

**Лабораторные работы по разделу «ЭЛЕКТРОХИМИЯ: термодинамика гальванических элементов» (практикум по физической химии стр. 279-281, 292-302)**

**СОДЕРЖАНИЕ УКАЗАНИЙ**

1. **Краткое описание действий при выполнении и оформлении работы**
2. **Пример выполнения работы**

**1. Краткое описание действий при выполнении и оформлении работы**

**Работа 1. Измерение э.д.с. гальванического элемента**

**Цель:** Вычисление э.д.с. элемента при заданных концентрациях солей. Приготовление элемента и измерение его э.д.с. Сравнение полученных результатов с вычисленными значениями э.д.с. Определение влияния концентрации электролита на величину ЭДС цепи.

**Порядок действий:**

- А) Записать схемы и составить три цепи из электродов 1 рода: *вариант* \_\_\_\_  
С различными концентрациями электролитов: *вариант* \_\_\_\_\_. С каким анионом вы возьмете электролит - выбираете сами из размещенных в лаборатории на стенде (см пример выполнения работы).  
И измерить поочередно их ЭДС.
- Б) Рассчитать теоретическое значение ЭДС этих цепей
- В) Заполнить таблицу (см. практикум стр. 279) расчетных и экспериментальных результатов. Сравнить теоретические и экспериментальные значения. Рассчитать экспериментальную погрешность.
- Г) Сделать вывод о влиянии изменения концентрации электролита на катоде и аноде на величину ЭДС. Привести возможные источники погрешности.

**ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ для РАБОТЫ 1**

Температура измерений 24<sup>0</sup>С

вариант	Электрод 1	Электрод 2
1	Zn <sup>2+</sup>   Zn	Cu <sup>2+</sup>   Cu (электролит CuSO <sub>4</sub> )
2	Zn <sup>2+</sup>   Zn	Pb <sup>2+</sup>   Pb
3	Pb <sup>2+</sup>   Pb	Cd <sup>2+</sup>   Cd
4	Pb <sup>2+</sup>   Pb	Cu <sup>2+</sup>   Cu (электролит CuCl <sub>2</sub> )
5	Cd <sup>2+</sup>   Cd	Zn <sup>2+</sup>   Zn
6	Zn <sup>2+</sup>   Zn	Ag <sup>+</sup>   Ag (электролит Ag NO <sub>3</sub> )
7	Cd <sup>2+</sup>   Cd	Cu <sup>2+</sup>   Cu (электролит CuSO <sub>4</sub> )
8	Ag <sup>+</sup>   Ag (электролит Ag NO <sub>3</sub> )	Pb <sup>2+</sup>   Pb
9	Cd <sup>2+</sup>   Cd	Cu <sup>2+</sup>   Cu (электролит CuCl <sub>2</sub> )

вариант	№ цепи	Концентрация раствора электролита,	Результаты измерений
---------	--------	------------------------------------	----------------------

		моль/л		E, В
		Электрод 1	Электрод 2	
1	цепь 1	0.05	0.05	1.101
	цепь 2	0.05	0.005	1.048
	цепь 3	0.005	0.05	1.069
2	цепь 1	0.005	0.005	0.5351
	цепь 2	0.05	0.005	0.5775
	цепь 3	0.005	0.05	0.6140
3	цепь 1	0.05	0.05	0.251
	цепь 2	0.05	0.005	0.243
	цепь 3	0.005	0.05	0.222
4	цепь 1	0.005	0.005	0,443
	цепь 2	0.05	0.005	0,440
	цепь 3	0.005	0.05	0,411
5	цепь 1	0.005	0.005	0,324
	цепь 2	0.005	0.05	0,363
	цепь 3	0.05	0.005	0,330
6	цепь 1	0.05	0.1	1,414
	цепь 2	0.005	0.1	1,490
	цепь 3	0.005	0.01	1,412
7	цепь 1	0.05	0.05	0,673
	цепь 2	0.005	0.05	0,712
	цепь 3	0.05	0.005	0,697
8	цепь 1	0.1	0.05	0,847
	цепь 2	0.1	0.005	0,895
	цепь 3	0.01	0.005	0,808
9	цепь 1	0.05	0.05	0.7021
	цепь 2	0.05	0.005	0.7104
	цепь 3	0.005	0.05	0.6995

## Работа 2. Определение потенциала отдельного электрода

**Цель:** Изучить влияние природы электрода на значение его электродного потенциала. Сравнение значений потенциалов вычисленных по уравнению Нернста с рассчитанными на основании экспериментальных данных.

### Порядок действий:

А) Записать схему и составить две цепи, состоящие из изучаемых электродов первого рода (*вариант*\_\_\_\_) и электрода сравнения. В качестве электрода сравнения необходимо взять хлорсеребряный  $\text{Ag, AgCl} | \text{Cl}^-$

Б) Измерить ЭДС составленных цепей. Выразить из этой величины и рассчитать значения электродных потенциалов, так как это показано на стр. 280 практикума (13.50).

В) Рассчитать теоретическое значение электродных потенциалов по уравнению Нернста (13.14).

Г) Заполнить таблицу (см. практикум стр. 280) и сравнить экспериментальное и теоретическое значения величины электродных потенциалов. Рассчитать погрешность.

Д) Сделать вывод о влиянии природы металла входящего в состав электрода (его активности) на величину его электродного потенциала. Привести возможные источники погрешности при определении электродного потенциала.

## ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ для РАБОТЫ 2

Температура измерений 24<sup>0</sup>С. Природу электролитов выбираем ту же что и в работе 1

вариант	№ цепи	Концентрация раствора электролита, моль/л (природа электролита та же, что и в работе 1)		Результаты измерений E, В
		Электрод 1	Электрод 2	
1	цепь 3	$Zn^{2+}   Zn (0.05M)$	$Ag, AgCl   KCl(насыщ.)$	0.965
	цепь 4	$Ag, AgCl   KCl(насыщ.)$	$Cu^{2+}   Cu(0.05M)$	0.102
2	цепь 3	$Zn^{2+}   Zn (0.005M)$	$Ag, AgCl   KCl(насыщ.)$	0.9427
	цепь 4	$Ag, AgCl   KCl(насыщ.)$	$Pb^{2+}   Pb (0.005M)$	0.3956
3	цепь 3	$Pb^{2+}   Pb (0.05M) Ag,$	$Ag, AgCl   KCl(насыщ.)$	0.363
	цепь 4	$AgCl   KCl(насыщ.)$	$Cd^{2+}   Cd (0.05M)$	0.616
4	цепь 3	$Pb^{2+}   Pb (0.05M)$	$Ag, AgCl   KCl(насыщ.)$	0.395
	цепь 4	$Ag, AgCl   KCl(насыщ.)$	$Cu^{2+}   Cu(0.05M)$	0.091
5	цепь 3	$Cd^{2+}   Cd (0.05M)$	$Ag, AgCl   KCl(насыщ.)$	0.709
	цепь 4	$Ag, AgCl   KCl(насыщ.)$	$Zn^{2+}   Zn (0.05M)$	1.094
6	цепь 3	$Zn^{2+}   Zn (0.05M)$	$Ag, AgCl   KCl(насыщ.)$	1.110
	цепь 4	$Ag, AgCl   KCl(насыщ.)$	$Ag^+   Ag (0.01M)$	0.484
7	цепь 3	$Cd^{2+}   Cd (0.005M)$	$Ag, AgCl   KCl(насыщ.)$	0.687
	цепь 4	$Ag, AgCl   KCl(насыщ.)$	$Cu^{2+}   Cu(0.005M)$	0.059
8	цепь 3	$Ag^+   Ag (0.1M)$	$Ag, AgCl   KCl(насыщ.)$	0.531
	цепь 4	$Ag, AgCl   KCl(насыщ.)$	$Pb^{2+}   Pb (0.05M)$	0.384
9	цепь 3	$Cd^{2+}   Cd (0.05M)$	$Ag, AgCl   KCl(насыщ.)$	0.6399
	цепь 4	$Ag, AgCl   KCl(насыщ.)$	$Cu^{2+}   Cu(0.05M)$	0.0589

### Работа 3. Определение произведения растворимости труднорастворимого соединения

**Цель:** Определить произведение растворимости труднорастворимого соединения потенциометрическим способом.

#### Порядок действий:

А) Записать и составить цепь из электродов 1 рода и 2 рода.

Электрод 1 рода: изготавливаете *электрод 1* в соответствии с вашим *вариантом* \_\_\_\_ и концентрацией электролита 0.005 также как в работе 1.

Электрод 2 рода должен отвечать общей схеме  $Me, MeY/Y^{z-}$  (ваше  $MeY$  см. *вариант* \_\_\_\_).

В зависимости от природы аниона ( $Y^{z-}$ ) труднорастворимого соединения  $MeY$  в пробирку вносится (на 2/3 от ее объема) водный раствор соли, щелочи или кислоты, содержащий анион  $Y^{z-}$ , чтоб создать избыток его в изготавливаемом полуэлементе. Далее в пробирку вносят 1-2 капли водного раствора соли  $Me$ . Берется та же соль, которая использовалась при изготовлении электрода 1 рода с концентрацией 0.005 или 0.01 (для растворов серебра). В результате выпадает осадок труднорастворимого соединения  $MeY$ . В пробирку вставляется

металлический проводник (Me), на котором по истечении 5-10 минут наблюдается (визуально вы не увидите) адсорбция  $\text{MeY}$ .

После этого оба электрода размещаются в стакане с насыщенным раствором  $\text{KCl}$  или  $\text{NaNO}_3$ -солевым мостиком.

Б) Подключить клеммы потенциометра к электродам в соответствии с полярностью и измерить ЭДС цепи

В) Рассчитать значение ПР из результатов измерения э.д.с.

Г) Сравнить теоретические (см. справочник) и экспериментальные значения ПР. Оценить экспериментальную погрешность.

Д) Привести возможные источники погрешности.

### ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ для РАБОТЫ 3

Температура измерений  $24^\circ\text{C}$

вариант	Электрод 1	$\text{MeY}$	Электролиты, содержащие $\text{Y}^{z-}$	Результаты измерений $E, \text{В}$
1	$\text{Cu}^{2+}   \text{Cu}$	$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 0.025M	0.215
2	$\text{Zn}^{2+}   \text{Zn}$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$\text{NaOH}$ 0.1M	0.408
3	$\text{Pb}^{2+}   \text{Pb}$	$\text{PbI}_2$	$\text{KI}$ 0.1M	0.142
4	$\text{Pb}^{2+}   \text{Pb}$	$\text{PbCl}_2$	$\text{KCl}$ 0.1M	0.064
5	$\text{Cd}^{2+}   \text{Cd}$	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$\text{NaOH}$ 0.1M	0.0738
6	$\text{Ag}^+   \text{Ag}$	$\text{AgI}$	$\text{KI}$ 0.1M	0.993
7	$\text{Cu}^{2+}   \text{Cu}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$\text{NaOH}$ 0.1M	0.613
8	$\text{Ag}^+   \text{Ag}$	$\text{AgCl}$	$\text{KCl}$ 0.1M	1.011
9	$\text{Cd}^{2+}   \text{Cd}$	$\text{CdCO}_3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ 0.05M	0.452

### Работа 4. Измерение pH раствора соли заданной концентрации.

**Цель:** Измерить с помощью ионметра pH водного раствора соли металла и сравнить с теоретически рассчитанным.

#### Порядок действий:

А) Измерить pH водного раствора соли (вариант \_\_\_\_).

Б) На основании теории диссоциации солей кислот и оснований получить уравнение и рассчитать теоретически pH раствора соли.

В) Сравнить результаты теоретического расчета и эксперимента.

Г) Сделать вывод об вероятных источниках экспериментальной и расчетной погрешности

## ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ для РАБОТЫ 4

Температура измерений 24<sup>0</sup>С

вариант	соль	концентрация	Результаты измерений рН
1	$\text{CuSO}_4$	0.005	5.019
2	$\text{ZnSO}_4$	0.05	5.503
3	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0.05	6.125
4	$\text{CuCl}_2$	0.005	4.770
5	$\text{CdSO}_4$	0.05	6.534
6	$\text{ZnSO}_4$	0.005	6.050
7	$\text{AgNO}_3$	0.1	5.505
8	$\text{AgNO}_3$	0.01	6.011
9	$\text{CuCl}_2$	0.05	4.226

### 2. Пример выполнения работы

Лаборатория снабжена следующими реактивами для изготовления полуэлементов. Среди них вы выберите соли, для приготовления ваших электродов (работы 1-3).



И растворы для приготовления труднорастворимых соединений (работа 3)





Металлические проводники вы получите у лаборанта  
**ПЕРЕХОДИМ К ЭКСПЕРИМЕНТУ**

### **Работа 1. Измерение э.д.с. гальванического элемента.**

На примере медного и цинкового электродов (элемента Даниэля Якоби)



**Получено до опыта**



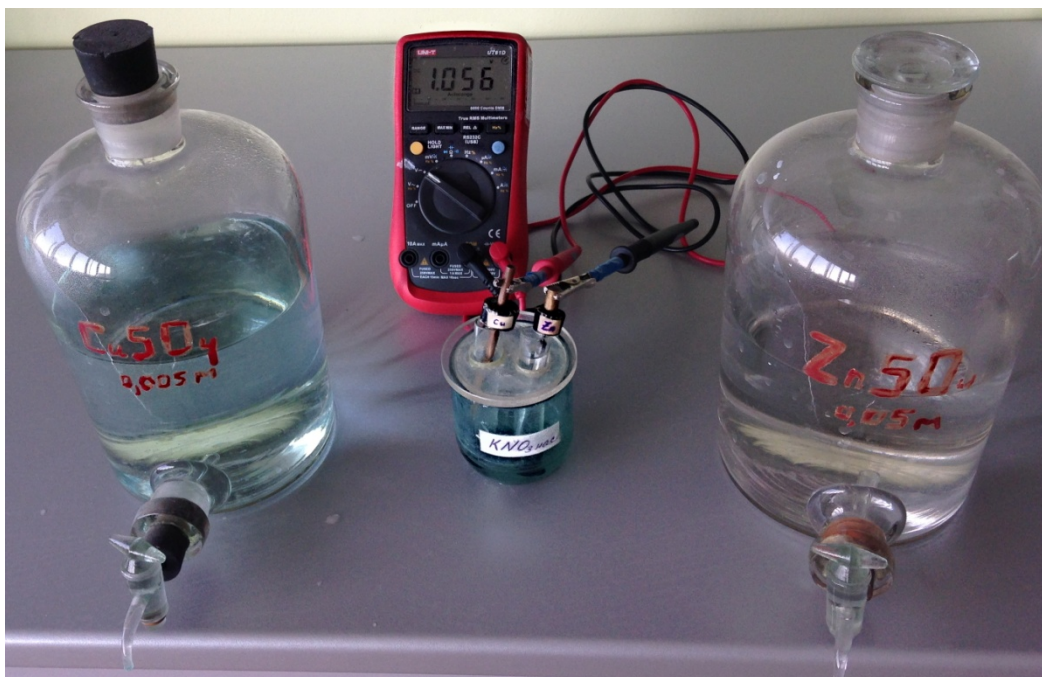
**Измерение э.д.с. цепи 1 (на табло прибора показания в Вольтах).**

**В ячейки залиты электролиты в соответствии с природой металлов, входящих в состав электродов, т.е. в ячейку с Cu проводником –  $\text{CuSO}_4$  (концентрация 0.05 M), в ячейку с Zn проводником –  $\text{ZnSO}_4$  (концентрация 0.05 M).**



**Измерение э.д.с. цепи 2 (на табло прибора показания в Вольтах).**





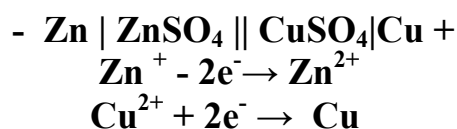
Измерение э.д.с. цепи 3 (на табло прибора показания в Вольтах).

### Переходим к расчетам

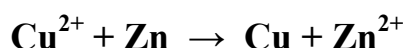
Воспользуемся уравнением Нерста для расчет э.д.с. цепей, при этом необходимо записать не только схему цепи, но и реакции, протекающие на электродах и в ней. Для этого сравним величины стандартных электродных потенциалов, которые выпишем из справочника стр.143-144.

$$\varphi^0(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) = -0.763\text{В}, \varphi^0(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) = +0.337\text{В}.$$

Т.к. у цинкового электрода потенциал более *отрицательный*, то он будет *отрицательным* электродом и в схеме запишется слева, на нем будет происходить *отрыв* электронов, т.е. процесс *окисления* металла. Медный электрод будет *положительным*, на нем будет происходить процесс *восстановления* металла из раствора, т.е. или *присоединения* электронов. В схему медный полуэлемент необходимо записать таким образом, чтоб растворы электролитов оказались в записи рядом, а металлы со внешней стороны цепи.



Уравнивать количество отданных и принятых электронов не нужно, т.к. их было отнято два и присоединено два, то есть число электронов участвующих в реакции равно 2. Суммарный окислительно-восстановительный процесс выражается:



Запишем для этой окислительно-восстановительной реакции уравнение Нернста



$$E = \underbrace{\varphi^0_{(Zn^{2+}|Zn)} - \varphi^0_{(Cu^{2+}|Cu)}}_{E^0} + \frac{\overset{\text{в комнате}}{R \cdot \overset{\sim}{T}}}{\underbrace{Z}_{\substack{\text{число электронов} \\ \text{, кот. участвует} \\ \text{в реакции} = 2}} \cdot \underbrace{F}_{96485}} \ln \frac{\overset{\sim}{a}_{Cu^{2+}}^I \cdot \overset{\sim}{a}_{Zn^0}^I}{\overset{\sim}{a}_{Zn^{2+}}^I \cdot \overset{\sim}{a}_{Cu^0}^I}$$

Активность чистых веществ равна единице, в итоге получим:

$$E = \left[ \varphi^0_{(Zn^{2+}|Zn)} - \varphi^0_{(Cu^{2+}|Cu)} \right] + \frac{\overset{\text{в комнате}}{R \cdot \overset{\sim}{T}}}{2 \cdot 96485} \ln \frac{\overset{\sim}{a}_{Cu^{2+}}^I}{\overset{\sim}{a}_{Zn^{2+}}^I}$$

Вместо ионных активностей для каждой цепи (т.к. меняем концентрации растворов в ячейках) подставляем средние ионные для соответствующих электролитов. Их можно определить по соотношению.

$$\mathbf{a}_{\text{ion}} \approx \mathbf{a}_{\pm(\text{электролит})} = \left( \nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-} \right)^{\frac{I}{\nu_+ + \nu_-}} \gamma_{\pm(\text{электролит})} \cdot \mathbf{m}_{(\text{электролит})}$$

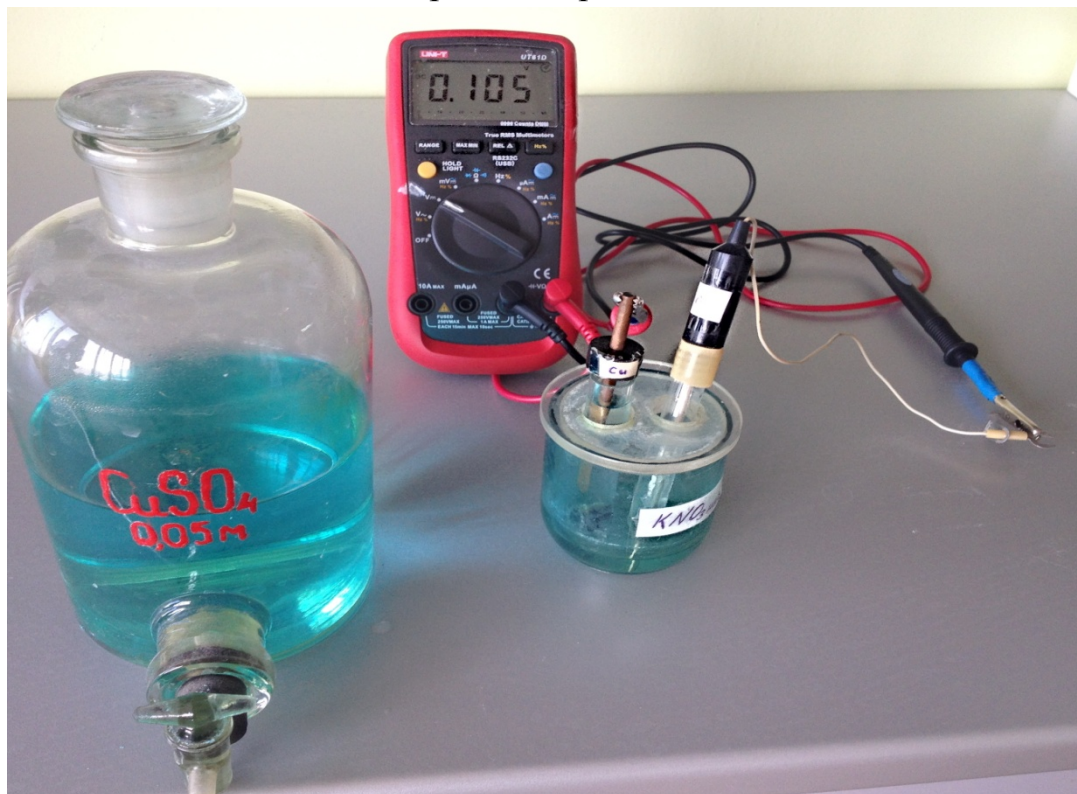
Например:

$$\mathbf{a}_{Cu^{2+}} \approx \mathbf{a}_{\pm}(CuSO_4) = \left( I^I \cdot I^I \right)^{\frac{I}{2}} \gamma_{\pm CuSO_4} \cdot \mathbf{m}_{CuSO_4}$$

После расчета активностей для всех концентраций и всех E сравниваем их с экспериментальными и заполняем таблицу.

## Работа 2. Определение потенциала отдельного электрода

Заменяем один из полуэлементов в стакане с раствором  $\text{KNO}_3$  на хлорсеребряный, подключаем клеммы потенциометра и измеряем э.д.с.



Измерение э.д.с. цепи, составленной из исследуемого  $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$  электрода и хлорсеребряного  $\text{Ag}, \text{AgCl} | \text{KCl}(\text{насыщ.})$  (у лабораторного электрода стандартный потенциал  $\varphi^0 = +0.201\text{В}$ )



Измерение э.д.с. цепи, составленной из исследуемого  $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$  электрода и хлорсеребряного  $\text{Ag}, \text{AgCl} | \text{KCl}(\text{насыщ.})$  (у лабораторного электрода стандартный потенциал  $\varphi^0 = +0.201\text{В}$ )

Расчеты экспериментального значения потенциала электрода проводятся аналогично примеру, приведенному на стр. 280 практикума, исходя из физического смысла э.д.с. как разности потенциалов:

$$E_{\text{эксп}} = \varphi_+ - \varphi_-$$

где  $\varphi_+$  - потенциал положительного электрода (катода),  $\varphi_-$  - потенциал отрицательного электрода (анода).

Обязательно запишите цепь из ваших электродов и определите природу изучаемого электрода в этой цепи. Он может быть в одной цепи положительным, в другой отрицательным.

Теоретическое значение потенциала рассчитывается по соотношению (13.14) и методика его расчета здесь подробно разбираться не будет.

### **Работа 3. Определение ПР труднорастворимого соединения $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$**

Электрод второго рода, содержащий труднорастворимое соединение  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , готовится аналогично хлорсеребряному. Подробная общая методика описана выше в разделе «Краткое описание действий при выполнении и оформлении работы». Далее собирается гальванический элемент из электрода 1 и 2 рода и измеряется его э.д.с.



**Оборудование и реактивы для сбора цепи и измерения э.д.с.**

Для изготовления электрода 2 рода с общей схемой  $\text{Cu} | \text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] | \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  необходим раствор содержащий анион  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  труднорастворимого



соединения  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , раствор содержащий ион меди, медный проводник. Смешиваем растворы согласно методике, размещаем в ячейке медный проводник и получаем:



Приготовленный электрод 2-го рода со схемой  $\text{Cu}, \text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] | \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . На медном проводнике осадился  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , в растворе имеются ионы  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  и  $\text{K}^+$ .



Измерение э.д.с. цепи, составленной из электродов 2-го рода  $\text{Cu}, \text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] | \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и 1-го рода  $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}$

### *Перейдем к расчетам*

ПР труднорастворимого соединения необходимо рассчитать по измеренной э.д.с. цепи. Для этого запишем ее схему, выписав из справочника (стр. 143-146) стандартные электродные потенциалы для электродов 1-го и 2-го рода и сравним их значения.

т.к.  $\varphi^0(\text{Cu}, \text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] | [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) < \varphi^0(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu})$   
следовательно? электрод 2-го рода запишется слева.





ЭДС цепи можно рассчитать как разность потенциалов электродов.

$$E = \varphi_+ - \varphi_- = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi_{\text{Cu}, \text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6], [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}$$

Запишем реакцию восстановления на электроде (всегда пишем только восстановительную реакцию, если необходимо выразить отдельно потенциал) и выражения для их электродных потенциалов.

для  $\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4$ :

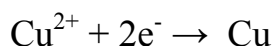


$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}$$

для  $\text{Cu}, \text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \mid \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$   $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 4e^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + 2\text{Cu}$

$$\varphi_{\text{Cu}, \text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6], [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}^0 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^0 - \frac{RT}{4F} \ln a_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}$$

Учитывая, что  $\text{Cu}, \text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \mid \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  электрод 2-го рода его стандартный потенциал можно представить через стандартный потенциал электрода I-го рода:



и произведение растворимости труднорастворимого соединения.

$$\varphi_{\text{Cu}, \text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6], [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}^0 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \text{ПР}_{\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]}$$

Тогда:

$$E = \left( \varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} \right) - \left( \varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \text{ПР}_{\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]} - \frac{RT}{4F} \ln a_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} \right)$$

Откуда:

$$\frac{4EF}{RT} = \ln \frac{(a_{\text{Cu}^{2+}})^2 \cdot (a_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}})}{\text{ПР}_{\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]}}$$

Все активности рассчитаем из общего соотношения, аналогично расчетам в работе 1:

$$a_{\text{ion}} \approx a_{\pm} = \left[ (v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-})^{1/(v_+ + v_-)} \gamma_{\pm} m \right]$$

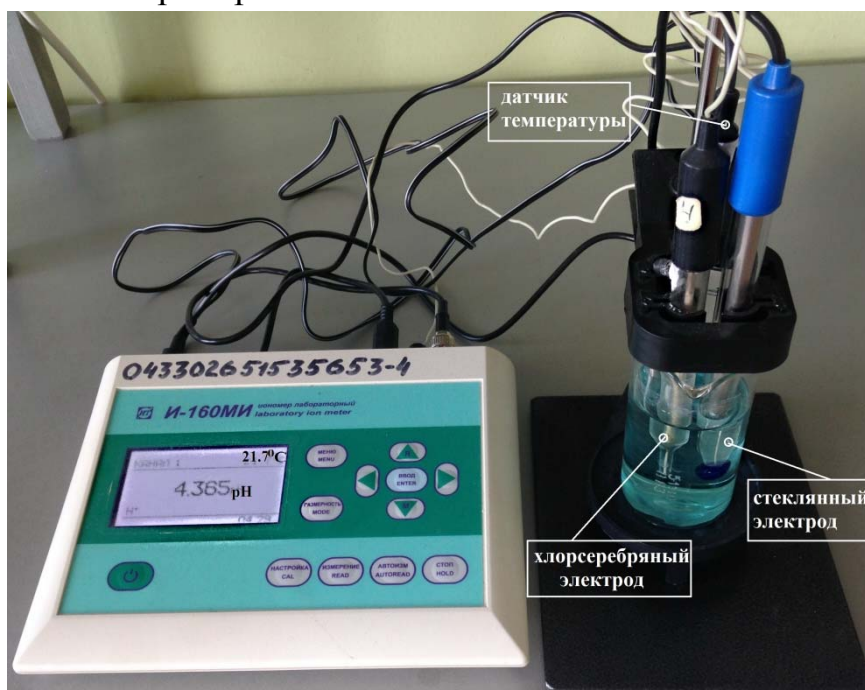
Выразим ПР,

$$PR_{Cu_2[Fe(CN)_6]} = \frac{(a_{Cu^{2+}})^2 \cdot (a_{[Fe(CN)_6]^{4-}})}{e^{\frac{4EF}{RT}}}$$

Рассчитаем и сравним с данными справочника.

#### Работа 4. Определение pH раствора соли

1. Включаем прибор в сеть и прогреваем 5-10 минут.
2. Извлекаем электроды измерительной ячейки из стаканчика с дистиллированной водой и промываем их под струей дистиллированной воды из промывалки. Слегка промакиваем фильтровальной бумагой, чтоб убрать остатки воды.
3. В стаканчик наливаем исследуемую соль. Погружаем в нее измерительные электроды (хлорсеребряный и стеклянный) и датчик температуры, закрепленные на штативе. Нажимаем автоизмерение и ждем звукового сигнала. Считываем показания прибора.

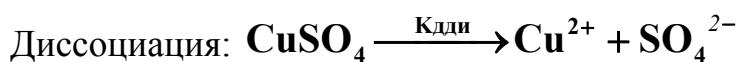


После звукового сигнала

3. Выключаем прибор и переходим к расчетам.

*Выведем основную расчетную формулу.*

С хорошо растворимой солью в водном растворе происходит два процесса: диссоциация и гидролиз, каждый из которых описывается своей константой. А именно:



т.к. диссоциирует соль слабого основания, то гидролиз протекает по его катиону  $Cu^{2+}$

Гидролиз:  $\boxed{\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{K_r} \text{CuOH}^+ + \text{H}^+}$   $\text{pH} < 7$ , т.к. образуются  $\text{H}^+$

$\text{CuOH}^+ + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{K_{r_2}} \text{Cu(OH)}_2 + \text{H}^+$  очевидно, что по второй ступени гидролиз не протекает - осадка гидроксида меди в растворе не наблюдается.

$$K_r = \frac{[\text{CuOH}^+][\text{H}^+]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

если учесть, что концентрации катионов в числителе будут равны

$$K_r = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

Выразим концентрации ионов водорода и получим:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg\sqrt{K_r \cdot [\text{Cu}^{2+}]}$$

В тоже время любое для полуоснования  $\text{CuOH}^+$  в растворе имеет место и обратный процесс разрушения, в соответствии с которым протекает процесс:

Основность:  $\boxed{\text{CuOH}^+ \xrightarrow{K_{b_2}} \text{Cu}^{2+} + \text{OH}^-}$ , где  $K_{b_2}$ -константа основности по второй ступени, найдите в справочнике

$$K_{b_2} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{CuOH}^+]}$$

Домножим числитель и знаменатель дроби на концентрацию  $[\text{H}^+]$

$$K_{b_2} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{CuOH}^+]} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]K_w}{[\text{CuOH}^+][\text{H}^+]}$$

В результате в числителе можно выделить ионное произведение воды  $K_w$ , которое можно найти в кратком справочнике физико-химических величин при различных температурах.

Кроме того, сравнив последнее выражение с соотношением для  $K_r$  константы гидролиза обнаружим, что :

$$K_{b_2} = \frac{K_w}{K_r}$$

Выразим отсюда константу гидролиза и подставим в вышеуказанное выражение для расчета pH:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg\sqrt{\frac{K_w \cdot [\text{Cu}^{2+}]}{K_{b_2}}}$$

В итоге:

$$\boxed{\text{pH} = -\lg\sqrt{\frac{K_w \cdot [\text{электролита}]}{K_{b_2}}}}$$

Однако следует учесть, что растворы у нас неидеальные и вместо концентрации для растворов электролитов используют средние ионные *активности*. Проанализируйте, как это повлияет на результат самостоятельно.