по уравнению Нернста - концентрацию соответствующих ионов. Выбор индикаторного электрода зависит от того, концентрацию каких ионов необходимо определить.

Для измерения pH раствора составляют цепь из стеклянного электрода (индикаторный электрод, потенциал которого измеряют) и электрода сравнения (потенциал которого остается постоянным в ходе эксперимента), помещенных в

соответствующий раствор. В качестве электрода сравнения обычно используют хлоридсеребряный электрод.

ЭДС такой цепи в соответствии с уравнениями (12) и (13):

$$E = E_{см} - E_{ХСЭ} = E_{см}^0 - 0,059 \cdot pH - E_{ХСЭ} \quad (14)$$

Измерив ЭДС элемента, содержащего раствор с известным значением pH, например, буферного, можно рассчитать значение всех постоянных величин, входящих в уравнение (14). В нашем случае это константа  $E_{см}^0$  и потенциал ХСЭ  $-E_{ХСЭ}$ . Обозначим их разницу как

$$E' = E_{см}^0 - E_{ХСЭ}$$

и после преобразования уравнения (14), получим

$$E' = E + 0,059 \cdot pH \quad (15)$$

Для расчета  $E'$  по уравнению (15) экспериментально определяют ЭДС цепи  $E$  в буферном растворе с приписанным значением pH. pH раствора с неизвестной реакцией среды можно тогда определить по формуле

$$pH = \frac{E' - E}{0,059}, \quad (16)$$

где  $E$  – ЭДС электрохимической цепи для раствора с неизвестным значением pH.

### Оборудование

Учебно-лабораторный комплекс «Химия» в комплектации:

- компьютер;
- универсальный контроллер (рис. 1);
- модуль «Электрохимия» в комплекте со стаканами (50 мл), датчиком температуры, медным, серебряным, хлоридсеребряным и стеклянным электродами (рис. 3). Медный и серебряный электроды должны быть предварительно зачищены мелкой наждачной бумагой (при необходимости), промыты дистиллированной водой, высушены фильтровальной бумагой.

### 2.2. Подготовка модуля «Электрохимия» к работе и управление УЛК с помощью компьютера

1. Подключите универсальный контроллер к модулю «Электрохимия» и компьютеру с помощью соединительных кабелей. Место подключения отмечено на задней стенке контроллера (рис. 1).

2. Подключите электроды гальванического элемента. Для измерения ЭДС более положительный электрод подключите к 4-ому измерительному каналу, а другой электрод - к разъему с маркировкой  $\pm @ 1$  (конкретные электроды указаны в рабочем задании).

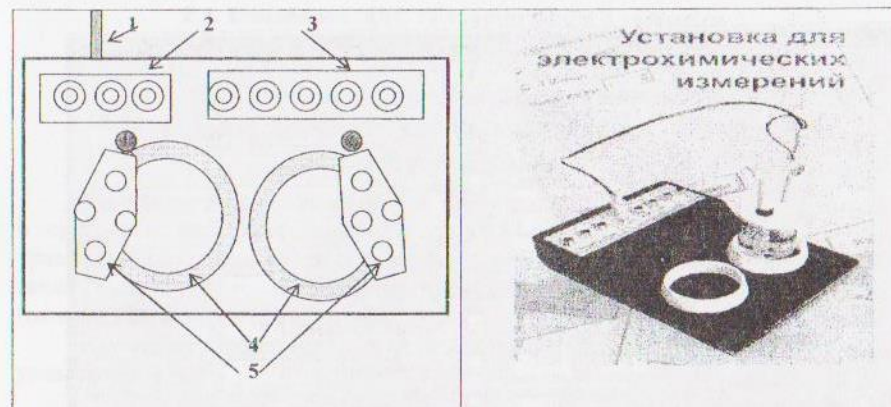
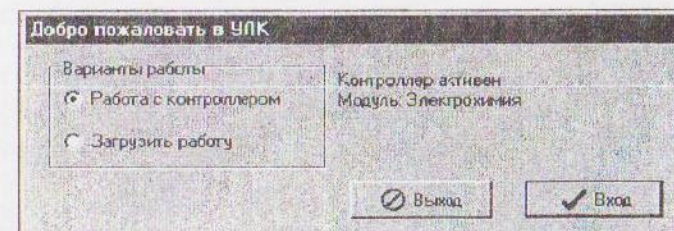


Рис. 3. Схема и внешний вид модуля «Электрохимия»:

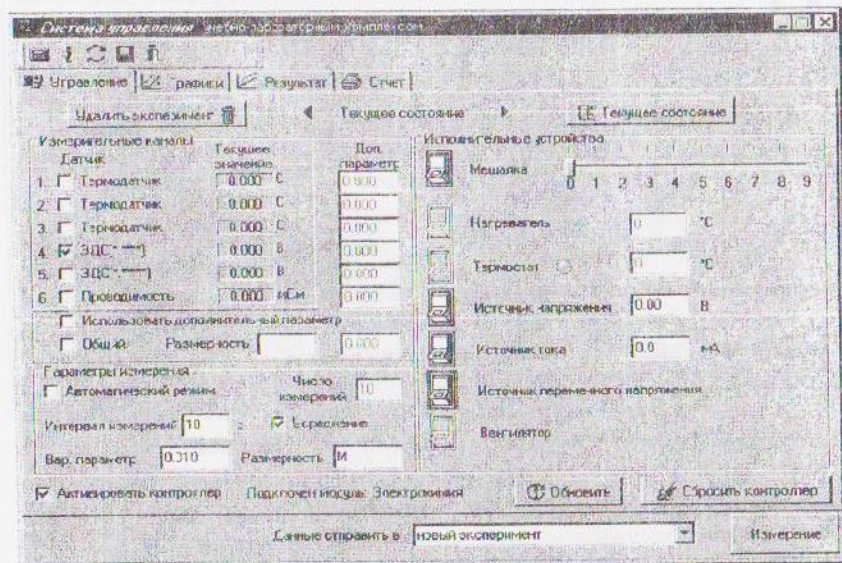
- 1 – кабель подключения к универсальному контроллеру; 2 – гнезда подключения датчиков температуры; 3 – гнезда подключения электродов; 4 – держатели стаканчиков; 5 – держатели электродов

3. Включите компьютер. Подключите центральный контроллер к сети переменного тока, включите тумблер «СЕТЬ» (рис. 1). Запустите программу управления УЛК «Химия» – elsms2.exe (см. C:\ULK или «Рабочий стол»).

4. В появившемся окне инициализации («Добро пожаловать в УЛК») выберите вариант работы с УЛК — «Работа с контроллером». При правильно подсоединенном модуле и контроллере справа должны быть надписи: «Контроллер активен» и ниже «Модуль: Электрохимия». Затем войдите в программу управления УЛК путем нажатия кнопки «Вход».

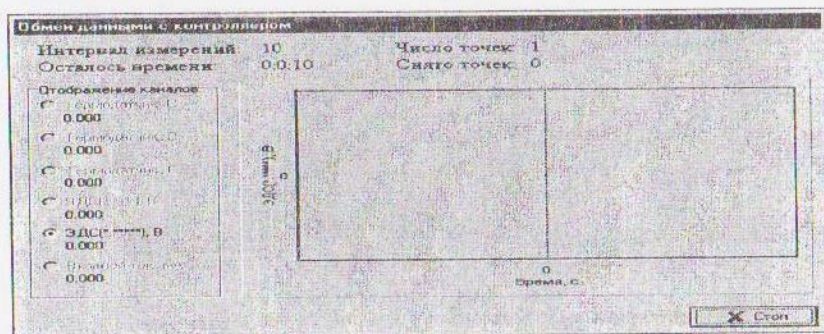


5. В окне управления программой включите (поставьте галочку) «ЭДС (\*.\*\*\*\*)» на 4-м измерительном канале. В окне «Текущее значение» появится значения ЭДС.



6. В группе элементов «Параметры измерения» отключите «Автоматический режим» (уберите галочку). Настройте параметры одиночного измерения: рекомендуется проводить измерения через 60 с включенным «Усреднением».

7. После установления равновесия (5 мин) произведите измерение ЭДС исследуемого гальванического элемента путем нажатия кнопки «Измерение». Появится окно состояния измерения — «Обмен данными с контроллером» и текущий эксперимент будет дополнен результатом измерения.



8. Для продолжения проведения работы смените раствор и продолжите выполнение работы согласно пп. 6 – 7.

### 2.3. Измерение ЭДС гальванического элемента

Цель работы

- Ознакомиться с принципом работы гальванического элемента.
- Измерить ЭДС серебряно-медного гальванического элемента.

#### Рабочее задание

Представьте схему гальванического элемента, составленного из медного и серебряного электродов, опущенных в 0,1 М растворы их нитратов. Запишите уравнения электрохимических процессов, протекающих на аноде и катоде, а также уравнение токообразующей реакции. Сравните потенциалы катода (окислителя) и анода (восстановителя).

Вычислите теоретическое значение электродвижущей силы  $E_{теор}$  по уравнению

$$E_{теор} = E_{Ag^+ / Ag^0} - E_{Cu^{2+} / Cu^0}, \quad (17)$$

где  $E_{Ag^+ / Ag^0}$ ,  $E_{Cu^{2+} / Cu^0}$  – потенциалы медного и серебряного электродов, рассчитанные по уравнению Нернста (9) при условии, что металлы опущены в 0,1 М растворы собственных солей. Стандартные электродные потенциалы  $E_{Ag^+ / Ag^0}^0 = 0,80$  В,  $E_{Cu^{2+} / Cu^0}^0 = 0,34$  В.

Потенциалы электродов и вычисленную по их значениям величину электродвижущей силы  $E_{теор}$  запишите в табл. 2.

Таблица 2

ЭДС серебряно-медного гальванического элемента

Электрод	Концентрация электролита $c$ , моль/л	Электродный потенциал $E_{Me^{n+} / Me^0}$ , В	Электродвижущая сила, В	
			$E_{теор}$	$E_{эксп}$
Cu   Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,1			
Ag   AgNO <sub>3</sub>	0,1			

Соберите данный гальванический элемент. Для этого два стаканчика на 50 мл установите в штатив модуля «Электрохимия». В один из стаканов налейте примерно 40 мл раствора нитрата меди и поместите в него медный электрод. Другой стаканчик аналогичным образом заполните раствором нитрата серебра и поместите в него серебряный электрод. Растворы соедините с помощью солевого мостика, содержащего раствор нитрата аммония. Солевой мостик препятствует смешиванию растворов и проводит электрический ток.

Подготовьте модуль к работе (раздел 2.2, пп. 1–5). Медный электрод подключите к 4-ому измерительному каналу, а серебряный электрод – к разьему с маркировкой  $\oplus$  (раздел 2.2, п. 2).

После установления равновесия произведите измерение ЭДС гальванического элемента (раздела 2.2, пп. 6–7).

Запишите полученное значение электродвижущей силы  $E_{\text{эксн}}$  в табл. 2. Сравните теоретическое и экспериментальное значения ЭДС серебряно-медного гальванического элемента.

### Выводы

1. Что представляет собой гальванический элемент? Какой электрод в гальваническом элементе является анодом, а какой – катодом? Какие процессы протекают на аноде и катоде?

2. Как рассчитать электродвижущую силу гальванического элемента?

### Контрольные вопросы и задачи

1. Рассчитайте ЭДС серебряно-медного гальванического элемента в стандартных условиях. Как изменяется ЭДС при разбавлении растворов в приэлектродных пространствах? Какой электрод можно использовать в паре с медным для получения гальванического элемента с большей ЭДС?

2. Запишите схему гальванического элемента, составленного из никелевого и железного электродов, погруженных в 0,01 М растворы их хлоридов ( $E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0}^0 = -0,25 \text{ В}$ ;  $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}^0 = -0,44 \text{ В}$ ).

Представьте уравнения реакций, протекающих на аноде и катоде. Рассчитайте ЭДС.

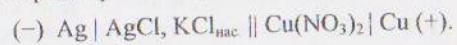
### 2.4. Измерение электродных потенциалов металлических электродов

#### Цель работы

• Измерить электродные потенциалы медного и серебряного электродов с помощью хлоридсеребряного электрода сравнения.

#### Рабочее задание

Схематически цепь для измерения электродного потенциала медного электрода, составленную из меди, погруженной в раствор нитрата меди, и хлоридсеребряного электрода сравнения, можно записать так:



Установите в штатив модуля «Электрохимия» чистый стаканчик на 50 мл и налейте в него примерно 40 мл раствора нитрата меди с концентрацией 0,1 моль/л. В стаканчик установите медный электрод. Во второй стаканчик налейте насыщенный раствор KCl, поместите в него хлоридсеребряный электрод и соедините мостиком растворы в стаканчиках.

Подготовьте модуль к работе (раздел 2.2, пп.1 – 5). Медный электрод подключите к разъему 4, а хлоридсеребряный электрод – к разъему  $\overset{+}{\ominus} 1$  (раздел 2.2, п.2).

После установления равновесия (обычно через 3–5 мин) произведите измерение ЭДС гальванического элемента (раздел 2.2, пп. 6–7). Запишите полученное значение в табл. 3.

Таблица 3

Электродные потенциалы металлов

Электрод	Концентрация электролита $c$ , моль/л	Электродвижущая сила $E$ , В	Электродный потенциал, В	
			$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}^{\text{эксн}}$	$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}^{\text{теор}}$
Cu   Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,1			
Ag   AgNO <sub>3</sub>	0,1			

Аналогичным образом составьте гальванический элемент из серебра, помещённого в раствор нитрата серебра, и хлоридсеребряного электрода сравнения. Запишите схему гальванического элемента. Измерьте ЭДС элемента (раздел 2.2, пп. 6 – 7). Запишите полученное значение в табл. 3.

Вычислите экспериментальное значение электродного потенциала  $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}^{\text{эксн}}$ , учитывая, что

$$E = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}^{\text{эксн}} - E_{\text{ХСЭ}}$$

где  $E$  – электродвижущая сила элемента,

$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}^{\text{эксн}}$  – искомый потенциал медного или серебряного электрода;

$E_{\text{ХСЭ}}$  – потенциал хлоридсеребряного электрода,  $E_{\text{ХСЭ}} = +0,22 \text{ В}$ .

Сравните экспериментально измеренные значения потенциалов с теоретическими. Для расчета теоретических значений воспользуйтесь уравнением Нернста (9).

### Выводы

1. Как связано положение металлов в ряду электрохимической активности с величиной и знаком электродного потенциала?

2. Укажите местоположение меди и серебра в ряду электрохимической активности металлов.

### Контрольные вопросы и задачи

1. Каков механизм возникновения потенциала на границе металл – раствор?

Концентрация ионов металла в растворе

Индикаторный электрод	Электродвижущая сила E, В	Электродный потенциал $E_{Me^{n+}/Me^0}$ , В	Концентрация электролита $c_{Me^{n+}}$ , моль/л
Cu   Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			

Учитывая, что  $E_{Cu^{2+}/Cu^0}^0 = 0,34$  В, вычислите концентрацию ионов меди в растворе  $c_{Cu^{2+}}$ , пользуясь уравнением Нернста (9):

$$\lg c_{Me^{n+}} = \frac{n \cdot (E_{Me^{n+}/Me^0} - E_{Me^{n+}/Me^0}^0)}{0,059} \quad (18)$$

Запишите полученное экспериментально значение концентрации в табл. 4 и сравните с аналитической концентрацией ( $10^{-1}$  моль/л).

**Выводы**

1. В чём заключается суть потенциометрического метода анализа? Какая величина является аналитическим сигналом?
2. Оцените влияние концентрации ионов металла на величину электродного потенциала металлического электрода.

**Контрольные вопросы и задачи**

1. Какие электроды относятся к электродам I и электродам II рода? К какому типу электродов относится хлоридсеребряный электрод?
2. Рассчитайте величину электродного потенциала оловянного электрода при условии, что концентрация ионов олова в растворе равна: а) 0,1 моль/л; б) 0,01 моль/л.  $E_{Sn^{2+}/Sn^0}^0 = -0,136$  В.

**2.6. Определение степени электролитической диссоциации слабого электролита потенциометрическим методом**

Цель работы

- Освоить потенциометрический метод анализа реакции среды.
- Измерить pH водного раствора электролита потенциометрическим методом и рассчитать степень электролитической диссоциации слабого электролита.

2. От каких факторов зависит величина электродного потенциала? Напишите уравнение Нернста. Какая величина называется стандартным электродным потенциалом?

3. По какому принципу построен ряд электрохимической активности (ряд напряжений) металлов?

4. Рассчитайте потенциал свинцового электрода в 0,001 М растворе нитрата свинца, если  $E_{Pb^{2+}/Pb^0}^0 = -0,126$  В.

**2.5. Определение концентрации ионов металла в растворе**

Цель работы

- Освоить потенциометрический метод определения концентрации растворов.
- Определить концентрацию ионов металла в растворе потенциометрическим методом.

Рабочее задание

Для определения концентрации ионов меди в растворе необходимо собрать гальванический элемент, состоящий из медного электрода в растворе нитрата меди (индикаторный электрод) и хлоридсеребряного электрода сравнения. Схема гальванического элемента:



Установите в штатив модуля «Электрохимия» чистый стаканчик на 50 мл, налейте в него примерно 40 мл раствора нитрата меди с аналитической концентрацией 0,1 моль/л. В стаканчик установите медный электрод.

Во второй стаканчик налейте насыщенный раствор KCl, поместите в него хлоридсеребряный электрод и соедините растворы в стаканчиках солевым мостиком, содержащим KCl.

Подготовьте модуль к работе (раздела 2.2, пп.1–5). Медный электрод подключите к разъему 4, а хлоридсеребряный электрод – к разъему  $\overset{+}{\ominus} 1$  (раздела 2.2, п.2).

После установления равновесия (обычно через 3–5 мин) произведите измерение ЭДС гальванического элемента (раздела 2.2, пп. 6–7). Запишите полученное значение в табл. 4.

Вычислите экспериментальное значение электродного потенциала

$$E_{Me^{n+}/Me^0}, \text{ учитывая, что } E = E_{Me^{n+}/Me^0} - E_{ХСЭ},$$

где E – электродвижущая сила элемента,

$E_{Me^{n+}/Me^0}$  – потенциал медного электрода;

$E_{ХСЭ}$  – потенциал хлоридсеребряного электрода,  $E_{ХСЭ} = +0,22$  В.

### Рабочее задание

Подготовьте модуль к работе (раздел 2.2, пп.1–5). Используя универсальный кабель для одновременного подключения электродов, стеклянный электрод подсоедините к разъёму 5 (красный штекер), а хлоридсеребряный электрод – к разъёму  $\oplus \ominus$  (черный штекер) в соответствии с пунктом 2 раздела 2.2.

Тщательно вымытый стаканчик на 50 мл установите в штатив модуля «Электрохимия» и налейте в него примерно 40 мл заранее приготовленного буферного раствора с известным значением pH, близким к определяемому значению pH. В стаканчик поместите стеклянный и хлоридсеребряный электроды.

После установления равновесия (обычно через 3–5 мин), произведите измерение ЭДС электрохимической цепи, составленной из стеклянного и хлоридсеребряного электродов (раздела 2.2, пп. 6–7). Запишите полученное значение ЭДС  $E_{\text{буферный } p-p}$  в тетрадь. Рассчитайте значение  $E'$  по формуле (15):

$$E' = E_{\text{буферный } p-p} + 0,059 \cdot pH.$$

Промойте электроды дистиллированной водой, промокните остатки воды с их поверхности чистой фильтровальной бумагой.

Вымойте стаканчик, сполосните его исследуемым раствором, затем налейте в него 40 мл исследуемого раствора с неизвестным значением pH. В качестве исследуемого раствора возьмите раствор слабого электролита с известной концентрацией (например, 0,1 М растворы  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Измерьте ЭДС согласно п.п. 6–7 раздела 2.2. В щелочных растворах измеряемая величина разности потенциалов стеклянного и хлоридсеребряного электродов (ЭДС цепи) будет иметь отрицательное значение вследствие того, что потенциал стеклянного электрода становится отрицательнее потенциала хлоридсеребряного.

Рассчитайте pH исследуемого раствора по формуле (16):

$$pH = \frac{E' - E}{0,059},$$

где  $E$  – ЭДС электрохимической цепи для раствора с неизвестным pH.

Степень диссоциации  $\alpha$  электролита определите по формуле

$$\alpha_{\text{кислоты}} = \frac{c_{\text{H}^+}}{c_{\text{кислоты}} \cdot \text{основность кислоты}} \quad (19)$$

или

$$\alpha_{\text{основания}} = \frac{c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{основания}} \cdot \text{кислотность основания}} \quad (20)$$

где  $c_{\text{кислоты}}, c_{\text{основания}}$  – молярная концентрация кислоты или основания соответственно, моль/л.

Концентрации  $c_{\text{H}^+}$  и  $c_{\text{OH}^-}$  определите по формулам

$$c_{\text{H}^+} = 10^{-pH} \quad \text{и} \quad c_{\text{OH}^-} = \frac{10^{-14}}{c_{\text{H}^+}}, \quad (21)$$

учитывая, что при 22 °С ионное произведение воды

$$K_w = c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = 10^{-14}.$$

Внесите полученные данные в табл. 5.

Таблица 5

Значения pH раствора электролита и степень его диссоциации

Электролит	Концентрация, моль/л	Электродвижущая сила $E$ , В	Водородный показатель $pH$	Степень диссоциации $\alpha$

### Выводы

1. Какие методы определения pH растворов вам известны? В чем заключается суть потенциометрического метода определения pH? Каковы его преимущества?

2. Оцените по величине степени диссоциации электролитов их силу (сильный, слабый).

### Контрольные вопросы и задачи

1. Что такое водородный показатель? Как его величина соотносится с реакцией среды?

2. Какие вещества называются индикаторами? Какие pH-индикаторы вы знаете? Приведите их характеристики.

3. Дайте определение буферным растворам.

4. Вычислите pH раствора, если концентрация  $\text{OH}^-$  равна 0,0001 моль/л.

5. Определите молярную концентрацию серной кислоты, если pH ее раствора равен 1.

Литература: [1, §§ 9.3, 16.3; 2, гл. 9]

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Коровин, Н.В. Общая химия / Н.В. Коровин. – М.: Высш. шк., 2008. – 557 с.

2. Основы аналитической химии. Практическое руководство / Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2001. – 463 с.

**Руководство**  
**к выполнению лабораторных работ по химии**  
**на УЛК «Химия»**

для студентов 1-го курса всех специальностей

Составители: к.х.н., доц. Слепцова Ольга Валентиновна  
к.х.н., доц. Сергуткина Октябрина Романовна

Редактор Акритова Е.В.

Подписано в печать      Формат 60x84 1/16. Уч.-изд. л. 1,8.  
Усл.-печ. л. 1,9.      Бумага писчая. Тираж 120 экз. Заказ № 285

---

Отпечатано: отдел оперативной полиграфии  
Воронежского государственного архитектурно-строительного университета  
394006 Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84