

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МУРМАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

АПАТИТСКИЙ ФИЛИАЛ

Методические указания к выполнению лабораторных работ

По дисциплине Б1.О.03.01.04 Физическая химия
указывается цикл (раздел) ОП, к которому относится дисциплина, название дисциплины

для направления подготовки (специальности) 04.03.01 Химия
код и наименование направления подготовки (специальности)

направленность программы (профиль)
Неорганическая химия и химия координационных соединений
наименование профиля /специализаций/образовательной программы

Квалификация выпускника, уровень подготовки
бакалавр
(указывается квалификация (степень) выпускника в соответствии с ФГОС ВО)

Кафедра - разработчик: химии и строительного материаловедения
название кафедры - разработчика рабочей программы

Разработчик(и) Г.С.Скиба, доцент, к.т.н., Ю.В. Стулов, доцент, к.х.н.
ФИО, должность, ученая степень, (звание)

Пояснительная записка

1. **Методические указания составлены** на основе ФГОС ВО по направлению подготовки 04.03.01 Химия, утвержденного приказом Минобрнауки РФ от 17 июля 2017 года, № 671, учебного плана в составе ОП по направлению подготовки 04.03.01 Химия, профилю «Неорганическая химия и химия координационных соединений».

2. Цели и задачи учебной дисциплины (модуля).

Целью дисциплины «Физическая химия» является формирование понимания студентами сущности химических и физических процессов на основе изучения основных естественнонаучных законов и практическое использование полученных знаний для решения конкретных научных и технических задач. Цель определяется федеральным государственным образовательным стандартом высшего образования по направлению подготовки 04.03.01 Химия (уровень бакалавриата).

Задачи дисциплины (модуля):

- ознакомить обучающихся с представлениями о связи между химическими и физическими явлениями, основными законами, управляющими химическими процессами, и зависящими от условий их протекания и свойств участвующих веществ; проблемами, которыми занимается физическая химия;

- сформировать навыки в практическом использовании законов и решении задач;

- сформировать навыки проведения лабораторных исследований физико-химических процессов.

3. Планируемые результаты обучения по дисциплине «Физическая химия»

Процесс изучения дисциплины направлен на формирование элементов следующих компетенций в соответствии с ФГОС ВО по направлению подготовки 04.03.01 Химия профиль «Неорганическая химия и химия комплексных соединений»:

ОПК-1 Способен анализировать и интерпретировать результаты химических экспериментов, наблюдений и измерений

ОПК-2 Способен проводить с соблюдением норм техники безопасности химический эксперимент, включая синтез, анализ, изучение структуры и свойств веществ и материалов, исследование процессов с их участием

ОПК-6 Способен представлять результаты своей работы в устной и письменной форме в соответствии с нормами и правилами, принятыми в профессиональном сообществе.

Результаты формирования компетенций и планируемые результаты обучения представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Планируемые результаты обучения

№ п/п	Код компетенции	Компоненты компетенции, степень их реализации	Результаты обучения
1.	ОПК-1. Способен анализировать и интерпретировать результаты химических экспериментов, наблюдений и измерений	Компоненты компетенции соотносятся с содержанием дисциплины и компетенция реализуется полностью	Знать: - начала термодинамики и основные уравнения химической термодинамики; - методы термодинамического описания химических и фазовых равновесий в многокомпонентных системах;

		<p>-термодинамику растворов электролитов и электрохимических систем;</p> <p>- уравнения формальной кинетики;</p> <p>- уравнения кинетики элементарных, сложных, цепных, гетерогенных и фотохимических реакций;</p> <p>-основные теории гомогенного, гетерогенного и ферментативного катализа</p> <p>-способы управления скоростями и направлениями химических процессов.</p> <p>Уметь:</p> <p>- прогнозировать влияние различных факторов на равновесие в химических реакциях;</p> <p>-определять направленность процесса в заданных начальных условиях;</p> <p>- устанавливать границы областей устойчивости фаз в однокомпонентных и двойных системах;</p> <p>-определять составы сосуществующих фаз в бинарных гетерогенных системах;</p> <p>-составлять кинетические уравнения в дифференциальной и интегральной формах для простых реакций;</p> <p>- прогнозировать влияние температуры на скорость процесса;</p> <p>-применять современное оборудование и приборы при решении практических задач.</p> <p>Владеть:</p> <p>-навыками вычисления тепловых эффектов химических реакций в условиях постоянства давления или объема;</p> <p>- навыками вычисления констант равновесия химических реакций при заданной температуре;</p> <p>-навыками вычисления парциальных давлений и составов равновесных фаз в двухкомпонентных системах;</p> <p>Индикаторы сформированности компетенций в реализуемой части:</p> <p>ОПК-1.1. Систематизирует и анализирует результаты химических экспериментов, наблюдений, измерений, а также результаты расчетов свойств веществ и материалов в части, связанной с экспериментальными физико-химическими исследованиями.</p> <p>ОПК-1.2. Предлагает интерпретацию результатов собственных экспериментов и</p>
--	--	---

			<p>расчетно-теоретических работ с использованием теоретических основ традиционных и новых разделов химии в части физико-химических исследований.</p> <p>ОПК-1.3. Формулирует заключения и выводы по результатам анализа литературных данных, собственных экспериментальных и расчетно-теоретических физико-химических работ химической направленности <i>в части..</i></p>
2.	<p>ОПК-2. Способен проводить с соблюдением норм техники безопасности химический эксперимент, включая синтез, анализ, изучение структуры и свойств веществ и материалов, исследование процессов с их участием</p>	<p>Компоненты компетенции соотносятся с содержанием дисциплины и компетенция реализуется полностью</p>	<p>Знать:</p> <ul style="list-style-type: none"> - основные методы физико-химических исследований <p>Уметь:</p> <ul style="list-style-type: none"> - проводить выбор оптимального метода исследований <p>Владеть:</p> <ul style="list-style-type: none"> - проведением методики эксперимента с соблюдением техники безопасности; - изучением фазовых диаграмм с применением термических методов; - способами изучения скоростей реакций в различных условиях. <p>Индикаторы сформированности компетенций в реализуемой части:</p> <p>ОПК-2.1. Работает с химическими веществами с соблюдением норм техники безопасности при проведении экспериментов</p> <p>ОПК-2.2. Проводит синтез веществ и материалов разной природы с использованием имеющихся методик физико-химического анализа.</p> <p>ОПК-2.3. Проводит стандартные операции для определения химического и фазового состава веществ и материалов на основе существующих методов физ.химии.</p> <p>ОПК-2.4. Проводит исследования свойств веществ и материалов (термических свойств, определение удельной поверхности и пористости, размеров частиц и т.д.) с использованием серийного научного оборудования.</p>
3.	<p>ОПК-6. Способен представлять результаты своей работы в устной и письменной форме в соответствии с нормами и правилами, принятыми в профессиональном сообществе</p>	<p>Компоненты компетенции соотносятся с содержанием дисциплины и компетенция реализуется полностью</p>	<p>Знать:</p> <ul style="list-style-type: none"> - экспериментальные методы, используемые для решения задач физической химии <p>Уметь:</p> <ul style="list-style-type: none"> - обрабатывать и интерпретировать полученные экспериментальные данные. <p>Владеть:</p> <ul style="list-style-type: none"> - методами представления полученных результатов. <p>Индикаторы сформированности компетенций в реализуемой части:</p> <p>ОПК-6.1. Представляет результаты работы</p>

		<p>в виде отчета по стандартной форме на русском языке.</p> <p>ОПК-6.2. Представляет информацию химического содержания с учетом требований библиографической культуры с приложением к отчету.</p> <p>ОПК-6.3. Представляет результаты работы в виде тезисов доклада на русском и английском языке в соответствии с нормами и правилами, принятыми в химическом сообществе, и требованиями оргкомитета соответствующей конференции, съезда и т.д. .</p> <p>ОПК-6.4. Готовит презентацию по теме работы и представляет ее на русском и английском языка.</p>
--	--	---

Таблица 2 – Перечень лабораторных работ

№ п\п	Наименование лабораторных работ	Кол-во часов	№ темы по Таблице 4 РП
1	2	3	4
6 семестр			
1.	Изучение равновесий в системе жидкость-жидкость с ограниченной растворимостью	6	3
2.	Изучение диаграммы плавкости системы $KNO_3 - CsNO_3$ (эвтектического типа) на лабораторной установке для термографических исследований	6	3
3.	Изучение диаграммы плавкости системы $KNO_3 - CsNO_3$ с использованием прибора STA 409 PC для синхронного термического анализа.	6	3
4.	Изучение растворимости в системе $KNO_3 - KCl - H_2O$ (система эвтонического типа)	6	3
5.	Напряжение электролитической ячейки.	6	4
6.	Изучение катодного процесса восстановления меди из сернокислотного электролита.	6	4
7	Выход потока и удельный расход электроэнергии при электроосаждении металлов.	6	
Всего в 6 семестре:		42	
7 семестр			
1.	Определение частного порядка по иодид-иону в реакции окисления $Fe^{+3} + J^- \rightarrow Fe^{+2} + \frac{1}{2} J_2$.	6	6
2.	Определение частного порядка по Fe^{+3} и общего порядка реакции $Fe^{+3} + J^- \rightarrow Fe^{+2} + \frac{1}{2} J_2$	6	6
3.	Изучение каталитического разложения пероксида водорода на интерметаллиде CoFe.	6	7
Всего в 7 семестре:		18	
Всего:		60	

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Составитель – Скиба Галина Степановна, кандидат технических наук, доцент кафедры химии и строительного материаловедения.

ОБЩИЕ ОРГАНИЗАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Основная цель: изучение теоретических основ фазовых равновесий, овладение методами изучения равновесий жидкость - жидкость, кристаллы -жидкий раствор в двух- и трехкомпонентных системах.

Задачи курса:

Должен знать:

- основные теоретические закономерности физико-химических процессов

Должен владеть:

- постановкой и проведением физико-химического эксперимента
- обработкой экспериментальных данных
- использования теоретических и практических знаний по физической химии для решения вопросов, связанных с практической деятельностью в области различных технологий

Основные понятия

Физико-химические системы подразделяются на гомогенные и гетерогенные.

Гомогенной называется **система**, внутри которой нет поверхностей раздела, отделяющих различающиеся либо по физическому строению, либо по химическим свойствам, части системы. Примерами таких систем могут служить: смесь газов, ненасыщенный раствор соли в воде, кристаллы чистого вещества.

Гетерогенной называется **система**, состоящая из различных по своим физическим или химическим свойствам частей, отделенных друг от друга поверхностями раздела. Примерами гетерогенных систем могут служить: смесь кристаллических веществ, смесь нескольких жидкостей, ограниченно растворимых друг в друге, насыщенный раствор соли в воде с избытком твердой соли. Любая гетерогенная система состоит из нескольких фаз.

Фазой называется гомогенная часть системы, ограниченная поверхностью раздела и характеризующаяся одинаковыми химическими и физическими свойствами во всех своих точках. По числу фаз (Ф) различают системы однофазные, двухфазные, трехфазные и т. д.

Каждая система состоит из одного или нескольких веществ. Индивидуальные химические вещества, которые могут быть выделены из системы простыми препаративными методами (кристаллизация, осаждение, испарение и др.) и существовать вне ее самостоятельно, называются **составляющими веществами системы**. Например, в водном растворе хлорида натрия составляющими веществами являются NaCl и H₂O, а ионы Na⁺ и Cl⁻ ими не являются.

Составляющие вещества, с помощью наименьшего числа которых можно однозначно выразить состав каждой фазы при любых условиях существования системы, называются **компонентами**.

Если в системе между составляющими веществами нет химического взаимодействия, то число компонентов равно числу составляющих веществ. При наличии химического взаимодействия число компонентов находится как разность между числом составляющих веществ и числом уравнений, связывающих равновесные концентрации этих веществ. В зависимости от способа образования равновесной системы и условий ее существования при одном и том же числе составляющих веществ число компонентов может быть разным.

Например, равновесная газообразная система, содержащая азот, водород и аммиак, может быть получена двумя путями:



В первом случае, если азот и водород взяты в исходной системе в произвольном соотношении, равновесные концентрации или пропорциональные им относительные парциальные давления всех трех составляющих веществ связаны между собой только одним уравнением:

$$K^\circ = \frac{\tilde{P}_{\text{NH}_3}^2}{\tilde{P}_{\text{N}_2} \tilde{P}_{\text{H}_2}^3} \quad (3)$$

где $\tilde{p}_i = P_i/P^\circ$; P_i - парциальное давление i -ого компонента; P° - стандартное давление, равное $1,01325 \cdot 10^5$ Па.

В этом случае число компонентов в системе равно двум.

Во втором случае равновесные концентрации или относительные парциальные давления трех составляющих веществ связаны между собой двумя уравнениями:

$$K^\circ = \frac{\tilde{P}_{\text{N}_2} \tilde{P}_{\text{H}_2}^3}{\tilde{P}_{\text{NH}_3}^2} \quad (4), \quad \tilde{p}_{\text{N}_2} = \frac{1}{3} \tilde{p}_{\text{H}_2} \quad (5)$$

В этом случае число компонентов в системе равно единице.

При подсчете числа компонентов в системе учитываются уравнения, связывающие равновесные концентрации или пропорциональные им относительные парциальные давления, но не количество молей составляющих веществ. Это особенно следует иметь в виду в случае гетерогенных систем.

По числу компонентов (K) различают системы однокомпонентные, двухкомпонентные, трехкомпонентные и т. д.

Любая система обладает определенными свойствами. Термодинамические свойства, наименьшее число которых необходимо для описания состояния данной системы,

называются **параметрами состояния**. В качестве параметров состояния выбираются такие термодинамические свойства, которые легко могут быть измерены на опыте. К таким свойствам относятся температура, давление, объем, концентрация. Концентрация обычно выражается в массовых или молярных процентах или долях.

Число независимых термодинамических параметров состояния фаз равновесной системы, произвольное изменение которых в определенных пределах не вызывает исчезновения одних и образования других фаз, называется числом **термодинамических степеней свободы, или вариантностью системы**.

По числу степеней свободы (C) системы разделяются на инвариантные или неинвариантные ($C = 0$), моновариантные ($C=1$), дивариантные или бивариантные ($C = 2$) и т. д. В равновесной системе связь между числами фаз, компонентов и термодинамических степеней свободы выражается законом равновесия фаз - правилом фаз Гиббса:

$$C = K - \Phi + 2 \quad (8)$$

Цифра 2 в (8) свидетельствует о влиянии на систему двух внешних параметров - давления и температуры. В частных случаях, когда из внешних факторов на систему оказывает влияние только давление ($T=\text{const}$) или температура ($p = \text{const}$), число степеней свободы уменьшается на единицу и правило фаз принимает вид:

$$C_{\text{усл}} = K - \Phi + 1 \quad (9)$$

Вариантность системы в этом случае называется условной ($C_{\text{усл}}$), а система - условно инвариантной, условно моновариантной и т. д.

При постоянстве давления и температуры

$$C_{\text{усл}} = K - \Phi \quad (10)$$

Если составы двух равновесных фаз, выраженные в массовых или молярных процентах или долях, в рассматриваемой системе одинаковы, например, состав жидкой фазы одинаков с составом пара, то при подсчете числа степеней свободы вместо уравнения (8) следует пользоваться уравнением

$$C_{\text{усл}} = K - \Phi + 2 - 1 = K - \Phi + 1 \quad (11)$$

а вместо уравнения (9) уравнением

$$C_{\text{усл}} = K - \Phi + 1 - 1 = K - \Phi \quad (12)$$

В некоторых случаях состояние системы определяется и такими внешними факторами как электрический потенциал, магнитное поле, поле тяготения и др., которые также следует учитывать при подсчете числа степеней свободы в равновесной системе. В общем случае, когда на систему действуют n различных внешних факторов,

$$C = K - \Phi + n \quad (13)$$

Методы изображения систем

Для графического изображения фазовых равновесий в системе пользуются диаграммами состояния, построенными в координатах свойство - состав. В качестве изучаемых свойств могут быть выбраны тепловые, объемные, электрические, магнитные, оптические и другие свойства. С помощью диаграмм состояния можно установить протекающие в системе качественные изменения, характер взаимодействия между

компонентами, области существования и составы равновесных фаз и т. д. В основе анализа диаграмм состояния лежат два положения, сформулированные Н.С.Курнаковым: принцип непрерывности и принцип соответствия. Согласно первому принципу, при непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы, свойства отдельных фаз изменяются также непрерывно, свойства же всей системы изменяются непрерывно лишь до тех пор, пока не меняется число или природа ее фаз. При исчезновении старых или появлении новых фаз свойства системы изменяются скачкообразно. Согласно принципу соответствия, на диаграмме состояния при равновесии каждому комплексу фаз и каждой фазе в отдельности соответствует свой геометрический образ: плоскость, линия, точка. Я.Г. Горощенко сформулировал принцип совместимости: не бывает компонентов несовместимых в одной физико-химической системе.

Наиболее часто решается задача построения диаграмм состояния двойных, тройных и более сложных систем, изображающих зависимость между свойством (температурой) и составом.

Вид диаграммы состояния зависит от числа компонентов в системе, состояния равновесных фаз, типа взаимодействия.

Однокомпонентные системы.

Состояние однокомпонентной системы вполне определяется двумя независимыми параметрами, например, давлением и температурой, а объем системы $V=f(P,T)$. Если по трем координатным осям отложить, соответственно, давление, температуру и объем системы, то полученная пространственная диаграмма, выражающая зависимость состояния системы и фазовых равновесий в ней от внешних условий, называется диаграммой состояния или фазовой диаграммой. Построение таких диаграмм связано с трудностями, и они мало удобны для практического использования. Поэтому чаще используют плоские фазовые диаграммы, являющиеся проекциями пространственной диаграммы на плоскость $P-T$, $V-T$, $T-V$. На плоской диаграмме состояния каждой фазе отвечает своя область, представляющая собой совокупность так называемых фигуративных точек, изображающих состояния равновесной системы. Равновесия двух фаз на диаграмме изображаются линиями пересечения областей, а равновесия трех фаз - точкой пересечения этих линий, называемой тройной точкой. По диаграмме состояния можно установить число фаз, их химическую природу и границы существования фаз.

Состояние воды изучено в широком интервале температур и давлений. При высоких давлениях установлено семь кристаллических модификаций льда. На рис. 1 приведена плоская диаграмма состояния

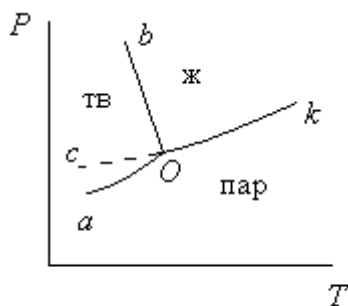


Рис. 1 Диаграмма состояния воды при низких давлениях.

воды при невысоких давлениях ($P < 2,03 \cdot 10^7$ Па). Наклон линии плавления ob отличается от большинства других систем, что объясняется уменьшением объема при плавлении льда. На рисунке линия cO соответствует равновесию между переохлажденной водой и паром, которое является неустойчивым, метастабильным. Перегреть кристаллическое вещество не удастся, так как происходит разрушение решетки, поэтому линия возгонки aO заканчивается в тройной точке O . При отсутствии воздуха тройной точке воды соответствует $T = 273,16$ К и $P = 610,48$ Па. Температура, равная 273,16 К, принята в качестве единственной реперной точки (точки отсчета) для абсолютной термодинамической температурной шкалы Кельвина. При атмосферном давлении ($P = 1,0133 \cdot 10^5$ Па) температура льда лежит на 0,01 К ниже тройной точки ($T = 273,15$ К $= 0^\circ\text{C}$). Линия aO - линия возгонки, kO - линия испарения.

Двухкомпонентные системы.

Состав двойных систем можно изобразить в виде отрезка прямой, длина которого принимается за единицу - при выражении состава в атомных, мольных, массовых долях или за 100 - при выражении состава в атомных, мольных или массовых процентах.

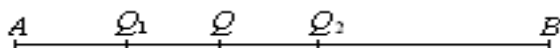


Рис.2. Ось состава двойной системы.

На рис.2 изображена ось состава в виде отрезка прямой AB , на котором точка A соответствует чистому компоненту A (1 доля или 100%), а точка B - чистому компоненту B . По мере удаления от точки вправо в смеси уменьшается содержание компонента A и увеличивается содержание компонента B . Например, состав смеси, изображенный фигуративной точкой Q , отвечает AQ процентам (долям) компонента B и QB - процентам (долям) компонента A . Для оси состава двойной системы при выражении этого состава в процентах (долях) можно применять правило «рычага», показывающее зависимость между соотношением масс смесей различного состава и отношением отрезков на оси состава. Допустим, что взято q_1 массовых единиц смеси состава, изображенного фигуративной точкой Q_1 , и q_2 массовых единиц - смеси Q_2 . При смешении их получим новую смесь Q , масса которой равна $q = q_1 + q_2$. В соответствии с правилом рычага $q_1/q_2 = QQ_2/Q_1Q$.

При помощи правила рычага возможно решение ряда задач, связанных с расчетом составов смесей веществ.

Пример 1: смешано 3 г смеси, содержащей 0,8 мас. долей компонента А и 5 г смеси, содержащей 0,2 мас. доли компонента А. Каков состав полученной смеси? По правилу рычага $5/3 = Q_1Q/Q_2Q_2 = (0,8-x)/(x-0,2)$. Отсюда $x=0,425$. Таким образом полученная смесь содержит 0,425 мас. долей компонента А.

Пример 2: предположим, что необходимо получить 9 г смеси, содержащей 0,5 мас. доли А, из смеси, содержащей 0,7 мас. доли А и 0,4 мас. доли А. Сколько по массе нужно взять этих смесей? По правилу рычага

$$q_1/q_2 = Q_2Q/Q_1Q = (x_2-x)/(x-x_1); q_1/(9-q_1) = (0,7-0,5)/(0,5-0,4) = 0,2/0,1.$$

Отсюда $q_1 = 6$ г, $q_2 = 3$ г.

Для двухкомпонентной системы, на которую из внешних условий оказывают влияние давление и температура, правило Гиббса выражается уравнением

$$C = 4 - \Phi \quad (14)$$

Следовательно, в двухкомпонентных системах число фаз, находящихся в равновесии не может быть больше 4 ($C=0$, если $\Phi=4$), а максимальное число независимых параметров состояния системы, то есть термодинамических степеней свободы, равно трем - давление, температура и концентрация одного из компонентов, выраженная в массовых или молярных долях или процентах ($C=3$, если $\Phi=1$).

Для выяснения характера взаимодействия между компонентами и выявления областей существования и состава равновесных фаз требуется построение трехмерной диаграммы, поскольку состояние двухкомпонентной системы определяется тремя параметрами (температура, давление, концентрация одного из компонентов). Однако чаще используют плоские диаграммы, получаемые при постоянстве одного из трех параметров. Несколько диаграмм состав-свойство для двухкомпонентных систем будут приведены ниже в указаниях для проведения лабораторных работ.

Трехкомпонентные системы

Для трехкомпонентной системы, на равновесие которой из внешних факторов оказывают влияние только давление и температура, правило фаз Гиббса выражается уравнением

$$C = 5 - \Phi \quad (15)$$

Отсюда следует, что в трехкомпонентной системе число фаз, находящихся в равновесии, не может быть более пяти ($C = 0$, если $\Phi = 5$), а максимальное число термодинамических степеней свободы, т.е. независимых параметров состояния системы, равно четырем - давление, температура, концентрации X_1 и X_2 двух компонентов, выраженные в массовых или молярных долях или процентах ($C = 4$, если $\Phi = 1$). При выбранных параметрах состояния системы (P, T, X_1, X_2) полная диаграмма состояния должна быть четырехмерной. В связи с этим состояние трехкомпонентной системы и равновесие фаз в ней рассматривают при постоянном давлении и строят трехмерную пространственную диаграмму состояния в виде прямой трехгранной призмы, основанием которой служит равносторонний треугольник состава, а по высоте откладывается температура. При $P = const$

$$C_{\text{усл}}=4-\Phi \quad (16)$$

Изучение равновесий в трехкомпонентной системе еще более упрощается при постоянных давлении и температуре. В этом случае, можно использовать плоскую диаграмму состояния, являющуюся сечением трехгранной призмы, параллельным основанию (диаграмма состава). При $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$

$$C_{\text{усл}}=3-\Phi \quad (17)$$

Для графического изображения состава трехкомпонентных систем при постоянных P и T применяются треугольные и прямоугольные диаграммы. Треугольные диаграммы строят по методу Гиббса или по методу Розебома. В каждом из этих методов используется равносторонний треугольник (рис.3), вершины которого соответствуют чистым компонентам A , B и C .

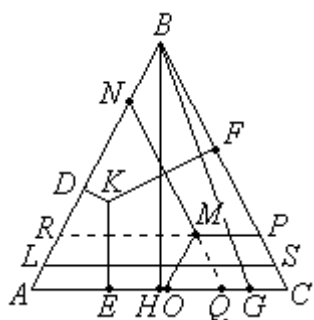


Рис. 3. Изображение состава трехкомпонентной системы.

Фигуративная точка, лежащая на любой из сторон треугольника, изображает состав соответствующей двухкомпонентной системы, а фигуративная точка, находящаяся внутри этого треугольника, состав трехкомпонентной системы. При анализе треугольных диаграмм используют свойства равностороннего треугольника: 1) сумма длин перпендикуляров, опущенных из любой точки, лежащей внутри равностороннего треугольника, на его стороны, есть величина постоянная, равная высоте этого треугольника ($KD + KE + KF = BH$); 2) сумма отрезков прямых, проведенных параллельно сторонам равностороннего треугольника через любую точку, лежащую внутри этого треугольника, есть величина постоянная, равная стороне треугольника ($MN + MO + MP = AB = BC = AC$). Из этих свойств следует: а) точки, лежащие на прямой (LS), параллельной одной из сторон равностороннего треугольника (AC), противоположной данной вершине (B), изображают составы системы с постоянным содержанием того компонента, которому соответствует эта вершина (B); б) точки, лежащие на прямой (BG), проходящей через вершину треугольника (B), изображают составы системы с постоянным соотношением концентраций двух других компонентов (A и C).

Метод Гиббса основан на использовании первого свойства равностороннего треугольника. Для удобства изображения состава трехкомпонентной системы по методу Гиббса каждую высоту треугольника делят на 100 (или 10) равных частей и через точки деления проводят прямые, параллельные сторонам треугольника. Длина каждой полученной части будет соответствовать 1% (или 10%). Чтобы по методу Гиббса указать состав трехкомпонентной системы, изображенной на диаграмме фигуративной точкой K

(рис. 3), из точки K опускают перпендикуляры на стороны треугольника. Длина каждого перпендикуляра будет отвечать содержанию одного из компонентов: процентное содержание компонента A характеризуется отрезком KF , компонента B - отрезком KE и компонента C - отрезком KD .

Метод Розебома основан на использовании второго свойства равностороннего треугольника. Для удобства изображения состава трехкомпонентной системы по методу Розебома каждую сторону треугольника делят на 100 (или 10) равных частей и через точки деления проводят прямые, параллельные сторонам треугольника. Длина каждой части соответствует 1% (или 10%). Чтобы по методу Розебома указать состав трехкомпонентной системы, изображенной на диаграмме фигуративной точкой M (рис. 3), из точки M проводят прямые, параллельные сторонам треугольника. Содержание компонента A характеризуется отрезком MP , компонента B - отрезком MO и компонента C - отрезком MN .

Рекомендации к выполнению лабораторных работ

Работа № 1.

Тема: изучение равновесий жидкость – жидкость в двухкомпонентных системах с ограниченной растворимостью на примере системы вода-фенол.

Растворы жидкостей в жидкостях очень разнообразны по своей природе и свойствам. Растворимость жидкостей в жидкостях зависит от природы растворителя и растворенного вещества, температуры, присутствия в растворе посторонних веществ. Существуют растворы с неограниченной взаимной растворимостью, ограниченной взаимной растворимостью и с практически полной взаимной нерастворимостью жидкостей.

Рассмотрим системы с ограниченной взаимной растворимостью жидкостей. Ограниченная взаимная растворимость двух жидкостей наблюдается в системах со значительным отклонением от идеальности. Растворимость таких жидкостей зависит от температуры. В одних системах взаимная растворимость жидкостей с ростом температуры увеличивается (системы с верхней критической температурой растворения), в других уменьшается (системы с нижней критической температурой растворения).

Под критической температурой растворения понимают ту температуру, при которой составы двух равновесных жидких фаз одинаковы.

Для изображения зависимости взаимной растворимости жидкостей от температуры при постоянном давлении строят диаграммы состояния в координатах температура-состав (диаграммы растворимости). Такая диаграмма состояния для системы с верхней критической температурой растворения приведена на рис. 4. На этой диаграмме кривая akb , называемая кривой расслоения, делит диаграмму на две области: гомогенную, лежащую над кривой расслоения, и гетерогенную, находящуюся под кривой расслоения. Фигуративные точки внутри гомогенной области, например, точка d , изображают состояние однофазной условно дивариантной системы ($C_{\text{усл}} = 2 - 1 + 1 = 2$). Фигуративные точки, лежащие внутри гетерогенной области, например, точка O , изображают состояние двухфазной условно моновариантной системы ($C_{\text{усл}} = 2 - 2 + 1 = 1$).

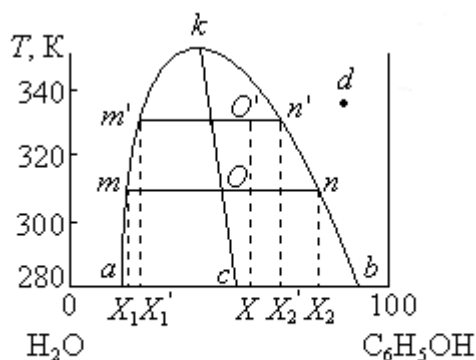


Рис. 4 Диаграмма растворимости системы вода-фенол с верхней критической температурой растворения при $P = const$.

Составы равновесных жидких фаз находятся по правилу соединительной прямой, согласно которому фигуративные точки, изображающие состав всей системы в целом и составы отдельных равновесных фаз, лежат на одной прямой, называемой нодой (или коннодой), которая для двухкомпонентных систем параллельна оси состава. Так система состава X , изображенная на диаграмме точкой O (рис. 3), при температуре 310 К распадается на две равновесные жидкие фазы m и n состава X_1 и X_2 . Характерной особенностью расслаивающихся систем является то, что с изменением состава всей системы при данной температуре составы отдельных равновесных фаз остаются неизменными, а изменяется только их количественное соотношение. С изменением температуры составы равновесных жидких фаз изменяются. Так, при повышении температуры от 310 до 330 К (рис. 4) состав слоя m изменяется от X_1 до X_1' , а слоя n - от X_2 до X_2' . При критической температуре растворения оба жидких раствора по составу тождественны, и система, изображенная на диаграмме точкой k , при $P = const$ является условно инвариантной ($C_{усл} = 2 - 2 = 0$).

Положение критической точки k на диаграмме определяется по правилу Алексева: середины нод, расположенных между точками, изображающими составы равновесных жидких фаз при разных температурах, лежат на одной прямой, идущей от критической точки (прямая kc на рис. 4). Для большинства систем линия kc не перпендикулярна оси состава.

Порядок работы

1. Для изучения растворимости двух жидкостей в системе вода-фенол выданные исходные составы, находящиеся в закрытых колбах, поочередно нагревают путем помещения их в стакан с нагретой водой.
2. В процессе нагрева при покачивании колбы (для перемешивания состава) отмечают температуру, при которой мутная смесь становится прозрачной, то есть система становится гомогенной.
3. После этого медленно охлаждают смесь в колбе и отмечают температуру, при которой смесь в колбе снова становится мутной.
4. Расхождение в температурах исчезновения и появления мути не должно превышать 1°C . Средняя величина этих температур берется как температура, при которой две исходные жидкости растворяются друг в друге в той пропорции, в которой они содержатся в колбе.
5. Полученные результаты опыта заносятся в таблицу.

№ пробирки	Состав смеси, %мас.		Температура, $^{\circ}\text{C}$		
	C_6H_5OH	H_2O	Исчезновения мути	Появления мути	средняя
1					
2					

3					
---	--	--	--	--	--

6. По полученным данным надо построить диаграмму растворимости и определить состав в указанной преподавателем колбе.

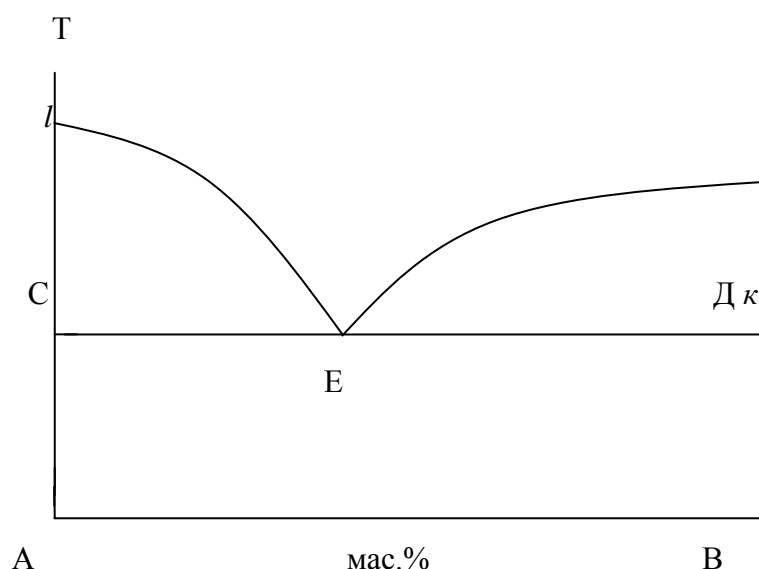
Работа № 2.

Тема: изучение диаграммы плавкости системы KNO_3 – CsNO_3 (эвтектического типа) на лабораторной установке для термографических исследований.

Диаграммы, изображающие связь между температурами плавления (или превращений) и составом при постоянном давлении – диаграммы плавкости, строят чаще всего по данным термографических исследований. Цель термографических исследований – построение кривых нагревания – охлаждения от времени, корректное получение которых возможно лишь при *обязательном соблюдении линейного нагрева и безградиентной зоны в нагревательном устройстве*, где помещается исследуемое вещество. Исследования проводятся в следующей последовательности. Сначала выполняется градуировка нагревательного устройства (печи) для определения напряжения, которое обеспечивает линейный нагрев. Для этого производятся замеры температуры в печи через каждые 5 секунд, при различном напряжении 80,100 и 120 вольт, подаваемом на печь. Замеры начинают со 150°C и до температуры, превышающей температуру плавления индивидуальных солей, входящих в изучаемую систему. Определение температуры проводится с помощью хромель-алюмелевой термопары, спай (королек) которой помещен в тигель с оксидом алюминия. Термопара соединяется с прибором Термодатом - программным регулятором температуры, снабженным силовым блоком СБ15М1. На экране Термодата отображается измеряемая температура. Измерение температуры проводится и записывается каждые 5 секунд. Полученные данные наносятся на графики, по которым проверяется линейность нагрева с образцом Al_2O_3 в интервале температур плавления индивидуальных солей. Далее определяются для различных составов изучаемой системы зависимости температуры от времени при нагреве и охлаждении. Наличие перегибов или площадок на кривых нагревания - охлаждения позволяет определить температуры плавления индивидуальных солей, температуру эвтектики (начало плавления-кристаллизации) и температуру ликвидуса (исчезновение-появление кристаллов). По полученным данным строится диаграмма плавкости – на оси абсцисс откладывается состав исходных смесей, по ординате – найденные температуры превращений.

Рассмотрим систему с полной растворимостью в жидком состоянии и полной нерастворимостью в твердом без химического взаимодействия. Диаграмма состоит из двух ветвей lE и κE , которые начинаются в точках, отвечающих температурам плавления чистых компонентов и идут, опускаясь от этих точек. Очевидно, что эти ветви пересекутся в некоторой точке E , которая будет изображать состояние расплава, находящегося в равновесии одновременно с твердыми A и B . Такой расплав, находящийся в равновесии с двумя твердыми фазами, называется двунасыщенным. При продолжающемся отнятии теплоты (охлаждении) от системы, состояние которой определяется точкой E ,

температура и состав жидкости остаются постоянными. Этот расплав называется эвтектическим или просто эвтектикой. Температура кристаллизации эвтектики называется эвтектической температурой, а сама точка E – эвтектической точкой. Линия IE_k , изображающая температуры начала кристаллизации, называется линией ликвидуса (или просто ликвидусом). Она состоит из двух отрезков kE – ветвь компонента B (кристаллизация начинается выделением B) и IE – ветвь компонента A (кристаллизация начинается выделением A). Прямая CD , изображающая температуры конца кристаллизации, называется линией солидуса (или солидусом). Область диаграммы, лежащая выше кривой ликвидуса, отвечает жидкому состоянию системы и называется полем жидкости. Область, лежащая ниже линии солидуса, называется полем твердого состояния ($A+B$), она соответствует механической смеси твердых A и B . Область IES соответствует равновесным смесям жидкости и твердого A , а область kDE соответствует равновесным смесям жидкости и твердого B . Линия kE изображает составы расплавов, насыщенных компонентом B , линия IE – компонентом A . Таким образом, каждому геометрическому образу соответствует определенная фаза или совокупность фаз.



Порядок работы и указания по технике безопасности.

Термопара помещается внутрь тигля, заполненного оксидом алюминия, затем он устанавливается в печь, печь закрывается, и на нагреватель печи подается напряжение 80 v.

С интервалом в 5 секунд записываются значения температуры, которые наносятся на график, выделяется линейная часть графика. Температуры плавления исходных веществ должны находиться на линейной части графика нагрева, если этого не произошло, необходимо изменить напряжение, подаваемое на нагреватель и снова снять зависимость температуры нагрева во времени и т.д.

Готовится смесь исходных веществ с изменяющимся соотношением от 0 до 100% A в смеси. Подготовленные смеси перетираются и помещаются в тигли. Для каждого

состава определяются зависимости температуры во времени при нагреве, затем при охлаждении и определяются температуры перегибов или площадок.

Определенные таким образом температуры и исходные составы записываются в таблицу. Затем полученные данные (состав и температура) наносятся на диаграмму состав – свойство. По виду диаграммы делается вывод о типе взаимодействия в системе.

Термопара из тигля с расплавом вынимается, снижается напряжение, подаваемое на печь, термопара промывается водой, обсушивается и используется в следующем опыте. Тигли из печи вынимаются только пинцетом!

Работа №3

Тема: изучение диаграммы плавкости системы $\text{KNO}_3\text{--CsNO}_3$ с использованием прибора STA 409 PC для синхронного термического анализа (СТА).

Прибор STA 409 PC позволяет проводить ТГ/ДСК /ДТА (термо-гравиметрические/ дифференциально - сканирующая калориметрия/дифференциально-термический анализ) измерения в условиях динамической газовой атмосферы, статической газовой атмосферы и в вакууме, обеспечивая окислительную, инертную или восстановительную атмосферу в зависимости от свойств исследуемого образца и задач исследования. Температурный диапазон исследований от 25 до 1550°C. Скорость нагрева 10-30 К мин. Регулирующая и измерительные термопары Pt/PtRh. Схема измерительного блока и деталей конструкции приведены на рис.1-2.

Возможно подключение прибора к масс- и Фурье- ИК-спектрометрам для анализа выделяющихся при нагревании соединений.

Условия проведения измерений при термоаналитических исследованиях оказывают значительное влияние на получаемые результаты. При подготовке измерения должны учитываться следующие параметры: калибровка, подготовка образца, масса образца, материал сравнения, температурная программа, атмосфера. Калибровка прибора – обязательное условие для проведения количественного анализа СТА измерений. При подготовке образца необходимо учитывать, какие эффекты нужно будет интерпретировать, и какая консистенция образца будет для этого предпочтительней. Хороший тепловой контакт между образцом и сенсором теплового потока является необходимым условием получения корректных данных. Если образец представлен порошком, то его следует равномерно распределить на дне тигля. Используются тигли платиновые или корундовые.

Выбор газовой атмосферы. Измерения в статической газовой атмосфере возможны только в том случае, если из образца не выделяются агрессивные или конденсирующиеся продукты реакций. При динамических условиях весовая система защищается инертным газом – аргоном. При измерениях в вакууме защита весовой системы инертным газом невозможна, такие измерения не могут проводиться для агрессивных и конденсирующихся продуктов нагрева образцов.

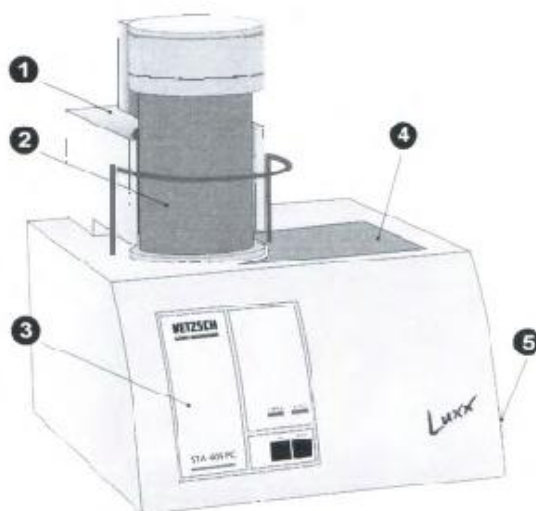
Под руководством сотрудника, провести измерения индивидуальных нитрата калия и цезия и их смесей (по массе) 2:8 и 8:2. Определить температуры плавления для

индивидуальных солей и температуры ликвидуса и солидуса (эвтектической линии) для смесей. Сравнить полученные данные с ранее полученными на лабораторной установке температурами тепловых эффектов на зависимостях температура-время.

STA 409 PC
Компоненты системы

NETZSCH

Измерительный блок



- (1) Подъемное устройство
- (2) Печь
- (3) Передняя панель
- (4) База
- (5) Кнопка "Safety"

STA 409 PC – Измерительный блок

Работа №4

Тема: Изучение диаграммы растворимости тройной водно-солевой системы $\text{KNO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C .

Необходимо изучить диаграмму растворимости указанной системы, то есть определить составы равновесных фаз и найти границы различных полей фазовых равновесий.

Метод исследования: определение зависимости содержания одного из компонентов (в данном случае – воды) в равновесных жидких фазах от солевого состава исходных смесей, расположенных в определенных сечениях с постоянным содержанием воды. Определение равновесных составов может быть проведено аналитически или графически путем построения коннод. Каждая коннода в концентрационном треугольнике должна проходить через две точки, соответствующие составам исходных смесей, лежащих в разных сечениях, но имеющих одинаковый состав равновесной жидкой фазы (одинаковое содержание воды). Сверху коннода ограничивается известной концентрацией определяемого компонента в равновесной жидкой фазе. Построение совокупности коннод позволяет определить линии насыщенных растворов и составы твердых фаз. Аналитически состав равновесных фаз может быть определен по уравнению конноды.

УСТРОЙСТВА и оборудование: термостат с перемешивающими устройствами, пробирка для изучения растворимости, куда помещаются исходные смеси определенного состава, устройства для отбора проб.

ХОД РАБОТЫ: рассчитываются составы исходных смесей, расположенных равномерно по изучаемым сечениям, взвешиваются навески с точностью 0.0001 г на аналитических весах (объем воды отбирается микропипеткой) и помещаются в пробирки (рис.1). Пробирки помещаются в термостат и в них осуществляется перемешивание до установления равновесия. Затем равновесные жидкие фазы с помощью специального устройства (рис.2) выдавливаются сжатым воздухом через ватный фильтр в предварительно взвешенные бюксы. Бюксы с жидкой фазой взвешиваются и помещаются в сушильный шкаф для отгонки воды при температуре 250°C до постоянного веса. По потерям веса определяется содержание воды в равновесных жидких фазах, вносится в таблицу 1 и строятся необходимые зависимости содержания воды в равновесных жидких фазах от солевого состава исходных смесей (рис.3) для двух сечений. Затем строятся конноды и определяются составы равновесных фаз.

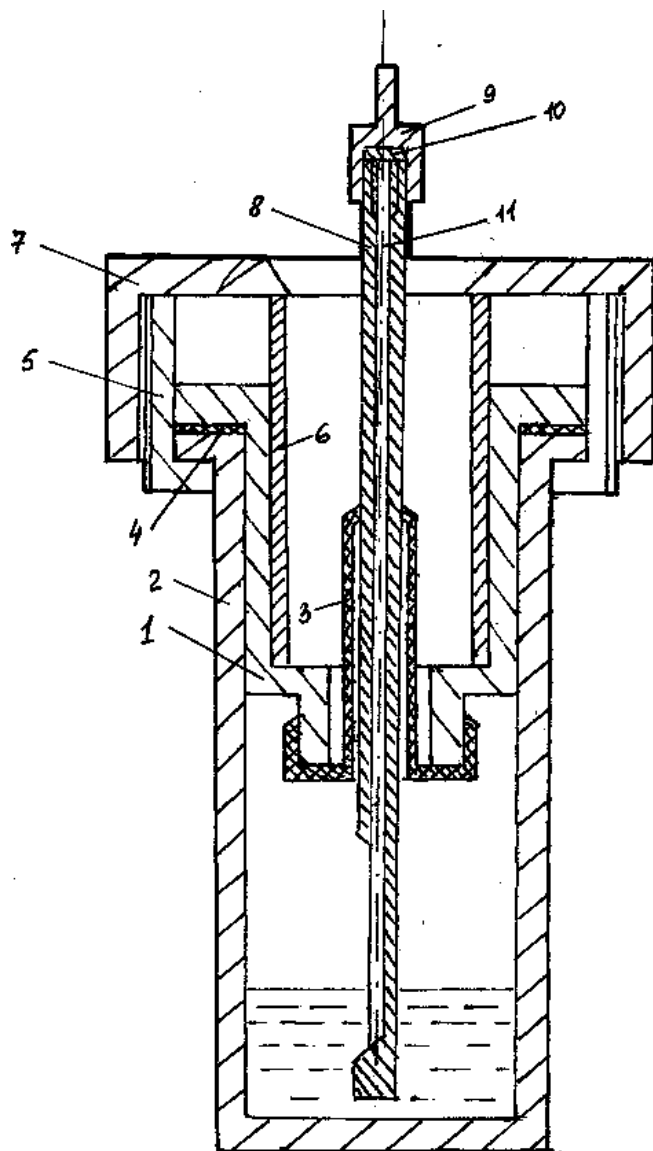


Рис. 1. Пробирка для изучения растворимости

1-вкладыш, 2-корпус, 3-резиновый сильфон, 4-прокладка, 5-штулка с внешней резьбой, 6-штулка, 7-накидная гайка, 8-мешалка, 9-винтовая пробка, 10-прокладка, 11-отверстие для отбора проб.

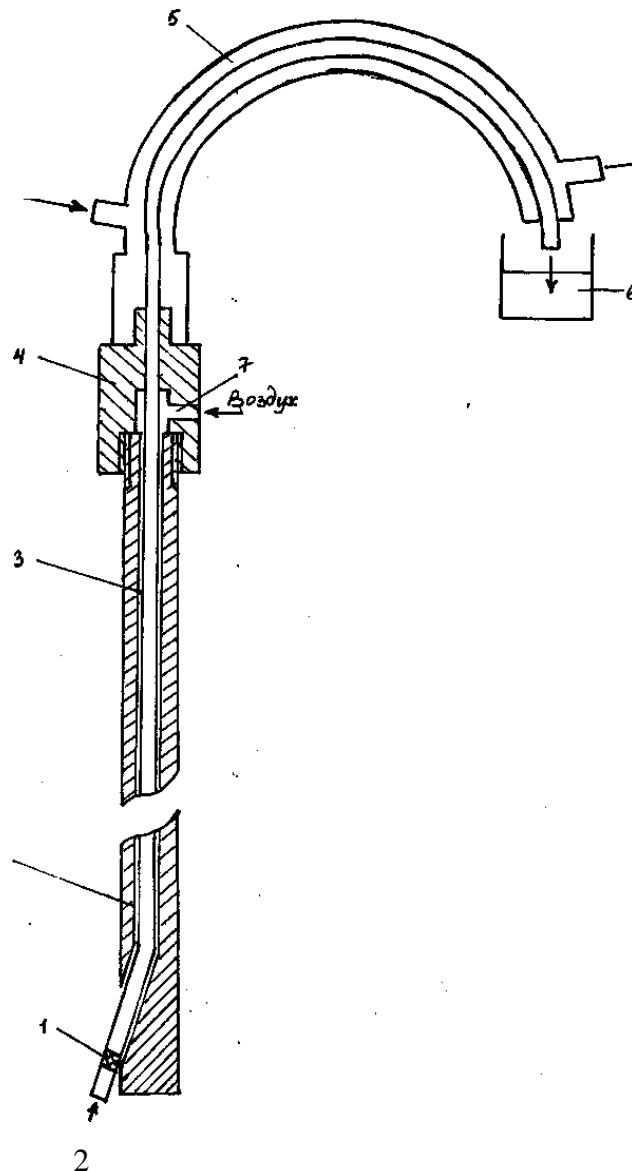


Рис.2. Устройство для отбора проб.

1- фильтр, 2-отверстие для отбора проб, 3-полиэтиленовая трубка, 4-винтовая втулка, 5-обогреватель, 6-бюкс, 7-отверстие для подачи сжатого воздуха.

Для того, чтобы построить конноду, необходимо на функциональных кривых (рис.3 - нижний) провести прямую $m-n$ с постоянным содержанием воды, равным c % мас. воды, опустив перпендикуляры на ось состава, найти солевой состав исходных смесей, перенести их на концентрационный треугольник (рис.3 - верхний), провести конноду, сверху ограничив ее содержанием воды, равным c %, а затем определить содержание солей А и В в равновесной жидкой фазе. Состав равновесной твердой фазы определяется пересечением коннод с солевым основанием. На рис.3 на треугольнике составов коннода mn находится в области кристаллизации соли А, фигуративная точка ее состава находится в левой нижней вершине треугольника. Найденные таким образом составы представляются в виде табличных данных и на треугольнике составов, на котором получаем изотерму растворимости указанной системы.

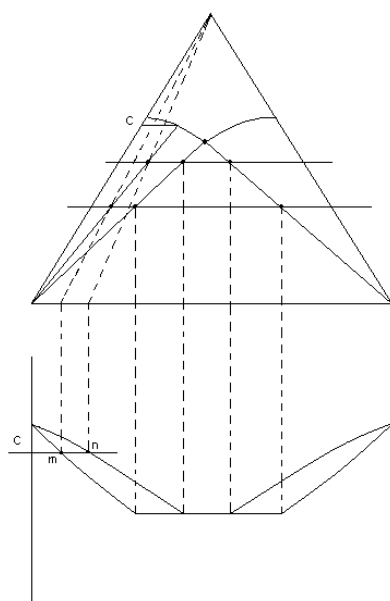


Рис.3. Функциональные кривые и изотерма растворимости тройной водно-солевой системы эвтонического типа.

Таблица 1. Зависимость содержания воды в равновесных жидких фазах от солевого состава исходных смесей.

Состав исходных смесей,% мас.			Содержание воды в жидкой фазе,% мас.
A	B	H ₂ O	
50	0	50	<i>a</i>
45	5	50	

Таблица 2. Составы равновесных фаз в системе KNO₃ – KCl – H₂O при температуре 25⁰С.

Состав жидкой фазы,% мас.			Состав твердой фазы
A	B	H ₂ O	
			A или B, или A+B
			-«-
		...	-«-

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Составитель – Елизарова Ирина Рудольфовна, кандидат технических наук, доцент кафедры химии и строительного материаловедения.

Введение

В настоящее время электрохимические методы широко применяются не только в химии и металлургии, но и в биологии, физике, электронике, медицине. Приступая к использованию этих методов, необходимо обладать определенным уровнем культуры электрохимического эксперимента и четко представлять его возможности и ограничения.

Результаты электрохимических опытов зависят от чистоты применяемых электродов и электролитов, так как различного рода примеси, накапливаясь на границе раздела электрод-электролит, существенно искажают закономерности протекающих процессов.

Электрохимические эксперименты связаны с использованием широкого спектра приборов, которые могут задавать или регистрировать постоянную или переменную разность потенциалов и соответствующий электрический ток, поэтому существуют определенные принципы конструирования электрохимических ячеек и сопряжения их с аппаратурой, предназначенной для электрохимических измерений.

Требования к отчету по лабораторной работе.

Отчет оформляют на белой бумаге формата А4, графики строятся на миллиметровой бумаге. Возможно построение графиков и обработка результатов экспериментов с использованием различных компьютерных редакторов.

Отчет состоит из следующих разделов:

1. Раздел «Цель работы», в котором на основе введения к лабораторной работе кратко излагается сущность изучаемого явления или процесса, элементы теории и формулы, используемые в лабораторной работе, и указывается цель работы.
2. Раздел «Методика» содержит краткое определение метода изучения данного явления (процессов) и принципиальную схему установки, применяемую в работе.
3. Раздел «Результаты опытов и их анализ» содержит:
 - Первичные результаты опытов в виде таблиц или графических зависимостей.
 - Обработку опытных данных, включающую расчет по формулам, построение графиков и математическую обработку данных с определением ошибки эксперимента. (В каждой работе даются конкретные указания по обработке опытных данных).
 - Анализ результатов эксперимента с привлечением рекомендованной литературы, включающий трактовку полученных данных и их соответствие теоретически ожидаемому результату.
4. Раздел «Выводы» как конечный результат анализа термодинамики и кинетики изучаемого явления (процесса), сформулированный в виде нескольких тезисов.

Требования по технике безопасности при выполнении лабораторных работ по электрохимии.

Приступать к выполнению лабораторной работы только после осмотра преподавателем (лаборантом) подготовленной к экспериментам схемы установки и после получения допуска к работе.

Запрещается включать или выключать электроприборы и рубильники мокрыми руками.

Запрещается прикасаться к открытым токоведущим частям электрохимической ячейки (катод и анод) при ее включенном состоянии.

Использовать средства защиты (перчатки, халаты) при приготовлении растворов электролитов и при обработке электродов.

С агрессивными жидкостями (кислоты, щелочи и их растворы) работать в вытяжном шкафу.

Выключать схему установки и электроприборы после проведения работы.

Утилизировать или убрать на места хранения реактивы (по указанию преподавателя).

При попадании агрессивных жидкостей на кожу и слизистые оболочки обратиться за помощью к преподавателю, смыть обильным количеством воды.

Справочные данные Стандартные потенциалы некоторых электродных реакций.

Электрод	Электродная реакция	E° , В
Zn^{2+} , Zn	$Zn^{2+} + 2e = Zn$	-0.763
Fe^{2+} , Fe	$Fe^{2+} + 2e = Fe$	-0.440
Ni^{2+} , Ni	$Ni^{2+} + 2e = Ni$	-0.250
Sn^{2+} , Sn	$Sn^{2+} + 2e = Sn$	-0.136
Pb^{2+} , Pb	$Pb^{2+} + 2e = Pb$	-0.126
H^+ , H_2 ; Pt	$H^+ + e = \frac{1}{2} H_2$	0.000
Cu^{2+} , Cu^+ ; Pt	$Cu^{2+} + e = Cu^+$	0.159
Cl^- , AgCl; Ag	$AgCl + e = Ag^+ + Cl^-$	0.222
Cu^{2+} , Cu	$Cu^{2+} + 2e = Cu$	0.337
Cu^+ , Cu	$Cu^+ + e = Cu$	0.520
SO_4^{2-} , H_2SO_4 ; Hg	$HgSO_4 + 2e = 2Hg + SO_4^{2-}$	0.615
Fe^{3+} , Fe^{2+} ; Pt	$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	0.771
Ag^+ , Ag	$Ag^+ + e = Ag$	0.7991
H^+ , O_2 ; Pt	$4H^+ + O_2 + 4e = 2H_2O$	1.229
Cl_2 , Cl^- ; Pt	$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$	1.3595
H^+ , F_2 ; Pt	$F_2 + 2H^+ + 2e = 2HF_{(ад)}$	3.053

Эквивалентная электропроводность λ растворов сульфата меди при 25⁰С.

Концентрация, г-моль/1000 г	0.0025	0.003	0.005	0.025	0.05	0.08	0.1
Эквивалентная электропроводность λ , Ом ⁻¹ ·см ²	94.0	90.0	83.1	59.0	50.6	44.0	42.0

Стандартные токи обмена (при 20⁰С, активность ионов металла $\alpha = 1$).

Металл	Соль металла	Ток обмена i_0 , А/см ²
Fe	FeSO ₄	$1 \cdot 10^{-7}$
Ni	NiSO ₄	$3 \cdot 10^{-8}$
Cu	CuSO ₄	$1 \cdot 10^{-4}$
Ag	AgNO ₃	$3.2 \cdot 10^{-5}$
Zn	ZnSO ₄	$4 \cdot 10^{-5}$

Работа № 5.

Напряжение электролитической ячейки.

При электролитическом получении покрытий и электрорафинировании металлов электролиз ведут с растворимым (меднение, никелирование и др.) или нерастворимым анодом (хромирование). Приложенное к электрохимической ячейке от внешнего источника тока (генератор постоянного тока, выпрямитель, аккумуляторная батарея) напряжение $U_{э.я.}$ расходуется на преодоление разности потенциалов между анодом и катодом и омического сопротивления электролита R , контактов и подводящих проводов r .

$$U_{э.я.} = \varphi_A - \varphi_K + I(R + r) \quad (1)$$

При использовании нерастворимого анода происходит электролитическое разложение соли с выделением на катоде и аноде продуктов электролиза, образующих гальванический элемент. При электролитическом разложении солей многих металлов на катоде имеет место реакция восстановления металла:



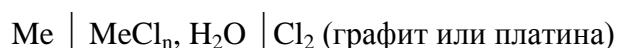
чаще совместно с реакцией:



При электролизе хлоридов металлов на аноде (графит, платина) идет реакция окисления



Выделяющиеся продукты электролиза образуют гальванический элемент



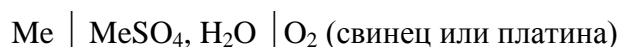
При электролизе сульфатов металлов протекает анодная реакция:



которая термодинамически более выгодна ($\varphi_{(IV)}^0 = 1.23V$), нежели реакция



с потенциалом $\varphi_{(V)} = +2.01V$. Поэтому на аноде (свинец или платина) выделяется кислород, и гальванический элемент имеет вид



Величина э.д.с. гальванического элемента представляет собой разность обратимых (равновесных) потенциалов электродов:

$$E_{ГЭ} = \varphi_A - \varphi_K \quad (7)$$

или, что то же – разность электродных потенциалов реакций на катоде (2) и на аноде (4) или (5).

Однако в процессе электролиза величина потенциала каждого из электродов отличается на величину поляризации

$$\varphi_K = \varphi_K^P + \Delta\varphi_K \quad \Delta\varphi_K < 0 \quad (8)$$

$$\varphi_A = \varphi_A^P + \Delta\varphi_A \quad \Delta\varphi_A > 0 \quad (9)$$

Величина $U_{Эя}$ с учетом (2) и (3 а, б) выражается следующим образом:

$$U_{Эя} = E_{ГЭ} + (\Delta\varphi_A - \Delta\varphi_K) + I(R + r) \quad (10)$$

Поэтому проведение электролиза с нерастворимым анодом требует напряжения, идущего на преодоление э.д.с. гальванического элемента, поляризации электродов и омического сопротивления электролита, проводов и контактов.

Доля каждой ступени процесса электролиза, оказывающей сопротивление протеканию тока, составляет баланс напряжения электролитической ячейки и может быть рассчитана по уравнениям:

$$K_{ГЭ} = E_{ГЭ} / U_{Эя} \quad (11)$$

$$K_K = \Delta\varphi_K / U_{Эя} \quad (12)$$

$$K_A = \Delta\varphi_A / U_{Эя} \quad (13)$$

$$K_{(R+r)} = I(R + r) / U_{Эя} \quad (14)$$

При электролизе с растворимым анодом требуемое напряжение, а следовательно затраты электроэнергии на проведение процесса, меньше

$$U_{Эя} = \Delta\varphi_A - \Delta\varphi_K + I(R + r) \quad (15)$$

Из формул (11) – (15) также следует, что в гальванической ванне при данном приложенном напряжении сила (плотность) тока на отдельных участках катода (изделия) неодинакова, если неодинаково сопротивление столба электролита между анодом и отдельными катодными участками при сложной форме катода. Возникающее неодинаковое микрорассеивание тока на поверхности катода приводит к неравномерности гальванического покрытия.

Таким образом, измеряемая сила тока является усредненной величиной, характеризующей скорости процесса в электролитической ячейке.

Для расчета баланса напряжений электролиз обычно проводят в гальваностатическом режиме, фиксируя значения потенциалов катода, анода и напряжений электролитической ячейки. Омическое падение напряжения рассчитывают по разности из формулы (10).

Цель данной работы – изучение баланса напряжений электролитической ячейки при электролизе.

Методика работы.

Используя установку (рис. 1), пропускают ток определенной силы и измеряют катодным вольтметром потенциалы катода и анода относительно хлорсеребряного электрода сравнения, а также напряжение между катодом и анодом в ячейке с одним из электролитов: CuSO_4 , CuCl_2 , ZnSO_4 , ZnCl_2 , NiSO_4 , NiCl_2 (по указанию преподавателя). В первой части работы применяют нерастворимый анод (свинец, графит, тантал), во второй – растворимый, соответствующий электролиту. В качестве материала катода используют нелегированную сталь или медь.

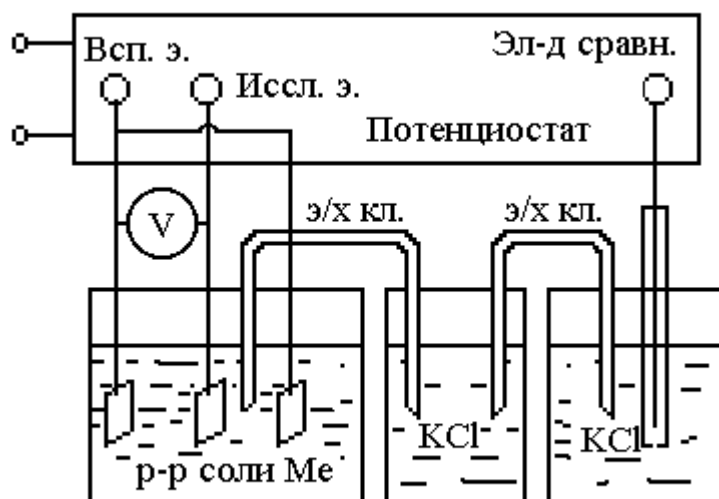


Рис. 1. Схема установки для определения напряжения электрохимической ячейки.

Порядок работы.

1. Включают потенциостат и вольтметр за 30 мин. до начала измерений и проверяют установку нуля согласно инструкции.
2. Металлические электроды зачищают тонкой наждачной бумагой и обезжиривают органическим растворителем, обсушивают и устанавливают в электролитическую ячейку, как показано на рис.1.
3. В ячейку заливают раствор электролита так, чтобы рабочая часть электродов была погружена в электролит.
4. Собирают схему установки по рис.1. Правильность собранной схемы проверяет лаборант.
5. Устанавливают необходимое значение силы тока на потенциостате, работающем в режиме «гальваностат», включают электрохимическую ячейку.
6. Проводят измерение с помощью вольтметра потенциала катода, анода относительно хлорсеребряного электрода сравнения и разности потенциалов между катодом и анодом при последовательно убывающей силе тока в ячейке 300, 150, 75, 15, 6, 3, 1, 0 мА.

После каждого измерения ячейка отключается и только после этого происходит установка следующего значения силы тока.

7. Значения измеренных потенциалов регистрируются после их окончательной установки, после 1 – 3 минут выдержки и записывают в таблицу.
8. В отсутствие силы тока в электрохимической ячейке измеряют только потенциалы катода и анода.
9. Повторяют опыт, заменив нерастворимый анод на растворимый из металла, соответствующего электролиту. Необходимо повторить подготовку катода и анода к эксперименту (зачистка и обезжиривание).

Обработка экспериментальных данных.

Результаты опытов:

Материал анода	Сила тока I , мА	Потенциал катода φ_K , В	Потенциал анода φ_A , В	Напряжение электрохимическ ой ячейки $U_{ЭЯ}$, В
Нерастворимый	300			
	...			
	0			
Растворимый	300			
	...			
	0			

1. Состав электролита:
2. Материал катода и анода:

Требования к отчету.

1. На основании экспериментальных данных для нерастворимого анода построить зависимости $\varphi_A = f(I)$ и $\varphi_K = f(I)$ на одном графике. На втором графике построить аналогичные зависимости для опыта с растворимым анодом.
2. Провести анализ термодинамически возможных электродных реакций. Рассчитать по формуле (1.7) величину $E_{ГЭ}^0$ по стандартным потенциалам электродных реакций (справочные данные) и сравнить с опытной величиной $E_{ГЭ}' = \varphi_A' - \varphi_K'$ (φ_A' и φ_K' - потенциалы электродов в опыте при $I = 0$ мА).
3. Для одного значения силы тока (по указанию преподавателя) рассчитать по формулам (1.11) – (1.15) баланс напряжений электрохимической ячейки при работе с обоими типами анодов.

Изучение катодного процесса восстановления меди из сернокислотного электролита.

Термодинамика катодного процесса.

Для электрохимических процессов характерно единство двух электродных реакций – окисления и восстановления, разделенных в пространстве. Реакция восстановления протекает на катоде и состоит в присоединении электронов, подводимых от анода, к веществу электролита (ионы, атомы, молекулы), способному принимать электроны (восстанавливаться).

При электролизе металлов при этом происходит образование атомов металла:



На аноде при этом протекает реакция окисления ионов электролита или металла анода. Происходит образование продуктов (например, газов или ионов металла), состав которых зависит от природы электролита и материала анода.

В растворе электролита могут присутствовать несколько видов ионов, а также атомы и молекулы различных веществ. Ионный характер электролита обеспечивает ему электропроводность, все ионы участвуют в переносе электричества, но способность к восстановлению (окислению) на электродах различных ионов, а также атомов и молекул электролита неодинакова. Соответственно в реальной действительности на катоде или аноде будет протекать ограниченное число электродных реакций, в которых принимают участие лишь некоторые из веществ, составляющие раствор. Полный анализ процессов в электрохимической системе включает рассмотрение всех возможных электродных реакций с участием всех веществ электролита.

Для конкретной электродной реакции переход от абстрактной возможности к реальной основан на применении второго закона термодинамики. Для электрохимических систем он интерпретируется следующим образом: в катодном процессе термодинамически более вероятна реакция, имеющая самый электроположительный равновесный (обратимый) потенциал, в анодном – самый электроотрицательный потенциал. При оценке вероятности той или иной электродной реакции пользуются таблицей стандартных равновесных потенциалов электродных реакций (справочные данные). С целью более точной оценки этой величины необходимо вычислить значение равновесного потенциала для условий, отличающихся от стандартных, используя **уравнение Нернста**. В общем случае для реакции окисления – восстановления при равновесии



$$\varphi_{\text{Ox/Red}}^{\text{P}} = \varphi_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln(a_{\text{Ox}}^n / a_{\text{Red}}^m) \quad (3)$$

где

$\varphi_{\text{Ox/Red}}^0$ – стандартный потенциал электродной реакции, В.

$\varphi_{\text{Ox/Red}}^{\text{P}}$ – равновесный потенциал электродной реакции, В.

a_{Ox} – термодинамическая активность окисленной формы вещества, г-моль/л.

a_{Red} – то же, для восстановленной формы того же вещества, г-моль/л.

В частности, для электродного потенциала металла в чистом виде ($a_{\text{Me}} = 0$)

$$\varphi_{\text{Me}}^{\text{P}} / \text{Me} = \varphi_{\text{Me}}^0 / \text{Me} + \text{RT}/z\text{F} \cdot \ln a_{\text{Me}} \quad (4)$$

В растворе электролита, содержащем CuSO_4 и H_2SO_4 , термодинамически наиболее вероятна реакция восстановления двухвалентной меди (2.5), а реакция выделения водорода менее вероятна.



Кинетика катодного процесса.

Степень возможности реализации электрохимической реакции характеризуется величиной ее скорости и соотношением этой скорости с суммарной скоростью всего электродного процесса в целом. Электродный процесс, в свою очередь, характеризуется термодинамической вероятностью протекания двух или нескольких электродных реакций.

Термодинамическая возможность восстановления (окисления) данного вещества в электродном процессе практически реализуется только при достаточно высокой скорости электродной реакции, в которой участвует данное вещество. Так, например, в водных растворах солей ряда металлов (Fe, Ni, Co, Zn, Cd и др.) при электролизе термодинамически более вероятна реакция выделения водорода, чем реакция восстановления этих металлов. Однако, вследствие низкой скорости реакции разряда водорода в большей степени реализуются реакции выделения указанных металлов. Например, скорость выделения цинка составляет 98 –99% от общей скорости катодного процесса. Скорость катодного восстановления зависит, во-первых, от скорости собственно электрохимической реакции присоединения электрона к реагирующему веществу, проходящей на границе электрод – электролит (в плотной части двойного электрического слоя), и, во-вторых, от скорости подвода вещества, участвующего в этой реакции.

Для поддержания заданной скорости катодного процесса (выражаемой через плотность тока), если она снижается вследствие торможения одной из указанных стадий, необходим сдвиг потенциала в отрицательную сторону относительно его равновесного значения. Указанный сдвиг потенциала $\Delta\varphi_{\text{K}}$ относительно равновесного при заданной скорости восстановления – плотности тока i_{K} – называют катодной поляризацией. Тогда потенциал катода φ_{K} , при котором идет восстановление, равен:

$$\varphi_{\text{K}} = \varphi_{\text{Me}(z+)}^{\text{P}} + \Delta\varphi_{\text{R}} \quad (6)$$

Здесь величина $\Delta\varphi_{\text{R}}$ отрицательная. Анодная поляризация отличается знаком сдвига потенциала, он положителен. Поляризацию, возникающую вследствие замедленного протекания собственно электрохимической реакции, называют электрохимической (активационной), а поляризацию, вызванную торможением скорости подвода или отвода реагирующего вещества и связанную с изменением его концентрации у поверхности электрода – концентрационной. Если скорость самой электрохимической реакции значительно меньше скорости подвода вещества (диффузии) к зоне этой реакции, то первая из них (медленная) лимитирует весь процесс. В этом случае большему торможению электрохимической реакции отвечает большая величина электрохимической поляризации, а заданному выше условию неравенства скоростей отвечает неравенство поляризаций: $\Delta\varphi_{\text{эл.хим}} \gg \Delta\varphi_{\text{конц}}$.

При таком соотношении скоростей общая скорость электродного процесса описывается формулами электрохимической кинетики (смотри раздел ниже). При обратном отношении скоростей: $\Delta\varphi_{\text{эл.хим}} \ll \Delta\varphi_{\text{конц}}$ общая скорость электродного процесса

описывается формулами диффузионной кинетики (смотри раздел ниже). При сопоставимых скоростях общая поляризация на электроде при данной плотности тока составляет:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_{\text{эл.хим}} + \Delta\varphi_{\text{конц}} \quad (7)$$

Процесс определяют, как протекающий в области смешанной кинетики.

Диффузионная кинетика.

При катодном восстановлении металла в условиях, когда миграционный ток реагирующих ионов (электроперенос)

$$i_{m,K} = n_K i_K \quad (8)$$

не обеспечивает заданной скорости восстановления или он вовсе отсутствует, у поверхности электрода происходит снижение концентрации реагирующего вещества (C) по сравнению с его концентрацией в объеме (C_0).

Под действием градиента концентрации $(C_0 - C)/\delta$ (δ - толщина диффузионного слоя) возникает ток диффузии реагирующего вещества из объема электролита к катоду:

$$I_d = i_d \cdot S \quad (9)$$

Здесь i_d – диффузионная плотность тока (A/cm^2), S – площадь поверхности катода, при этом:

$$i_d = zFD(C_0 - C)/\delta \quad (10)$$

Общая плотность тока на катоде $i_K = i_{m,K} + i_d$; поэтому с учетом уравнения (8) получают:

$$i_K = zFD/(1-n_K) \cdot (C_0 - C)/\delta \quad (11)$$

z – валентность разряжающегося иона;

F – постоянная Фарадея;

D – коэффициент диффузии разряжающегося иона;

n_K – число электронов, участвующих в катодном процессе;

C_0 – концентрация ионов металла в объеме электролита, г-моль/см³;

C – концентрация ионов металла у поверхности катода, г-моль/см³;

δ – толщина диффузионного слоя, равна 0.01 см в отсутствие перемешивания.

С увеличением плотности тока, т.е. с ростом потребления вещества в реакции восстановления, концентрация его у поверхности катода понижается $C = C_0 - \kappa \cdot i_K$, а потенциал катода согласно уравнению Нернста (2.3) становится более отрицательным.

При некоторой плотности тока концентрация C у поверхности катода снижается до значения, близкого к нулю, и ток восстановления достигает предельного значения

$$i_K^{\text{пред}} = zFD C_0/(1-n_K)\delta \quad (12)$$

При небольших концентрациях катионов в электролите ток миграции $i_{m,K}$ для данного катиона становится достаточно малым. В этом случае реакция восстановления целиком обеспечивается диффузией, т.е. $i_K = i_d$. Это справедливо

также для случая, когда в реакции участвуют незаряженные частицы вещества, как в (2). Тогда:

$$i_K^{\text{пред}} = i_d^{\text{пред}} = zFD C_0/\delta \quad (13)$$

Величину коэффициента диффузии D (см²/с) можно приблизительно рассчитать, зная эквивалентную электропроводность соли λ (Ом⁻¹ · см²) (табличные данные), по формуле:

$$D = \lambda RT / zF^2 \quad (14)$$

где R – газовая постоянная; 8.314 Дж/(г · моль · град.)

Концентрационная поляризация с ростом плотности тока на катоде возрастает

$$\Delta\phi_{K,\text{конц}} = RT \ln(1 - i_K / i_K^{\text{пред}}) / zF \quad (15)$$

и особенно сильно – при приближении катодной плотности тока к предельному значению (рис. 2.1).

При достижении значения предельного тока потенциал теряет свою зависимость от плотности тока и резко смещается в отрицательную сторону. Практически это приводит к тому, что потенциал катода достигает равновесного потенциала другой термодинамически менее вероятной катодной реакции и в катодном процессе протекают обе катодные реакции. Концентрационная поляризация при анодном растворении металла

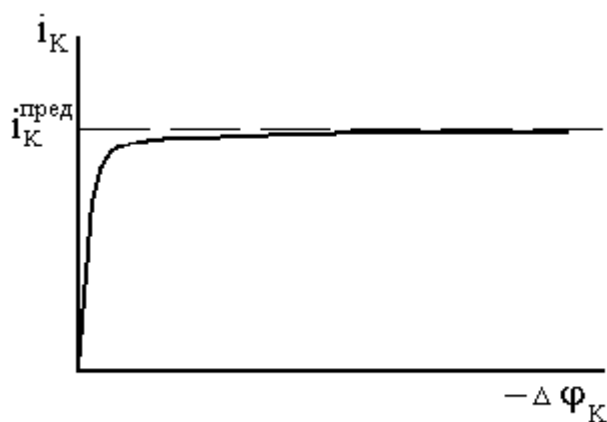


Рис. 2.1. Поляризационная кривая для восстановления катионов в области диффузионной кинетики, описываемая уравнением (15).

возрастает с ростом плотности тока более медленно, что вытекает из анализа уравнения:

$$\Delta\phi_{A,\text{конц}} = RT \cdot \ln(1 + i_A / i_K^{\text{пред}}) / zF \quad (16)$$

При достижении плотности тока на аноде, равной предельному значению для катодного процесса в этом электролите, анодная поляризация составит лишь $RT \cdot \ln 2 / zF$.

Электрохимическая кинетика.

При катодном восстановлении вещества скорость собственно электрохимической реакции зависит от природы реагирующего иона металла, концентрации его в плотной части двойного электрического слоя C , наличия поверхностноактивных веществ (ПАВ) в электролите и температуры. Эта зависимость отражена в уравнении электрохимической кинетики в условиях отсутствия концентрационной поляризации

$$i_k = K C' \cdot \exp(-\beta z F (\Delta\phi - \psi') / RT) \quad (17)$$

где K – константа скорости реакции;

$C' = C$ (C – концентрация реагирующих ионов за пределами двойного электрического слоя).

β - коэффициент перехода, часто $\beta = 0.5$.

$\Delta\phi$ - электрохимическая поляризация;

ψ' - скачок потенциала в диффузной части двойного электрического слоя, сильно зависит от наличия ПАВ.

Если $i_0 = K C'$ - ток обмена, зависящий от природы металла и концентрации ионов в двойном электрическом слое, то

$$i_k = i_0 \cdot \exp(-\beta z F \Delta\phi / RT) \quad (18)$$

При расчетах используют более удобную формулу этой зависимости – **уравнение Тафеля**.

$$\Delta\phi_{k, \text{эл.хим.}} = -(a + b \cdot \lg i_k) \quad (19)$$

где

$$a = -2.3 \cdot RT \cdot \lg i_0 / (\beta z F) \quad (20)$$

$$b = 2.3 \cdot RT / (\beta z F) \quad (21)$$

Зависимость анодной поляризации от плотности тока выражается уравнением:

$$\Delta\phi_{a, \text{эл.хим.}} = a + b \cdot \lg i_a \quad (22)$$

с теми же значениями для a и b .

Уравнения (2.19) и (2.22) справедливы для достаточно большой поляризации, при малых значениях поляризации ее зависимость от тока линейна. Эти уравнения могут быть представлены графически в виде поляризационных кривых (рис. 2.2).

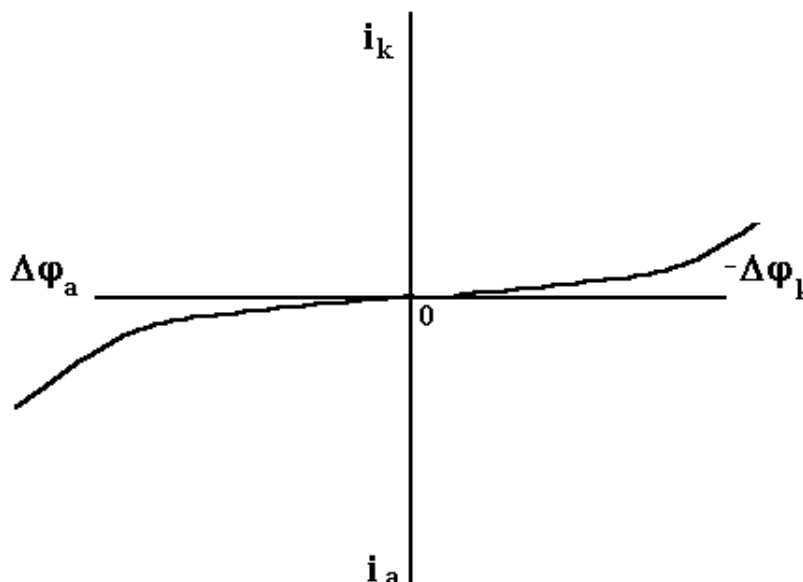


Рис. 2. Анодно-катодная поляризационная кривая в области электрохимической кинетики, описываемая уравнениями (19) и (22).

Экспериментальная зависимость логарифмического характера может указывать на существование электрохимической поляризации. Однако, для окончательного заключения о характере поляризации на электродах следует представить зависимости (19) и (22) графически в полулогарифмических координатах $\Delta\varphi - \lg i$ (рис. 3). При спрямлении этой зависимости по тангенсу угла наклона прямой вычисляют коэффициент **b**, по величине ординаты при экстраполяции функции к величине плотности тока равной 1 A/cm^2 ($\lg i_K = 0$) можно вычислить коэффициент **a**. Полученное из эксперимента значение коэффициента **b** обычно сравнивают с теоретически рассчитанным по уравнению (21). По величине коэффициента **a** может быть вычислен ток обмена i_0 , характеризующий торможение скорости собственно электрохимической реакции. Его табличную величину (стандартный ток обмена при 20°C) сравнивают с опытной величиной.

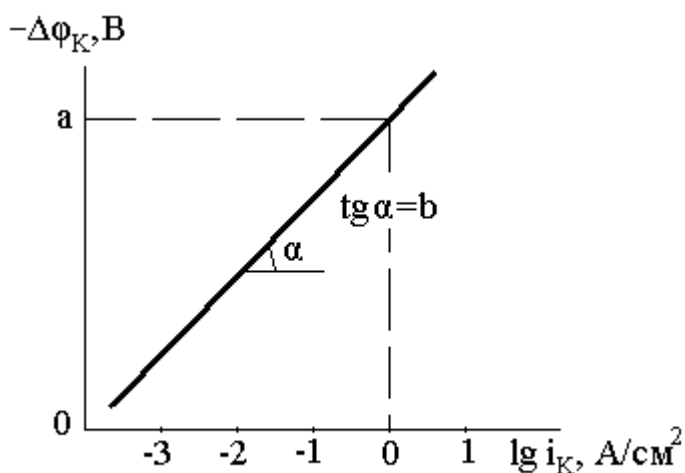


Рис. 3. Катодная поляризационная кривая в полулогарифмических координатах, описываемая уравнением (19).

Смешанная кинетика.

Обычно при протекании электрохимической реакции на электроде одновременно возникают как электрохимическая, так и концентрационная поляризации. Общая поляризация согласно уравнению (7) в случае катодного процесса, протекающего со скоростью i_K , определяется суммой поляризаций из уравнений (15) и (19) и может быть определена при графическом суммировании (рис. 4). Здесь на рисунке приведена полная поляризационная кривая.

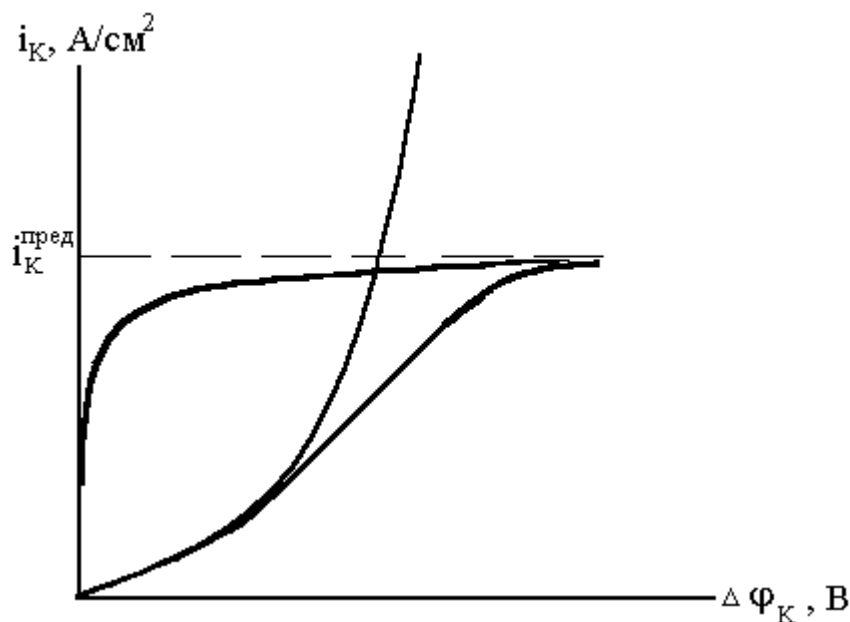


Рис. 4. Катодные поляризационные кривые для различных видов поляризации:

- 1 - электрохимическая
- 2 - концентрационная
- 3 - полная поляризационная кривая (уравнения (7), (15), (19)).

Катодный процесс восстановления меди сопровождается одновременным возникновением электрохимической (активационной) и концентрационной поляризации и в этом отношении является характерным для катодного процесса получения гальванических покрытий. Вклад каждого из названных видов поляризации в общую (полную) ее величину (уравнение (7)) определяется концентрацией реагирующего иона, плотностью тока, температурой, перемешиванием, наличием ПАВ.

В гальваническом процессе возникновение концентрационной поляризации на катоде ухудшает микрорассеивание тока, приводит к образованию неравномерного микрорельефа поверхности (шероховатости) покрытия. Поэтому для гальванического процесса характерно использование концентрированного раствора основной соли.

В данной работе измеряют стационарный потенциал медного электрода и сравнивают с расчетным равновесным, изучают поляризацию, используя гальванический способ получения поляризационных кривых. Изменяя концентрацию соли в растворе, изучают изменение характера полной поляризационной кривой (рис. 4), определяют области электрохимической и диффузионной кинетики катодного процесса и долю каждого вида поляризации. О протяженности области электрохимической кинетики судят по величине участка поляризационной кривой, «спрямляющейся» в координатах $\Delta\varphi_K - \lg i_K$ ((рис. 3), уравнение Тафеля (19)). В области диффузионной кинетики существенно важно определить опытную величину предельного тока и сопоставить ее с расчетной величиной (уравнение (12)). В этой области в результате поляризации катода может быть достигнута область потенциалов выделения водорода, в которой одновременно протекает также реакция восстановления меди.

Цель данной работы – изучение термодинамики и кинетики катодного процесса восстановления меди.

Методика работы.

Функциональную связь между потенциалом электрода (или электродной поляризацией) и скоростью протекания электродного процесса, выражаемой плотностью тока, можно изучать двумя способами: 1. Гальваностатическим, - задавая величину силы тока фиксируют устанавливающийся при этом потенциал электрода; 2. Потенциостатический, - задавая потенциал электрода, фиксируют силу тока, проходящую через поверхность электрода. Торможение электродного процесса протекает во времени, поэтому при задании потенциала наблюдают изменение во времени силы тока, а при задании силы тока —сдвиг потенциала электрода. Методы изучения кинетики электродных процессов, в которых фиксируют установившийся во времени (стационарные) значения потенциала или силы тока, называют классическими. В отличие от них в группе методов, называемых релаксационными, изучают изменение потенциала или тока во времени.

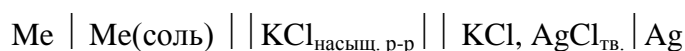
Установка для измерения электродных потенциалов в режиме гальваностатического электролиза изображена на рис. 1 в работе № 5.

Главной частью установки является электролитическая ячейка, в которой проводят электролиз. Она имеет боковые (вспомогательные) и центральный (исследуемый) электрод. В зависимости от поставленной задачи центральный электрод может быть катодом или анодом, соответственно, боковые – анодами или катодами. Применение боковых электродов обеспечивает относительно равномерное распределение тока по поверхности исследуемого электрода.

Потенциал исследуемого электрода измеряют относительно хлорсеребряного электрода сравнения, он является электродом второго рода, потенциал которого зависит от концентрации аниона малорастворимой соли, в данном случае от Cl^- . Поэтому хлорсеребряный электрод заполняют и погружают в насыщенный раствор хлорида калия. Исследуемый электрод и электрод сравнения образуют гальванический элемент



Для уменьшения неконтролируемого диффузионного потенциала между полуэлементами их соединяют с помощью электролитических ключей, из которых левый заполнен исследуемым раствором, а правый – насыщенным раствором хлорида калия. Рассматриваемый гальванический элемент, таким образом, имеет вид



Потенциал исследуемого электрода относительно электрода сравнения необходимо пересчитать на его потенциал относительно водородного электрода:

$$\varphi_{\text{Me}}(\text{водор.шк.}) = \varphi_{\text{Me}}(\text{хл. сер.}) + \varphi_{\text{хл. сер. эл-д ср.}}(\text{водор шк}) \quad (23)$$

Чтобы избежать погрешности при измерении потенциала электрода, связанной с омическим падением напряжения в электролите между исследуемым электродом и электродом сравнения, конец трубки электролитического ключа необходимо располагать

как можно ближе к исследуемому электроду. При измерении э.д.с. гальванического элемента ток в его цепи должен отсутствовать или быть достаточно малым. Поэтому э.д.с. измеряют с помощью высокоомного вольтметра, встроенного в регистрационный блок потенциостата.

Используя установку, измеряют потенциал медного электрода относительно хлорсеребряного электрода сравнения при изменении катодной плотности тока в двух растворах $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$: в концентрированном растворе ($1 \div 0.8$) м CuSO_4 и в разбавленном растворе ($0.1 \div 0.05$) м CuSO_4 по указанию преподавателя.

Порядок выполнения работы:

- Собирают схему установки. Правильность собранной схемы проверяет преподаватель или лаборант.
- Включают потенциостат и вольтметр за 30 мин. до начала измерений и проверяют установку нуля согласно инструкции.
- Металлические электроды зачищают тонкой наждачной бумагой и обезжиривают органическим растворителем, обсушивают и устанавливают в электролитическую ячейку.
- В ячейку заливают указанный преподавателем раствор электролита так, чтобы рабочая часть электродов была погружена в электролит.
- Фиксируют потенциал катода относительно хлорсеребряного электрода сравнения при выключенной электрохимической ячейке (равновесный потенциал).
- Устанавливают необходимое значение силы тока на потенциостате, работающем в режиме «гальваностат», включают электрохимическую ячейку.
- Проводят измерение с помощью вольтметра потенциал катода относительно хлорсеребряного электрода сравнения при последовательно возрастающей силе тока в ячейке:
 1. если раствор концентрированный 1, 3, 6, 15, 75, 150, 400, 600 мА;
 2. если раствор разбавленный 0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 15, 30, 40, 50, 60, 75, 150, 300 мА.и записывают значения потенциалов, соответствующие каждому значению силы тока (после его полной установки), в таблицу.
- Отработанный раствор после эксперимента сливают в склянку для утилизации.
- В разделе «Примечание» таблицы необходимо зафиксировать силу тока, при которой на катоде начинается выделение водорода (по первым пузырькам).

Обработка результатов измерений.

Размеры катода (мм):

Площадь катода (см^2)

Состав электролита

Температура

№ п/п	Сила тока, мА	Плотность тока, мА/см ²	Логарифм плотности тока	Потенциал катода (отн. х.с.э ср.), В	Потенциал катода по водородной шкале, В	Поляризация катода, В	Прим.

Требования к отчету.

1. На основании опытных данных построить на одном графике поляризационные кривые $\varphi_K = f(i_K)$ для указанной преподавателем концентрации раствора, при этом потенциал катода по водородной шкале вычислять по формуле (23). Провести анализ поляризационных кривых с объяснением причин изменения характера кривых.
2. На основе опытных данных построить зависимость $\varphi_K = f(\lg i_K)$ для электролита с максимальной концентрацией соли:
 - Определить область электрохимической кинетики;
 - Определить из графика значение коэффициента **b** в уравнении Тафеля. Рассчитать его теоретическое значение по уравнению (2.20) и сравнить с опытными данными;
 - Определить по графику величину тока обмена i_0 и сравнить с табличными данными.
 - Используя уравнение (2.12), рассчитать величину предельной диффузионной плотности тока для электролита с минимальной концентрацией соли и сравнить с опытной величиной.

Работа № 7.

Выход по току и удельный расход электроэнергии при электроосаждении металлов.

При проведении электролиза могут протекать побочные электрохимические и вторичные химические реакции, снижающие выход по току:

$$BT = \frac{m_{оп}}{m_T} \cdot 100\% \quad (1)$$

где $m_{оп}$ – число граммов вещества, выделившегося на опыте; m_T - число граммов вещества по закону Фарадея.

Величина BT показывает, насколько правильно и целесообразно организован процесс электролиза.

Выход по току можно также определить из выражения:

$$BT = \frac{Q_T}{Q_{оп}} \cdot 100\% \quad (2)$$

где Q_T – количество электричества, требуемого по закону Фарадея; $Q_{ОП}$ – истинные затраты электричества на единицу "полезного" продукта.

В общем случае $BT = 100\%$.

Следует различать катодный (BT_K) и анодный (BT_A) выходы по току, так как они не равны между собой.

Цель работы и методика эксперимента.

Цель работы – определение выхода по току и удельного расхода электроэнергии на единицу продукции при катодном осаждении металлов в зависимости от условий электролиза.

Первый вариант.

Определение выхода по току при электроосаждении никеля в зависимости от кислотности электролита.

Электролит содержит, г/л:

125 - сульфата никеля (в пересчете на безводный),

2 и 16 - серной кислоты,

5 – хлорида натрия,

20 – борной кислоты.

Опыты проводят при плотности тока 2 А/дм^2 , температуре 60°С в течение 1 – 1.5 ч. Катод и аноды – никелевые. Каждый опыт проводят со свежей порцией электролита. Исследованный электролит после завершения опытов корректируют по концентрации сульфата никеля и серной кислоты.

Второй вариант.

Определение выхода по току цинка в зависимости от присутствия в электролите примесей и добавок поверхностноактивных веществ.

Электролит содержит, г/л:

145 – сернокислого цинка (в пересчете на безводный),

100 – серной кислоты.

Катод – алюминиевый, аноды – нерастворимые (свинцовые).

Проводят опыты: первый – с указанным электролитом, второй – с добавкой 15 мг/л Co^{2+} и третий – с добавкой 15 мг/л Co^{2+} и 25 мг/л ПАВ (например, столярный клей). Опыты ведут при плотности тока 4 А/дм^2 в течение 30 – 40 минут при температуре 38°С . Величину тока рассчитывают исходя из принятой плотности тока и размеров катода по уравнению

$$I = i_K \cdot S' \tag{3}$$

где i_K – плотность тока; S' – поверхность катода, погруженного в электролит.

Порядок выполнения работы:

1. Включают приборы, задействованные в эксперименте и прогревают их в течение 20 – 30 мин.
2. Катоды перед началом опытов зачищают наждачной бумагой, обезжиривают содой, промывают водой, высушивают и взвешивают.
3. Собирают схему установки.
4. Погружают электроды.
5. Правильность подготовки к электролизу проверяет лаборант или преподаватель, который дает разрешение на начало опытов.
6. Устанавливают величину тока электролиза и включают электрохимическую установку.
7. Проводят электролиз.
8. Выключают электрохимическую ячейку, поднимают катоды над раствором, отсоединяют их от клемм.
9. Промывают катоды в воде до полного удаления электролита, просушивают и взвешивают.
10. Определяют выход по току.

Количество вещества, которое должно было выделиться на катоде, рассчитывают по формуле:

$$m_T = q_{Me} \cdot I \cdot \tau \quad (4),$$

где q_{Me} – электрохимический эквивалент металла, осаждаемого на катоде (для двухвалентного никеля он равен 1.095, для двухвалентного цинка 1.22 г/(А · ч)).

Расход электроэнергии на единицу продукции ($W_{уд}$) определяют по уравнению:

$$W_{уд} = (U \cdot 10^5) / (q_{Me} \cdot BT), \text{ кВт} \cdot \text{ч/т} \quad (5),$$

где U – напряжение на клеммах электролизера (между катодом и анодом).

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Составитель – Скиба Галина Степановна, кандидат технических наук, доцент кафедры химии и строительного материаловедения.

Общие понятия и определения

Химическая кинетика - наука, изучающая закономерности протекания физико-химических процессов во времени. Химическая кинетика - раздел физической химии, в котором рассматривается зависимость скорости химической реакции от концентрации реагентов, температуры, свойств среды, электромагнитного излучения и других факторов. Выяснение механизма химических превращений, взаимосвязи между скоростью химической реакции и строением молекул реагирующих веществ — одна из важнейших задач химической кинетики.

Химическая термодинамика устанавливает возможность протекания химического превращения при заданных условиях и позволяет рассчитать конечный результат протекания реакции, т.е. равновесный состав реакционной смеси. Однако такая возможность может быть и не реализована из-за ничтожно малой скорости реакции. Химическая кинетика позволяет не только рассчитать время достижения заданной степени превращения исходных веществ, но и найти условия, при которых это время будет минимальным, выбрать наиболее эффективные факторы воздействия на скорость протекания реакции.

Если реакция протекает путем прямого превращения молекул исходных веществ в молекулы продуктов реакции, то такая реакция называется элементарной. Она является совокупностью большого числа однотипных элементарных актов химического превращения. Большинство химических реакций не являются элементарными, а включают несколько элементарных стадий химического превращения. Такие реакции называются сложными.

Скорость элементарной реакции есть число однотипных элементарных актов химического превращения, совершающихся в единицу времени в единице объема или на единице поверхности реакционного пространства. Непосредственно определить число элементарных актов, совершающихся при протекании химической реакции, невозможно. Поэтому скорость реакции обычно выражают через величину, пропорциональную числу элементарных актов, - количество вещества, реагирующего или образующегося за счет реакции в единицу времени в единице объема реакционного пространства. Однако изменение количества вещества в реакционном пространстве может быть обусловлено как протеканием реакции, так и обменом веществом с окружающей средой. Поэтому следует рассмотреть отдельно закрытые и открытые системы.

Работа № 1.

Тема. **Определение частного порядка по Fe^{+3} в реакции окисления**
 $Fe^{+3} + J \rightarrow Fe^{+2} + \frac{1}{2} J_2.$

Методы определения порядка реакции

Порядок реакции является эмпирической величиной и не может быть рассчитан теоретически, если неизвестен механизм реакции. Для его определения и последующего расчета константы скорости реакции разработаны различные методы.

1. *Метод подстановки.* Порядок реакции можно установить, проверив, какое из кинетических уравнений лучше описывает зависимость $c = f(t)$. Для этого по опытным значениям концентраций в различные моменты времени рассчитывают константу скорости реакции по уравнению первого, второго и третьего порядка. Можно считать, что уравнение описывает процесс, если рассчитанные по нему значения констант колеблются около какой-то средней величины и отклонения от среднего лежат в пределах возможных погрешностей определения.

2. *Графический метод.* Зависимость концентрации от времени для реакций различных порядков может быть выражена прямой линией, если выбрать соответствующую систему координат. Так, для реакции первого порядка прямая получается в системе координат $\lg c - t$, для второго порядка при $c_{0,1} = c_{0,2}$ - в системе $1/c - t$ и для третьего порядка - в системе $1/c^2 - t$. По тангенсу угла наклона прямой можно определить константу скорости реакции.

3. *Метод определения времени половинного превращения.* Этот метод предложен А.В. Раковским. Время половинного превращения для реакций различного порядка по-разному зависит от начальной концентрации реагентов. Для реакции первого порядка оно не зависит от начальной концентрации, для реакции второго порядка — обратно пропорционально c_0 , а для третьего порядка — обратно пропорционально c_0^2 . Проведя опыты с различными начальными концентрациями реагирующих веществ, найдя $t_{1/2}$, можно сделать вывод о порядке реакции.

Из кинетического уравнения реакции n – порядка вытекает зависимость

$$\lg t_{1/2} = \lg \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)} - (n-1) \lg c_0$$

Вычертив зависимость $\lg t_{1/2}$ от $\lg c_0$, получим прямую линию, тангенс угла наклона которой равен $n - 1$.

4. *Метод понижения порядка реакции.* Метод был предложен Оствальдом. В этом методе исследуется зависимость скорости реакции от начальной концентрации какого-либо одного реагента. Для этого в опытах меняется начальная концентрация одного реагента, например, A_1 . Все другие исходные вещества берутся в большом избытке, так, чтобы их начальная концентрация была намного больше x - количества прореагировавшего вещества. Тогда изменение концентраций реагентов A_2, A_3 и других в течение опыта будет незначительным и их можно принять постоянными. Скорость реакции при этом можно выразить уравнением

$$r = -\frac{dc}{dt} = k'c_1^{n_1}$$

где $k' = kc_2^{n_2} \dots c_i^{n_i}$; n_1 - порядок по первому реагенту, который определяют по одному из рассмотренных выше методов. Затем проводят аналогичные опыты с переменной начальной концентрацией i -го реагента при избытке всех остальных участников реакции. В результате получают порядок реакции по i -му реагенту. Общий порядок будет равен сумме порядков по отдельным компонентам.

Цель работы. Установление частных порядков и общего порядка реакции $\text{Fe}^{3+} + \text{I}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \frac{1}{2} \text{I}_2$

Для определения частных порядков по отношению к Fe^{3+} используют дифференциальный метод Вант – Гоффа. Допускают, что начальная скорость реакции определяется уравнением

$$(-dc/d\tau)_{\tau=0} = k (c_0)_{\text{Fe}}^{n_2} (c_0)_{\text{I}}^{n_1} \quad (1)$$

где $(c_0)_{\text{Fe}}$ и $(c_0)_{\text{I}}$ – начальные концентрации Fe^{3+} и I^- ; n_1 и n_2 – частные порядки.

После логарифмирования (1)

$$\lg (-dc/d\tau)_{\tau=0} = \lg k + n_1 \lg (c_0)_{\text{Fe}} + n_2 \lg (c_0)_{\text{I}} \quad (2)$$

Если в серии опытов изменяют начальную концентрацию ионов трехвалентного железа, а начальную концентрацию ионов иода сохраняют постоянной, то уравнение (2) можно записать в виде

$$\lg (-dc/d\tau)_{\tau=0} = A_1 + n_1 \lg (c_0)_{\text{Fe}} \quad (3)$$

где $A_1 = \lg k + n_2 \lg (c_0)_{\text{I}}$ – постоянная величина.

Если же в серии опытов изменяют начальную концентрацию иода, а концентрацию трехвалентного железа сохраняют постоянной, то уравнение (2) можно преобразовать к виду

$$\lg (-dc/d\tau)_{\tau=0} = A_2 + n_2 \lg (c_0)_{\text{I}} \quad (4)$$

где $A_2 = \lg k + n_1 \lg (c_0)_{\text{Fe}}$ – постоянная величина.

Уравнения (3) и (4) используются для определения порядков по отношению к ионам трехвалентного железа и ионам иода.

Порядок выполнения работы.

В четыре колбы наливают растворы $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, HNO_3 , KNO_3 и дистиллированную воду в тех соотношениях, которые указаны в таблице:

Таблица 1. Составы исходных растворов.

Растворы, мл	Колба 1	Колба 2	Колба 3	Колба 4
1/60M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	10	20	30	40
0,1M HNO_3	10	10	10	10
0,1M KNO_3	40	30	20	10
H_2O	20	20	20	20

В первую колбу добавляют несколько капель 1 %-ного раствора крахмала, 20 мл 0, 025M KI , раствор энергично перемешивают. Момент вливания раствора KI из пипетки в колбу принимают за начало реакции. Выделившийся иод в результате протекания реакции взаимодействует с крахмалом, и реакционная смесь окрашивается в синий цвет. Через 2 мин после начала реакции в реакционную смесь вливают 0, 01 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до исчезновения синей окраски. Отмечают на бюретке количество добавленного раствора тиосульфата и время повторного появления синей окраски. Через 2 мин снова добавляют раствор тиосульфата до исчезновения синей окраски. Записывают объем

добавленного тиосульфата и время повторного появления синей окраски. Эту операцию повторяют 5–6 раз.

Аналогичные опыты выполняют со второй, третьей и четвертой колбами.

В момент **повторного** появления синей окраски количество добавленного тиосульфата эквивалентно количеству двухвалентного железа:

$$C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = c_x V \quad (5)$$

где $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – концентрация тиосульфата; c_x – концентрация двухвалентного железа; $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – общий объем израсходованного тиосульфата от начала реакции к моменту времени τ ; V – объем реакционной смеси.

Из уравнения (5) следует

$$c_x = c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} / V \quad (6)$$

Результаты кинетических измерений приводятся в таблице 2.

Для нахождения скорости реакции в начальный момент времени используется эмпирическое уравнение

$$1 / c_x = \alpha + \beta 1 / \tau \quad (7)$$

где α и β – постоянные величины.

Из уравнения (7) следует, что

$$(dc_x / d\tau)_{\tau=0} = 1 / \beta$$

Величина β определяется из тангенса угла наклона прямой в координатах $1/c_x - 1/\tau$ (рис. 1).

Вычисленные значения $1/\beta$ записываются в таблицу 3.

На основании полученных значений $(dc_x / d\tau)_{\tau=0} = 1/\beta$ в четырех опытах строится график в осях координат $\lg 1/\beta - \lg (c_0)_{\text{Fe}}$. Согласно уравнению (3) тангенс угла наклона прямой будет равен частному порядку по отношению к железу (рис. 2).

Таблица 2. Результаты кинетических измерений.

№ колбы	τ , с	$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$, мл	C_x , моль/л	$1/C_x$	$1/\tau$
I 1	2				
	3				
	4				
	5				
	6				
	II 1	2			
3					
4					
5					
6					

III	1					
	2					
	3					
	4					
	5					
	6					
IV	1					
	2					
	3					
	4					
	5					
	6					

Таблица 3. Значения начальных скоростей реакции.

№ КОЛБЫ	1	2	3	4
$(c_0)_{Fe}$, МОЛЬ / Л				
$1 / \beta$				

Работа №2

Тема. Определение частного порядка по отношению к I в реакции окисления
 $Fe^{3+} + J^- \rightarrow Fe^{2+} + \frac{1}{2} J_2$.

Допускают, что начальная скорость реакции определяется уравнением

$$(-dc/d\tau)_{\tau=0} = k (c_0)_{Fe}^{n_2} (c_0)_I^{n_1} \quad (1)$$

где $(c_0)_{Fe}$ и $(c_0)_I$ – начальные концентрации Fe^{3+} и I; n_1 и n_2 – частные порядки.

После логарифмирования (1)

$$\lg (-dc/d\tau)_{\tau=0} = \lg k + n_1 \lg (c_0)_{Fe} + n_2 \lg (c_0)_I \quad (2)$$

Если в серии опытов изменяют начальную концентрацию иода, а концентрацию трехвалентного железа сохраняют постоянной, то уравнение (2) можно преобразовать к виду

$$\lg (-dc/d\tau)_{\tau=0} = A_2 + n_2 \lg (c_0)_I \quad (3)$$

где $A_2 = \lg k + n_1 \lg (c_0)_{Fe}$ – постоянная величина.

Построение зависимости скорости реакции в начальный момент времени от концентрации иода позволяет найти по тангенсу угла наклона n_2 – порядок реакции по иоду. Величина β , обратная скорости реакции в начальный момент времени,

определяется, как и в работе 1, путем построения зависимости $1/c_x - 1/\tau$, где c_x концентрация двухвалентного железа.

Порядок выполнения работы.

В четыре колбочки наливают растворы KI, HNO₃, KNO₃ и дистиллированную воду в соотношениях, указанных в таблице 1.

В первую колбу добавляют несколько капель 1 % раствора крахмала и 20 мл 1 / 60 М Fe (NO₃)₃. Отмечают время начала реакции. В дальнейшем методика работы такая же, как и при определении порядка реакции по отношению к ионам Fe³⁺.

Таблица 1. Составы исходных растворов.

Растворы, мл	Колба 1	Колба 2	Колба 3	Колба 4
0, 025 М KI	10	20	30	40
0, 1 М HNO ₃	10	10	10	10
0, 1 М KNO ₃	32,5	30	27,5	25
H ₂ O	27,5	20	12,5	5

Опытные и расчетные данные заносятся в таблицы 2 и 3.

Таблица 2. Результаты кинетических измерений

№ колбы	τ , с	V Na ₂ S ₂ O ₃ , мл	C _x , моль/л	1 / C _x	1 / τ
I 1					
2					
3					
4					
5					
6					
II 1					
2					
3					
4					
5					
6					
III 1					
2					
3					
4					
5					
6					

IV 1					
2					
3					
4					
5					
6					

Таблица 3. Значения начальных скоростей реакции.

№ колбы	1	2	3	4
$(c_0)_I$, моль / л				
$1 / \beta$				

Величина β определяется из тангенса угла наклона прямой в координатах $1 / c_X - 1 / \tau$ (рис. 1).

Порядок реакции по отношению к Г находят из графика $\lg 1 / \beta - \lg (c_0)_I$ (рис. 2).

Общий порядок реакции равен сумме частных порядков по отношению к Fe^{3+} и Г:

$$n = n_1 + n_2$$

Необходимо написать кинетическое уравнение реакции окисления с учетом найденных частных порядков в работах 1-2.

КАТАЛИЗ

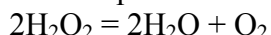
Составитель – Стулов Юрий Вячеславович, кандидат технических наук, доцент кафедры химии и строительного материаловедения.

Работа 3.

Тема: изучение каталитического разложения пероксида водорода на интерметаллиде CoFe.

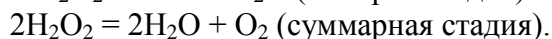
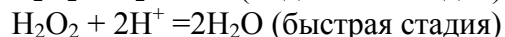
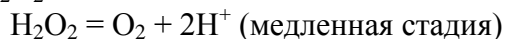
Цель работы – определение значений константы скорости и энергии активации каталитической реакции разложения пероксида водорода.

Пероксид водорода имеет применение в качестве источника кислорода в различных реакциях, а в быту используется как дезинфицирующее средство. Это действие H_2O_2 связано с его способностью разлагаться с выделением кислорода:



Ускоряющее действие на разложение пероксида водорода оказывают свет, температура, катализаторы (платиновая чернь, стекло, многие металлы, комплексы в растворе, оксиды металлов). Каталитическое разложение H_2O_2 на поверхности высокодисперсных металлов является примером гетерогенного катализа.

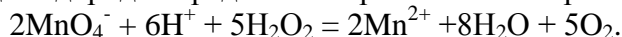
Реакция разложения H_2O_2 :



Скорость суммарной реакции определяется медленной стадией, поэтому реакция разложения пероксида водорода является реакцией первого порядка, т.е. в соответствии с уравнениями для реакции первого порядка

$$-dC/d\tau = kC \text{ или в интегрированной форме } k = (1/\tau) \ln(C_0/C)$$

где c_0 и c – начальная и текущая (остаточная) концентрация вещества. Количество остаточного пероксида водорода определяют перманганатометрическим титрованием:



Порядок выполнения работы.

1. В коническую колбу вместимостью 250 мл наливают с помощью мерного цилиндра 200 мл $\sim 0,25$ М (C_0) раствора H_2O_2 . Далее в колбу осторожно помещают магнитный мешальник и ставят её на магнитную мешалку, включают перемешивание. Для определения точного значения C_0 с помощью пипетки отбирают 1 мл (V_1) исходного раствора H_2O_2 . В перемешиваемый раствор быстро всыпают 50 мг интерметаллида CoFe, этот момент времени принимают за время начала реакции, т.е. $\tau=0$.

За ходом реакции наблюдают путем отбора и анализа проб реакционной смеси через определенные промежутки времени. Рекомендуется проводить отбор проб через 10, 25, 40, 60 минут после начала эксперимента. Пробу (3-5 мл) реакционной смеси отбирают специальной пипеткой и переносят на фильтр. Из отфильтрованного от частичек металла раствора H_2O_2 отбирают 1 мл, с которым проводят те же действия, что и с аликвотой исходного раствора (C_0). Переносят в коническую колбу вместимостью 100-200 мл, добавляют 15 мл 1М H_2SO_4 . После этого полученную смесь нагревают на плитке \sim до $80^\circ C$ и титруют 0,1N перманганатом калия.

Результаты наблюдений заносят в таблицу.

τ , сек	Затраченный объем 0,1N р-ра $KMnO_4$ (V_2), мл	C_τ - конц-я H_2O_2 , моль/л	$lg C_\tau$	$0,434\tau$	$lg(C_0/C)$	k^* , л/г·с

Величина $C_\tau = V_2 \cdot (N/2) / V_1$, где N – нормальность раствора $KMnO_4$.

$$*k = (\lg(C_0/C) / 0,434\tau) \times 4$$

Определение k:

а) аналитическое - для каждого момента времени τ рассчитывают константу скорости k, после чего находят среднее значение k_{cp} и вычисляют среднеквадратичное отклонение по формуле $\Delta k = \sqrt{\frac{\sum(k_{cp} - k_i)^2}{n(n-1)}} t_{\alpha, n}$; $t_{\alpha, n}$ - коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности α (взять 95%) и числа степеней свободы n . Итоговый результат имеет вид $k = k_{cp} \pm \Delta k$

б) графическое - на миллиметровой бумаге строят график $\lg C_\tau = f(\tau)$. Величина k определяется по уравнению $k = 2,303t\alpha$, где α - угол наклона прямой.

2. Полученное значение константы скорости реакции при $t =$ °C использовать для определения энергии активации. Известно, что при $t = 25^\circ\text{C}$ $k = 6,2 \times 10^{-4}$, при $t = 35^\circ\text{C}$ $k = 1,3 \times 10^{-3}$, при $t = 45^\circ\text{C}$ $k = 2,7 \times 10^{-3}$. На миллиметровой бумаге строят график $-\lg k = f(1/T)$. Величину E_a определяют по уравнению $E_a = 2,303Rt\alpha$, где α - угол наклона прямой.

Список рекомендуемой литературы

Основная литература.

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия: Учебник для химических специальностей вузов / Под ред. А.Г. Стромберга. — 7-е издание, стереотипное — М.: Высшая школа, 2015. — 527 с: ил
2. Краснов К.С. и др. Физическая химия, Т.1,2. М.: Высшая школа. 2014.
3. Артемов А.В. Физическая химия. Учебник (бакалавриат). М.: Академия. 2013.
4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. 2008.
5. Кругляков П.М., Хаскова Т.Н. Физическая и коллоидная химия. М: Высш. школа. 2007.

Дополнительная литература.

1. Электрохимия и химическая кинетика. Г.В. Булидорова, Ю.Г. Галяметдинов, Х.М. Ярошевская, В.П. Барабанов ; Казань : Издательство КНИТУ, 2014. – 371 с.
http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=427844&sr=1
2. Химическая кинетика: Теория и практика / Г.Е. Заиков, О.В. Стоянов, А.М. Кочнев, С.С. Ахтямова ; Казань : Издательство КНИТУ, 2013. – 80 с.
http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=258758&sr=1
3. Дамаскин, Б.Б. Электрохимия : учебное пособие / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. — 3-е изд., испр. — Санкт-Петербург : Лань, 2015. — 672 с.
<https://e.lanbook.com/reader/book/58166/#1>