

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ И
НАНОСИСТЕМ**

Методические указания по выполнению практических работ

Направление подготовки 28.03.02 Наноинженерия

Направленность (профиль)

«Нанотехнологии и наноматериалы»

Ставрополь

2026

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
1 Электрохимические процессы. Гальванические элементы	5
1.1 Термины и определения	5
1.2 Примеры решения типовых задач	10
1.3 Тесты для самоконтроля	17
1.3.1 Варианты тестовых заданий 1-го уровня сложности	17
1.3.2 Варианты тестовых заданий 2-го уровня сложности	29
1.4 Индивидуальные задания	40
1.4.1 Варианты индивидуальных заданий 1-го уровня сложности	40
1.4.2 Варианты индивидуальных заданий 2-го уровня сложности	46
ПРИЛОЖЕНИЕ А	55
Литература	56

ВВЕДЕНИЕ

Методическое пособие включает задачи индивидуального домашнего задания с учётом уровневой дифференциации обучения студентов по дисциплинам «Химия» и «Физическая химия». Предназначено для совершенствования и активизации учебного процесса и самостоятельной работы студентов при изучении дисциплины.

В пособии активизируется и закрепляется лекционный материал. Каждый тематический раздел пособия содержит краткое теоретическое вступление. Мы считаем излишним подробное изложение теории каждой конкретной темы, поскольку теоретический материал студенты изучают по конспекту лекций и учебным пособиям, в которых он изложен полнее. С целью управления самостоятельной работой студентов используется система обучающих задач. Приведённые решения типовых задач помогут студентам освоить алгоритмы решения, а также будут способствовать развитию их логического мышления. Задачи индивидуального домашнего задания имеют два уровня сложности, что позволит студентам с различным уровнем базовой подготовки самостоятельно выстроить индивидуальную образовательную траекторию.

Методическое пособие будет способствовать дифференцированной поддержке условий и возможностей для адаптации обучающихся к вузовскому курсу дисциплины, что соответствует требованиям системы менеджмента качества подготовки специалистов в высшей школе.

1 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

1.1 ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Электрохимические явления – это явления, связанные с протеканием гетерогенных окислительно-восстановительных реакций на границе раздела фаз (проводник 1 рода – проводник 2 рода), характерной особенностью которых является изменение характера электрической проводимости на этой границе.

Электрод – это электрохимическая система, состоящая, как минимум, из двух контактирующих фаз: материала с электронной проводимостью (проводника 1 рода (металл или полупроводник)) и ионного проводника (проводника 2 рода (раствор или расплав электролита)).

Двойной электрический слой (ДЭС) создается электрическими зарядами на электроде и ионами противоположного заряда, ориентированными в растворе у поверхности электрода.

Электродный потенциал (φ , В) – разность потенциалов, возникающая в двойном электрическом слое между металлом и жидкой фазой.

Стандартный электродный потенциал (φ , В) – потенциал, измеренный при стандартных условиях (давление газообразных веществ – 101,325 кПа; температура – 298 К; концентрация потенциалопределяющих ионов, равная 1 моль/л) относительно стандартного водородного электрода.

Стандартный водородный электрод ($\text{Pt}, \text{H}_2 | 2\text{H}^+$) в растворе H_2SO_4 с $C_{\text{H}^+} = 1$ моль/л при давлении $P = 101,325$ кПа. Потенциал водородного электрода в стандартных условиях принят равным нулю.

Схематическое изображение электродов отражает участников электродного равновесия. Например:

$\text{Zn} | \text{ZnSO}_4; \text{Cu} | \text{CuSO}_4$ – молекулярная форма,

$\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}; \text{Cu} | \text{Cu}^{2+}$ – ионная форма.

Вертикальная черта обозначает границу раздела фаз, на которой протекает электродный процесс.

Электродный потенциал является количественной характеристикой окислительно-восстановительных свойств системы.

Располагая металлы в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, получают электрохимический ряд металлов – ряд напряжений металлов (таблица А.1).

Величина φ° металла указывает на меру восстановительной способности атомов металла и меру окислительной способности ионов металла: чем меньше значение φ° , тем ярче выражены восстановительные свойства (способность окисляться). Чем больше значение φ° , тем

ярче выражены окислительные свойства (способность восстанавливаться).

Условие самопроизвольного протекания окислительно-восстановительных реакций в водных растворах электролитов выражается следующим неравенством:

$$\varphi_{\text{окислителя}} > \varphi_{\text{восстановителя}} \quad (2.1)$$

Электродный потенциал любой окислительно-восстановительной системы, находящейся в нестандартных условиях, можно рассчитать по уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi^{\circ}_{\text{Ox/Red}} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{C^a_{\text{Ox}}}{C^b_{\text{Red}}}, \quad (2.2)$$

где $\varphi_{\text{Ox/Red}}$ – равновесный электродный потенциал;

$\varphi^{\circ}_{\text{Ox/Red}}$ – стандартный электродный потенциал, В;

R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К);

T – температура, К;

F – постоянная Фарадея, равная 96 500 Кл;

n – число электронов, участвующих в данной электродной реакции;

C^a_{Ox} и C^b_{Red} – концентрации окисленной и восстановленной форм, в степенях стехиометрических коэффициентов в уравнении электродной реакции.

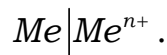
Электроды 1 рода – электроды, обратимые относительно своих ионов в растворе электролита. К ним относятся металлические и газовые электроды: водородный, кислородный.

Для расчета потенциалов указанных электродов считаем $T = 298$ К, $R = 8,314$ Дж/(моль·К), $F = 96\,500$ Кл и, введя множитель 2,3 (переход к десятичным логарифмам), получим

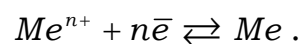
$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi^{\circ}_{\text{Ox/Red}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C^a_{\text{Ox}}}{C^b_{\text{Red}}}. \quad (2.3)$$

Металлические электроды

Схема:



Уравнение электродной реакции:

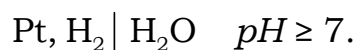
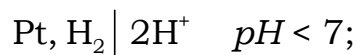


Уравнение Нернста:

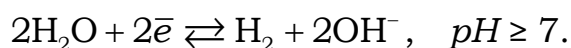
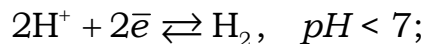
$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi^{\circ}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Me}^{n+}} \quad (2.4)$$

Водородный электрод

Схема:



Уравнение электродной реакции:



Уравнение Нернста:

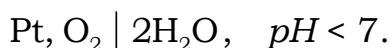
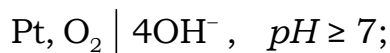
$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{H}^+}^2}{P_{\text{H}_2}};$$

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 pH, \quad (2.5)$$

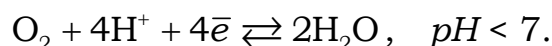
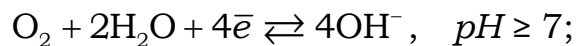
$$(\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0; \quad P_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм} = 101,325 \text{ кПа}; \quad n = 2; \quad -\lg C_{\text{H}^+} = pH).$$

Кислородный электрод

Схема:



Уравнение электродной реакции:



Уравнение Нернста:

$$\varphi_{\text{O}_2/4\text{OH}^-} = \varphi_{\text{O}_2/4\text{OH}^-}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{P_{\text{O}_2}}{C_{\text{OH}^-}^4};$$

$$\varphi_{\text{O}_2/4\text{OH}^-} = 1,23 - 0,059 pH, \quad (2.6)$$

$$(\varphi_{\text{O}_2/4\text{OH}^-} = 0,4 \text{ В}; \quad P_{\text{O}_2} = 1 \text{ атм}; \quad n = 4; \quad -\lg C_{\text{OH}^-} = pOH; \\ pH + pOH = 14).$$

Гальванический элемент – устройство, в котором энергия окислительно-восстановительных реакций превращается в электрическую.

Анод – электрод с меньшим значением потенциала, на нем идут процессы окисления.

Катод – электрод с большим значением потенциала, на нем идут процессы восстановления.

Для внешней цепи гальванического элемента электрод с меньшим значением электродного потенциала будет отрицательным полюсом,

электрод с большим значением электродного потенциала – положительным:

Анод "-"; Катод "+";

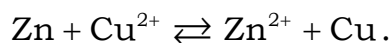
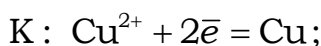
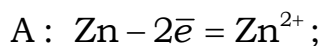
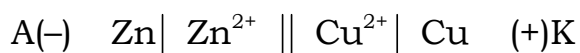
$$\varphi_{\kappa} > \varphi_{\alpha}.$$

Химический гальванический элемент состоит из двух электродов различной природы.

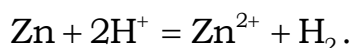
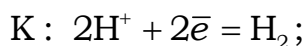
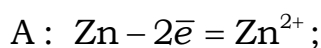
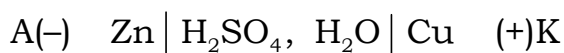
Химический гальванический элемент Даниэля – Якоби составлен из электродов 1 рода. Процессы, описывающие работу гальванического элемента, представляются в виде схемы. Например:



или



Химический гальванический элемент Вольта – замкнутая электрохимическая система из двух электродов различной природы, находящихся в одном и том же электролите. Процессы, описывающие работу гальванического элемента, представляются в виде схемы. Например:



Электродвижущая сила гальванического элемента (ЭДС) равна разности потенциалов двух соединенных между собой электродов при изотермическом и обратимом процессе, в котором работа получается наибольшей, в таком случае свободная энергия реакции максимально превращается в электрическую работу. ЭДС гальванического элемента рассчитывается как

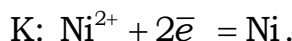
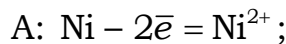
$$E^0 = \varphi_{\kappa}^0 - \varphi_{\alpha}^0. \quad (2.7)$$

Концентрационный гальванический элемент состоит из электродов одинаковой природы в растворах с различной концентрацией

ионов. Процессы, описывающие работу гальванического элемента, представляются в виде схемы. Например:



$$C_1 < C_2$$



Возникающая ЭДС зависит от соотношения концентраций ионов

$$E = \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{C_2}{C_1}, \quad (2.8)$$

где C_1 и C_2 – молярные концентрации ионов у анода и катода ($C_1 < C_2$).

Главный критерий возможности протекания электрохимических процессов в гальваническом элементе – положительный знак ЭДС, т. е. выполнение неравенства

$$\varphi_K > \varphi_A. \quad (2.9)$$

В результате самопроизвольных процессов система (гальванический элемент) совершает максимально полезную электрическую работу A_M :

$$A_M = n \cdot F \cdot E^0, \quad (2.10)$$

где nF – количество прошедшего электричества, Кл;

n – число электронов – участников в данной электрохимической реакции.

Работа совершается за счет самопроизвольно протекающей реакции, при этом изобарно-изотермический потенциал системы уменьшается, т. е. $A_M = -\Delta G^0$ и, следовательно,

$$\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot E^0. \quad (2.11)$$

В то же время в обратимом процессе при $T = \text{const}$, $p = \text{const}$

$$A_M = -\Delta G^0 = R \cdot T \cdot \ln K_p = 2,3 \cdot R \cdot T \cdot \lg K_p, \quad (2.12)$$

где K_p – константа равновесия.

По известному значению ЭДС можно найти константу равновесия, определяющую глубину самопроизвольно протекающей реакции элемента:

$$\lg K_p = \frac{n \cdot F \cdot E^0}{2,3R \cdot T} = \frac{n \cdot E^0}{0,059}, \quad (2.13)$$

где $2,3 R \cdot \frac{T}{F} = 2,3 \cdot 8,314 \cdot \frac{298}{96\,500} = 0,059$.

ЭДС работающего гальванического элемента всегда меньше теоретически рассчитанной и соответствующей обратимой электрохимической реакции.

Поляризация – смещение величин электродных потенциалов от их равновесных значений.

Концентрационная поляризация – изменение потенциала электрода по сравнению с равновесным значением, вызванное изменением концентрации потенциалопределяющих ионов в растворе.

Химическая поляризация – изменение потенциала электрода по сравнению с равновесным значением, вызванное изменением химической природы электрода.

Для уменьшения поляризации используется физическая деполяризация: перемешивание раствора, механическое удаление газа; а также химические деполяризаторы: вещества, вступающие в реакцию с продуктами, обуславливающими поляризацию.

1.2 ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 1

На основании расчетов докажите, какая из двух приведенных ниже реакций возможна:



Решение

Запишем уравнения реакций в краткой ионной форме:



Исходя из уравнений, окислителями являются ионы Fe^{3+} , восстановителями – атомы Cu .

Так как главным критерием возможности протекания окислительно-восстановительных реакций в растворах электролитов является неравенство (2.1), выпишем из таблицы А.1 значения стандартных электродных потенциалов:

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^0 = -0,04 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,77 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}.$$

Для реакции, представленной уравнением «а», $\varphi_{\text{ок}} < \varphi_{\text{вос}}$. Следовательно, эта реакция в прямом направлении невозможна. В случае «б» $\varphi_{\text{ок}} > \varphi_{\text{вос}}$, что отвечает условию возможности ее протекания.

Задача 2

Магниевую пластинку опустили в раствор его соли. При этом электродный потенциал магния оказался равен минус 2,41 В. Вычислите концентрацию ионов магния (моль/л).

Решение

Подобные задачи решаются на основании уравнения Нернста (2.4):

$$\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = \varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg C_{\text{Mg}^{2+}};$$

$$-2,41 = -2,37 + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{Mg}^{2+}};$$

$$-0,04 = 0,0295 \lg C_{\text{Mg}^{2+}};$$

$$\lg C_{\text{Mg}^{2+}} = \frac{-0,04}{0,0295} = -1,3559;$$

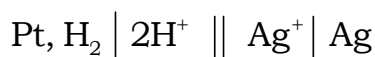
$$C_{\text{Mg}^{2+}} = 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}.$$

Задача 3

Составьте электрохимическую систему для определения численного значения стандартного электродного потенциала серебряного электрода.

Решение

Величины стандартных электродных потенциалов большинства технически важных металлов определены экспериментально относительно стандартного водородного электрода. Соберем замкнутую электрохимическую систему из двух стандартных электродов – водородного и серебряного – по следующей схеме:



$$C_{\text{H}^+} = 1 \text{ моль/л} \quad C_{\text{Ag}^+} = 1 \text{ моль/л};$$

$$P_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}, \quad T = 298 \text{ К}.$$

Измеренная экспериментально контактная разность потенциалов будет равна 0,799 В.

$$\text{Тогда} \quad \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,799 \text{ В}.$$

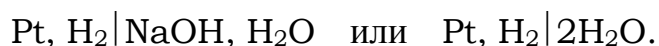
$$\text{Так как} \quad \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0, \quad \text{то значение} \quad \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,799 \text{ В}.$$

Задача 4

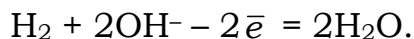
Рассчитайте численное значение потенциала водородного электрода, опущенного в раствор электролита с $pH = 10$. Запишите схему электрода, уравнение электродной реакции ($P_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$, $T = 298 \text{ К}$).

Решение

С учетом характера среды электролита ($pH = 10$) схема водородного электрода в молекулярной и ионной формах имеет вид



Уравнение электродной реакции:



Численное значение потенциала водородного электрода

$$\varphi_{\text{H}_2/\text{OH}^-} = -0,059 \, pH = -0,059 \cdot 10 = -0,59 \, \text{В}.$$

Задача 5

Определите направление протекания реакции $\text{Mn} + \text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni} + \text{Mn}^{2+}$ при 298 К и $C_{\text{Mn}^{2+}} = 10^{-2}$ моль/л, $C_{\text{Ni}^{2+}} = 10^{-2}$ моль/л. Составьте схему гальванического элемента, работающего на основе данной реакции. Рассчитайте ЭДС элемента и ΔG_{298}^0 .

Решение

Направление самопроизвольного протекания окислительно-восстановительных реакций в растворах электролитов определяется соотношением потенциалов взаимодействующих систем, т. к. потенциал является количественной оценкой окислительно-восстановительной способности каждой из систем.

Реакция идет в том направлении, для которого потенциал окислителя больше потенциала восстановителя.

Выпишем из таблицы А.1 значения стандартных электродных потенциалов взаимодействующих электрохимических систем:

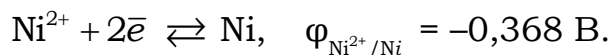
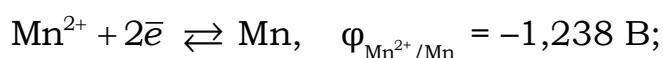
$$\varphi_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^0 = -1,179 \, \text{В}; \quad \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,250 \, \text{В}.$$

Вычислим значения электродных потенциалов при указанных в условии задачи концентрациях ионов по уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}} = \varphi_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg C_{\text{Mn}^{2+}} = -1,179 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg 10^{-2} = -1,238 \, \text{В};$$

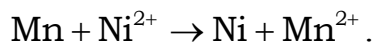
$$\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg C_{\text{Ni}^{2+}} = -0,250 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg 10^{-4} = -0,368 \, \text{В}.$$

Сравним окислительно-восстановительную активность взаимодействующих систем в указанных условиях по рассчитанным значениям потенциалов:

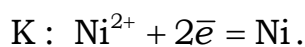
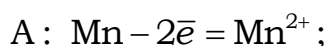
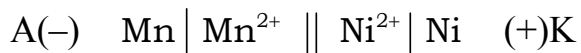


Окисленные формы в этих системах Mn^{2+} и Ni^{2+} . Так как больший потенциал у системы, содержащей Ni^{2+} , то и окислительные свойства

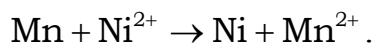
сильнее у этого иона, чем у Mn^{2+} . Из двух восстановленных форм (Mn и Ni), в соответствии с потенциалами, более сильным восстановителем является Mn, т. к. легче окисляется (отдает электроны тот восстановитель, потенциал которого меньше). Окислительные свойства Ni^{2+} и восстановительные свойства Mn реализуются во взаимодействии:



То, что реакция будет протекать именно в этом направлении, можно показать расчетом ЭДС. При таком направлении процесса схема гальванического элемента на его основе будет иметь следующий вид:



Уравнение токообразующей реакции элемента в ионной форме имеет вид



$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} = \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} - \varphi_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}} = -0,368 - (-1,238) = 0,87 \text{ В}.$$

Положительное значение ЭДС свидетельствует о том, что направление протекания процесса определено правильно. При постоянных P и T самопроизвольным изменениям в системе соответствует уменьшение свободной энергии Гиббса ($\Delta G < 0$). В рассматриваемом примере

$$\Delta G_{298}^0 = -n \cdot F \cdot E = -2 \cdot 96\,500 \cdot 0,87 = -167,9 \text{ кДж}.$$

Задача 6

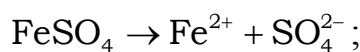
Гальванический элемент состоит из железного электрода, погруженного в 0,1 М раствор сульфата железа(II), и водородного электрода, погруженного в 0,1 М раствор соляной кислоты. Степени электролитической диссоциации FeSO_4 и HCl соответственно равны 60 и 100 %. Составьте схему элемента, напишите уравнения электродных процессов и рассчитайте при $T = 298 \text{ К}$ и $P_{\text{H}_2} = 101,325 \text{ кПа}$ ЭДС элемента.

Решение

Чтобы составить схему и определить ЭДС элемента, необходимо вычислить электродные потенциалы предлагаемых электрохимических систем в указанных условиях. Для этого находим в таблице А.1 значения стандартных электродных потенциалов систем Fe/Fe^{2+} ($-0,44 \text{ В}$) и $\text{Pt}, \text{H}_2/2\text{H}^+$ ($0,00 \text{ В}$) и рассчитываем значения потенциалов по уравнению Нернста.

Так как величина электродного потенциала металла зависит от концентрации его ионов в растворе, определим концентрацию ионов Fe^{2+} в 0,1 М FeSO_4 .

Сильные электролиты диссоциируют необратимо:



$$C_{\pm} = n \cdot \alpha \cdot C_M; \quad C_{\text{Fe}^{2+}} = n \cdot \alpha \cdot C_M = 1 \cdot 0,6 \cdot 0,1 = 0,06 \text{ моль/л.}$$

Электродный потенциал железа

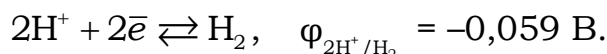
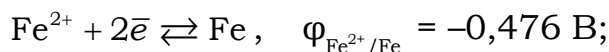
$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg C_{\text{Fe}^{2+}} = -0,44 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg 6 \cdot 10^{-2} = -0,476 \text{ В.}$$

Потенциал водородного электрода равен $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{ pH}$.

Для определения pH 0,1 М раствора HCl рассчитаем концентрацию ионов H^+ в этом растворе: $C_{\text{H}^+} = n \cdot \alpha \cdot C_M = 1 \cdot 1 \cdot 0,1 = 10^{-1}$ моль/л ($n = 1$, $\alpha = 1$).

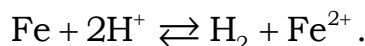
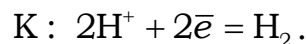
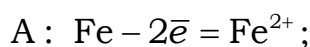
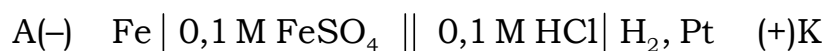
Подставляя рассчитанные значения, получим $\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg 10^{-1} = 1$ и соответственно $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot 1 = -0,059 \text{ В}$.

Сравним окислительно-восстановительную активность взаимодействующих систем в указанных условиях:



Поскольку $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} > \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$, то катодом этого гальванического элемента будет водородный электрод, а анодом – железный электрод.

В соответствии с этим работает следующая гальваническая цепь:



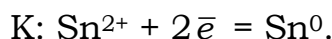
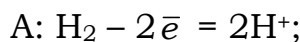
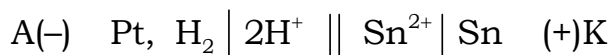
$$E = \varphi_{\text{K}} - \varphi_{\text{A}} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} - \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,059 - (-0,476) = 0,417 \text{ В.}$$

Задача 7

Составьте схему гальванического элемента, в котором самопроизвольно протекает реакция $\text{Sn}^{2+} + \text{H}_2 = \text{Sn} + 2\text{H}^+$. Определите pH раствора электролита водородного электрода, если оловянный электрод стандартный, а ЭДС элемента равна 0,1 В. Рассчитайте значения ΔG электрохимической реакции и константу равновесия K_P .

Решение

Из суммарного уравнения реакции следует, что водород (H_2) окисляется, а ионы Sn^{2+} восстанавливаются. Таким образом, водородный электрод – анод, а оловянный – катод. Запишем схему гальванического элемента и уравнения анодно-катодных процессов:



Так как, по условию задачи, оловянный электрод – стандартный, то значение его потенциала будет $\varphi_{Sn^{2+}/Sn}^0 = -0,136$ В (таблица А.1).

ЭДС элемента равна 0,1 В, отсюда

$$E = \varphi_K - \varphi_A = \varphi_{Sn^{2+}/Sn}^0 - \varphi_{2H^+/H_2};$$

$$0,1 = -0,136 - \varphi_{2H^+/H_2}, \quad \varphi_{2H^+/H_2} = -0,136 - 0,1 = -0,236 \text{ В}.$$

$$\text{Так как } \varphi_{2H^+/H_2} = -0,059 pH, \quad \text{значение } pH = \frac{-0,236}{-0,059} = 4.$$

В соответствии с (2.11) и (2.13) определим изменение свободной энергии Гиббса ΔG и значение константы равновесия K_r :

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E = -2 \cdot 96\,500 \cdot 0,1 = -19,3 \text{ кДж/моль};$$

$$\lg K_p = \frac{n \cdot E}{0,059} = \frac{2 \cdot 0,1}{0,059} = 3,38, \quad K_p = 10^{3,38}.$$

Задача 8

Можно ли полностью восстановить медь из раствора ее соли железными опилками?

Решение

Константа равновесия реакции $Fe + Cu^{2+} = Cu + Fe^{2+}$ выражается уравнением

$$K = \frac{C_{Fe^{2+}}}{C_{Cu^{2+}}}.$$

Разность стандартных потенциалов полуреакций

$$Fe^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Fe, \quad \varphi_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,440 \text{ В},$$

$$Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Cu, \quad \varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0,337 \text{ В}$$

определяется как $\Delta\varphi = E^0 = 0,337 - (-0,44) = 0,78 \text{ В}$.

Логарифм константы равновесия связан с разностью потенциалов соотношениями ((2.11), (2.12), (2.13)), следовательно,

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

Из расчета следует, что в состоянии равновесия концентрация ионов Fe^{2+} в растворе будет больше концентрации оставшихся в нем ионов Cu^{2+} в 10^{26} раз, следовательно, данная реакция практически необратима, т. е. вся медь восстанавливается из раствора ее соли железными опилками.

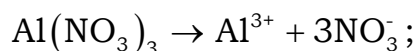
Задача 9

Гальванический элемент состоит из алюминиевого электрода, погруженного в 0,003 М раствор нитрата алюминия, и водородного электрода, погруженного в 0,0001 М раствор соляной кислоты (степени электролитической диссоциации $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и HCl равны 100 %, $T = 298 \text{ К}$ и $P_{\text{H}_2} = 101,325 \text{ кПа}$). Чему равна концентрационная поляризация анода? Как изменится в связи с этим ЭДС элемента, если в процессе работы концентрация ионов Al^{3+} меняется от 0,003 до 0,1 моль/л?

Решение

Определим начальные электродные потенциалы анода и катода гальванического элемента.

Сильные электролиты диссоциируют необратимо:



$$C_{\text{Al}^{3+}} = n \cdot \alpha \cdot C_{\text{M}} = 1 \cdot 1 \cdot 0,003 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Электродный потенциал алюминия

$$\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = \varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg C_{\text{Al}^{3+}} = -1,66 + \frac{0,059}{3} \cdot \lg 3 \cdot 10^{-3} = -1,71 \text{ В}.$$

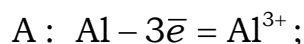
Потенциал водородного электрода равен $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{ pH}$.

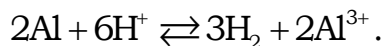
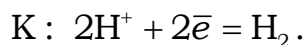
Для определения pH 0,0001 М раствора HCl рассчитаем концентрацию ионов H^+ в этом растворе: $C_{\text{H}^+} = n \cdot \alpha \cdot C_{\text{M}} = 1 \cdot 1 \cdot 0,0001 = 10^{-4} \text{ моль/л}$ ($n = 1$, $\alpha = 1$).

Подставляя значения, получим $\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg 10^{-4} = 4$ и соответственно $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot 4 = -0,23 \text{ В}$.

Поскольку $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} > \varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}$, то катодом этого гальванического элемента будет водородный электрод, а анодом – алюминиевый электрод.

В соответствии с этим работает следующая гальваническая цепь:





$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} - \varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -0,23 - (-1,71) = 1,48 \text{ В}.$$

Концентрационную поляризацию анода можно определить, используя соотношение (2.8):

$$E_{\text{поляри}} = \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{C_2}{C_1} = \frac{0,059}{3} \cdot \lg \frac{0,1}{0,003} = 0,019 \cdot 1,523 = 0,029 \text{ В}.$$

С учетом концентрационной поляризации потенциал алюминиевого электрода равен

$$\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,71 \text{ В} + 0,029 = -1,68 \text{ В}.$$

Конечная ЭДС гальванического элемента равна

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} - \varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -0,23 - (-1,68) = 1,45 \text{ В}.$$

ЭДС гальванического элемента в процессе работы уменьшится на 0,03 В, $\Delta E = 1,48 - 1,45 = 0,03 \text{ В}$.

1.3 ТЕСТЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1.1.1 Варианты тестовых заданий 1-го уровня сложности

Вариант 1

1. Определите, в каком направлении при стандартных условиях протекает реакция $\text{Zn} + 2\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{Ag}$:

- а) в прямом направлении; в) равновероятна в обоих направлениях;
б) в обратном направлении; г) без расчета определить нельзя.

2. Укажите металл с наибольшей восстановительной активностью:

- а) Li б) Zn в) Fe г) Cu.

3. Какой схеме гальванического элемента соответствует токообразующее уравнение электрохимической реакции: $\text{Ni} + \text{Pb}^{2+} = \text{Ni}^{2+} + \text{Pb}$:

- а) $\text{Ni} \mid \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \parallel \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \mid \text{Pb}$; в) $\text{Ni} \mid \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \parallel \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \mid \text{Pb}$;
б) $\text{Ni} \mid \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \parallel \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{Pb}$; г) $\text{Ni} \mid \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O} \mid \text{Pb}?$

Вариант 2

1. Определите, какая из приведенных реакций может самопроизвольно протекать в прямом направлении:

- 1) $\text{Cu} + \text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{Pb}$; 2) $\text{Zn} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$

а) только реакция 1;

в) обе реакции протекают;

б) только реакция 2;

г) обе реакции не протекают.

2. Водные растворы солей а) MgSO_4 , б) KCl , в) CuSO_4 , г) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, с которыми будут реагировать никелевые пластинки, опущенные в них:

1) а, г;

2) б, в;

3) в, г;

4) а, б.

3. У какого из указанных химических гальванических элементов при стандартных условиях ЭДС наибольшая:

а) $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Fe}^{2+} | \text{Fe}$;

в) $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+} || \text{Ag}^+ | \text{Ag}$;

б) $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$;

г) $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Ag}^+ | \text{Ag}?$

Вариант 3

1. Определите, в каком направлении при стандартных условиях протекает реакция $\text{Hg} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{Cu}$

а) в прямом направлении; в) равновероятна в обоих направлениях;

б) в обратном направлении; г) без расчета определить нельзя.

2. Укажите схему водородного электрода:

а) $\text{Pt}, 2\text{H}^+ | \text{H}_2$

б) $\text{Pt} | \text{H}_2, 2\text{H}^+$

в) $\text{H}_2 | 2\text{H}$

г) $\text{Pt}, \text{H}_2 | 2\text{H}^+$

3. Укажите процессы, протекающие на электродах в гальваническом элементе $(-) \text{Mg} | \text{Mg}^{2+} || \text{Ni}^{2+} | \text{Ni}(+)$:

а) $\text{Ni} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$;

б) $\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Ni}$;

в) $\text{Mg} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$;

г) $\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Mg}$.

Вариант 4

1. Определите, какая из приведенных реакций может самопроизвольно протекать в прямом направлении:

1) $2\text{Ag}^+ + \text{Cd} \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{Cd}^{2+}$;

2) $2\text{Ag} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{Cu}$

а) только реакция 1;

в) обе реакции протекают;

б) только реакция 2;

г) обе реакции не протекают.

2. Укажите металл с наибольшей окислительной активностью:

а) Na

б) Mn

в) Ni

г) Cu.

3. Из каких пар приведенных металлов следует составить гальванический элемент, чтобы его ЭДС была максимальной:

а) Zn и Cu;

б) Mg и Ag;

в) Cr и Ag;

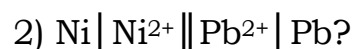
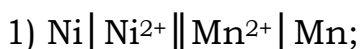
г) Mg и Cu?

Вариант 5

1. Определите, в каком направлении при стандартных условиях протекает реакция $\text{Mn} + \text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{Pb}$:

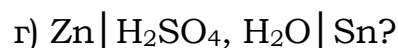
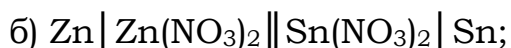
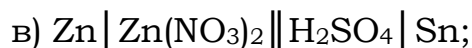
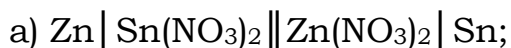
- а) в прямом направлении; в) равновероятна в обоих направлениях;
б) в обратном направлении; г) без расчета определить нельзя.

2. В каком из гальванических элементов никелевый электрод является катодом:



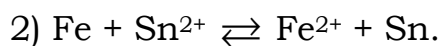
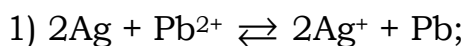
- а) схема 1; в) в обеих схемах является катодом;
б) схема 2; г) в обеих схемах является анодом.

3. Какой схеме гальванического элемента соответствует токообразующее уравнение электрохимической реакции: $\text{Zn} + \text{Sn}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Sn}$:



Вариант 6

1. Определите, какая из приведенных реакций может самопроизвольно протекать в прямом направлении:



- а) только реакция 1; в) обе реакции протекают;
б) только реакция 2; г) обе реакции не протекают.

2. Водные растворы солей а) Na_2SO_4 , б) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, в) AgNO_3 , г) AlCl_3 , с которыми будут реагировать цинковые пластинки, опущенные в них:

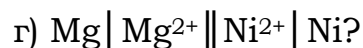
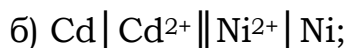
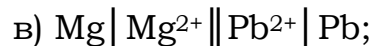
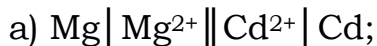
1) а, г;

2) б, в;

3) в, г;

4) а, б.

3. У какого из указанных химических гальванических элементов при стандартных условиях ЭДС наибольшая:



Вариант 7

1. Определите, в каком направлении при стандартных условиях протекает реакция $\text{Sn} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + \text{Fe}$:

- а) в прямом направлении; в) равновероятна в обоих направлениях;
б) в обратном направлении; г) без расчета определить нельзя.

2. Укажите металл с наибольшей восстановительной активностью:

- а) K; б) Sn; в) Ni; г) Ag.

3. Укажите процессы, протекающие на электродах в гальваническом элементе $(-) \text{Mn} | \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O} | \text{Fe}(+)$:

- а) $\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Mn}$; в) $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$;
 б) $\text{Mn} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$; г) $\text{Fe} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$.

Вариант 8

1. Определите, какая из приведенных реакций может самопроизвольно протекать в прямом направлении:



- а) только реакция 1; в) обе реакции протекают;
 б) только реакция 2; г) обе реакции не протекают.

2. В каком из гальванических элементов цинковый электрод является анодом:



- а) схема 1; в) в обеих схемах является катодом;
 б) схема 2; г) в обеих схемах является анодом.

3. Какая из приведенных схем отвечает концентрационному гальваническому элементу:

- а) $(-)\text{Mg} | \text{MgSO}_4(1 \text{ M}) || \text{CuSO}_4(1 \text{ M}) | \text{Cu}(+)$;
 б) $(-)\text{Fe} | \text{Fe}(\text{NO}_3)_2(0,1 \text{ M}) || \text{Sn}(\text{NO}_3)_2(1 \text{ M}) | \text{Sn}(+)$;
 в) $(-)\text{Sn} | \text{Sn}(\text{NO}_3)_2(0,1 \text{ M}) || \text{Sn}(\text{NO}_3)_2(1 \text{ M}) | \text{Sn}$;
 г) $(-)\text{Fe} | \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O} | \text{Sn}(+)$?

Вариант 9

1. Определите, в каком направлении при стандартных условиях протекает реакция $\text{Mg} + 2\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{Ag}$:

- а) в прямом направлении; в) равновероятна в обоих направлениях;
 б) в обратном направлении; г) без расчета определить нельзя.

2. Укажите схему металлического электрода:

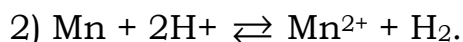
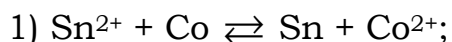
- а) Pt, Ag | Ag⁺; б) Pt, H₂ | 2H⁺; в) Ag | Ag⁺; г) Pt, O₂ | 4OH⁻.

3. Из каких пар приведенных металлов следует составить гальванический элемент, чтобы его ЭДС была максимальной:

- а) Zn и Fe; б) Cr и Cu; в) Sn и Ag; г) Zn и Ag?

Вариант 10

1. Определите, какая из приведенных реакций может самопроизвольно протекать в прямом направлении:



а) только реакция 1;

в) обе реакции протекают;

б) только реакция 2;

г) обе реакции не протекают.

2. Укажите металл с наибольшей окислительной активностью:

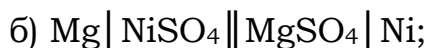
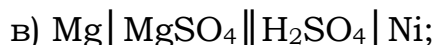
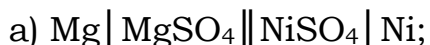
а) Ca;

б) Ag;

в) Cu;

г) Cd.

3. Какой схеме гальванического элемента соответствует токообразующее уравнение электрохимической реакции: $\text{Mg} + \text{Ni}^{2+} = \text{Mg}^{2+} + \text{Ni}$:



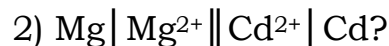
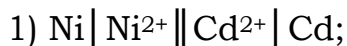
Вариант 11

1. Определите, в каком направлении при стандартных условиях протекает реакция $\text{Ni} + \text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{Co}$

а) в прямом направлении; в) равновероятна в обоих направлениях;

б) в обратном направлении; г) без расчета определить нельзя.

2. В каком из гальванических элементов кадмиевый электрод является катодом:



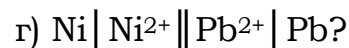
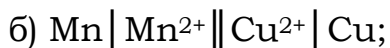
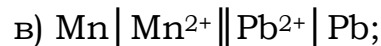
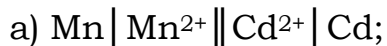
а) схема 1;

в) в обеих схемах является катодом;

б) схема 2;

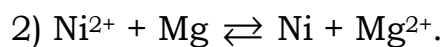
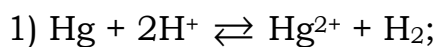
г) в обеих схемах является анодом.

3. У какого из указанных химических гальванических элементов при стандартных условиях ЭДС наибольшая:



Вариант 12

1. Определите, какая из приведенных реакций может самопроизвольно протекать в прямом направлении:



а) только реакция 1;

в) обе реакции протекают;

б) только реакция 2;

г) обе реакции не протекают.

2. Водные растворы солей

а) AgNO_3 , б) HgSO_4 , в) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, г) MgCl_2 ,

с которыми будут реагировать медные пластинки, опущенные в них:

1) а, г; 2) б, в; 3) в, г; 4) а, б.

3. Укажите процессы, протекающие на электродах в гальваническом элементе $(-) \text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Cd}^{2+} | \text{Cd}(+)$:

а) $\text{Cd} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cd}^{2+}$; в) $\text{Zn} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$;

б) $\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cd}$; г) $\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}$.

Вариант 13

1. Определите, в каком направлении при стандартных условиях протекает реакция $\text{Fe} + \text{Cd}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Cd}$:

а) в прямом направлении; в) равновероятна в обоих направлениях;

б) в обратном направлении; г) без расчета определить нельзя.

2. Укажите металл с наибольшей восстановительной активностью:

а) Pb; б) Cr; в) Mn; г) Sn.

3. Из каких пар приведенных металлов следует составить гальванический элемент, чтобы его ЭДС была максимальной:

а) Mn и Cd; б) Mn и Cu; в) Cd и Cu; г) Cd и Pb?

Вариант 14

1. Определите, какая из приведенных реакций может самопроизвольно протекать в прямом направлении:

1) $2\text{Ag}^+ + \text{Pb} \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{Pb}^{2+}$; 2) $\text{Fe}^{2+} + \text{Cu} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{Cu}^{2+}$.

а) только реакция 1; в) обе реакции протекают;

б) только реакция 2; г) обе реакции не протекают.

2. Укажите схему кислородного электрода:

а) $\text{Pt}, \text{O}_2 | 4\text{OH}^-$; б) $\text{Pt} | \text{O}_2, 4\text{OH}^-$; в) $\text{O}_2 | 4\text{OH}^-$; г) $\text{Pt}, 4\text{OH}^- | \text{O}_2$.

3. Какой схеме гальванического элемента соответствует токообразующее уравнение электрохимической реакции: $\text{Sn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Sn}^{2+} + \text{Cu}$:

а) $\text{Sn} | \text{Sn}(\text{NO}_3)_2 || \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 | \text{Cu}$; б) $\text{Sn} | \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 || \text{Sn}(\text{NO}_3)_2 | \text{Cu}$;

в) $\text{Sn} | \text{Sn}(\text{NO}_3)_2 || \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{Cu}$; г) $\text{Sn} | \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O} | \text{Cu}$?

Вариант 15

1. Определите, в каком направлении при стандартных условиях протекает реакция $\text{Fe} + \text{Zn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Zn}$:

- а) в прямом направлении; в) равновероятна в обоих направлениях;
 б) в обратном направлении; г) без расчета определить нельзя.
2. Какое условие отвечает самопроизвольному протеканию электрохимической реакции?

а) $\varphi_{\text{ок}} < \varphi_{\text{восст}}$; б) $\varphi_{\text{А}} > \varphi_{\text{К}}$; в) $\varphi_{\text{ок}} > \varphi_{\text{восст}}$; г) $\varphi_{\text{К}} > 0$?

3. У какого из указанных химических гальванических элементов при стандартных условиях ЭДС наибольшая:

- а) $\text{Ni} | \text{Ni}^{2+} || \text{Ag}^+ | \text{Ag}$; в) $\text{Fe} | \text{Fe}^{2+} || \text{Ag}^+ | \text{Ag}$;
 б) $\text{Cd} | \text{Cd}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$; г) $\text{Sn} | \text{Sn}^{2+} || \text{Pb}^{2+} | \text{Pb}$?

Вариант 16

1. Определите, какая из приведенных реакций может самопроизвольно протекать в прямом направлении:



- а) только реакция 1; в) обе реакции протекают;
 б) только реакция 2; г) обе реакции не протекают.

2. Укажите металл с наибольшей окислительной активностью:

- а) Cd; б) K; в) Hg; г) Co.

3. Укажите процессы, протекающие на электродах в гальваническом элементе $(-) \text{Zn} | \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O} | \text{Sn}(+)$:

- а) $\text{Zn} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$; б) $\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}$;
 в) $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$; г) $\text{Sn} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$.

Вариант 17

1. Определите, в каком направлении при стандартных условиях протекает реакция $\text{Zn} + \text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Ni}$:

- а) в прямом направлении; в) равновероятна в обоих направлениях;
 б) в обратном направлении; г) без расчета определить нельзя.

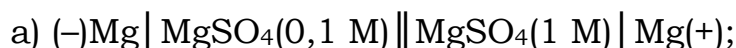
2. Водные растворы солей

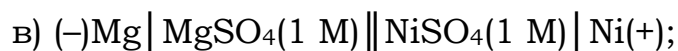
- а) SnCl_2 , б) Na_2SO_4 , в) $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$, г) FeSO_4 ,

с которыми будут реагировать магниевые пластинки, опущенные в них:

- 1) а, г; 2) б, в; 3) в, г; 4) а, б.

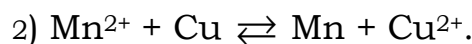
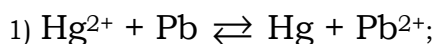
3. Какая из приведенных схем отвечает концентрационному гальваническому элементу:





Вариант 18

1. Определите, какая из приведенных реакций может самопроизвольно протекать в прямом направлении:



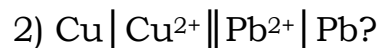
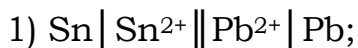
а) только реакция 1;

в) обе реакции протекают;

б) только реакция 2;

г) обе реакции не протекают.

2. В каком из гальванических элементов свинцовый электрод является анодом:



а) схема 1;

в) в обеих схемах является катодом;

а) схема 2;

г) в обеих схемах является анодом.

3. Из каких пар приведенных металлов следует составить гальванический элемент, чтобы его ЭДС была максимальной:

а) Ni и Pb;

б) Zn и Ni;

в) Mg и Pb;

г) Mg и Ni?

Вариант 19

1. Определите, в каком направлении при стандартных условиях протекает реакция $\text{Pb} + \text{Cd}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{Zn}$:

а) в прямом направлении; в) равновероятна в обоих направлениях;

б) в обратном направлении; г) без расчета определить нельзя.

2. Укажите металл с наибольшей восстановительной активностью:

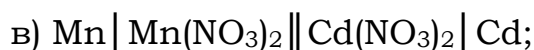
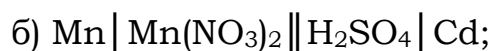
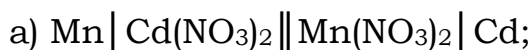
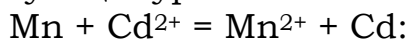
а) Cu;

б) Co;

в) Mg;

г) Ag.

3. Какой схеме гальванического элемента соответствует токообразующее уравнение электрохимической реакции:



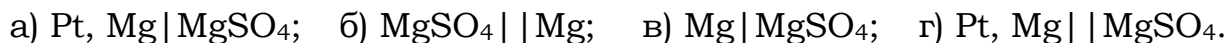
Вариант 20

1. Определите, какая из приведенных реакций может самопроизвольно протекать в прямом направлении:



- а) только реакция 1; в) обе реакции протекают;
б) только реакция 2; г) обе реакции не протекают.

2. Укажите схему магниевых электрода:



3. У какого из указанных химических гальванических элементов при стандартных условиях ЭДС наибольшая:



Вариант 21

1. Определите, в каком направлении при стандартных условиях протекает реакция $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$:

- а) в прямом направлении; в) равновероятна в обоих направлениях;
б) в обратном направлении; г) без расчета определить нельзя.

2. В каком из гальванических элементов марганцевый электрод является катодом:



- а) схема 1; в) в обеих схемах является катодом;
б) схема 2; г) в обеих схемах является анодом.

3. Укажите процессы, протекающие на электродах в гальваническом элементе $(-) \text{Cu} | \text{Cu}^{2+} || \text{Ag}^+ | \text{Ag}(+)$:



Вариант 22

1. Определите, какая из приведенных реакций может самопроизвольно протекать в прямом направлении:



- а) только реакция 1; в) обе реакции протекают;
б) только реакция 2; г) обе реакции не протекают.

2. Укажите металл с наибольшей окислительной активностью:

- а) Ni; б) Zn; в) Pb; г) Ca.

3. Из каких пар приведенных металлов следует составить гальванический элемент, чтобы его ЭДС была максимальной:

- а) Cr и Ni; б) Zn и Ni; в) Cr и Cu; г) Zn и Ag?

Вариант 23

1. Определите, в каком направлении при стандартных условиях протекает реакция $\text{Cd} + \text{Zn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{Zn}$:

- а) в прямом направлении; в) равновероятна в обоих направлениях;

- б) в обратном направлении; г) без расчета определить нельзя.

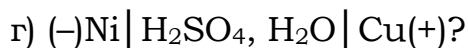
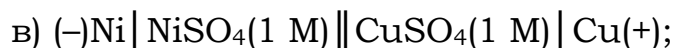
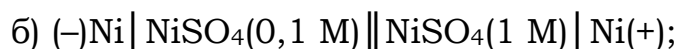
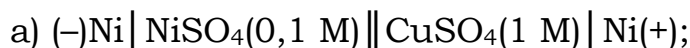
2. Водные растворы солей

- а) K_2SO_4 , б) AgNO_3 , в) CuCl_2 , г) CrCl_3 ,

с которыми будут реагировать свинцовые пластинки, опущенные в них:

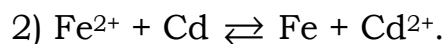
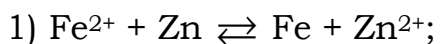
- 1) а, г; 2) б, в; 3) в, г; 4) а, б.

3. Какая из приведенных схем отвечает концентрационному гальваническому элементу:



Вариант 24

1. Определите, какая из приведенных реакций может самопроизвольно протекать в прямом направлении:



- а) только реакция 1;

- в) обе реакции протекают;

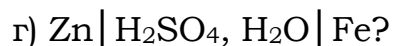
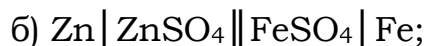
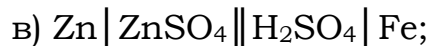
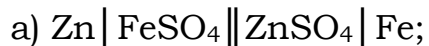
- б) только реакция 2;

- г) обе реакции не протекают.

2. Укажите схему водородного электрода:

- а) $\text{Pt}, \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{H}_2;$ б) $\text{Pt} | \text{H}_2, \text{H}_2\text{SO}_4;$ в) $\text{H}_2 | \text{H}_2\text{SO}_4;$ г) $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{H}_2\text{SO}_4.$

3. Какой схеме гальванического элемента соответствует токообразующее уравнение электрохимической реакции: $\text{Zn} + \text{Fe}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Fe}$:



Вариант 25

1. Определите, в каком направлении при стандартных условиях протекает реакция $\text{Fe} + 2\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{Ag}$:

- а) в прямом направлении; в) равновероятна в обоих направлениях;
б) в обратном направлении; г) без расчета определить нельзя.

2. Укажите металл с наибольшей восстановительной активностью:

- а) Bi; б) Mn; в) Cu; г) Ba.

3. У какого из указанных химических гальванических элементов при стандартных условиях ЭДС наибольшая:

- а) $\text{Mn} | \text{Mn}^{2+} || \text{Ag}^+ | \text{Ag}$; в) $\text{Mn} | \text{Mn}^{2+} || \text{Pb}^{2+} | \text{Pb}$;
б) $\text{Pb} | \text{Pb}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$; г) $\text{Pb} | \text{Pb}^{2+} || \text{Ag}^+ | \text{Ag}$?

Вариант 26

1. Определите, какая из приведенных реакций может самопроизвольно протекать в прямом направлении:

- 1) $\text{Co} + \text{Zn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{Zn}$; 2) $\text{Ca} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2$.

- а) только реакция 1; в) обе реакции протекают;
б) только реакция 2; г) обе реакции не протекают.

2. В каком из гальванических элементов медный электрод является анодом:

- 1) $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+} || \text{Mn}^{2+} | \text{Mn}$; 2) $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+} || \text{Ag}^+ | \text{Ag}$?

- а) схема 1; в) в обеих схемах является катодом;
б) схема 2; г) в обеих схемах является анодом.

3. Укажите процессы, протекающие на электродах в гальваническом элементе $(-) \text{Ni} | \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O} | \text{Cu}(+)$:

- а) $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$; в) $\text{Cu} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$;
б) $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}$; г) $\text{Ni} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$.

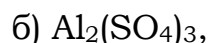
Вариант 27

1. Определите, в каком направлении при стандартных условиях протекает реакция $2\text{Ag} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{Cu}$

- а) в прямом направлении; в) равновероятна в обоих направлениях;
б) в обратном направлении; г) без расчета определить нельзя.

2. Водные растворы солей

- а) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, в) FeCl_2 ,



с которыми будут реагировать оловянные пластинки, опущенные в них:

1) а, г;

2) б, в;

3) в, г;

4) а, б.

3. Из каких пар приведенных металлов следует составить гальванический элемент, чтобы его ЭДС была максимальной:

а) Cd и Ag;

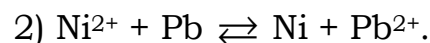
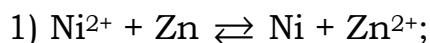
б) Pb и Cu;

в) Cd и Pb;

г) Pb и Ag?

Вариант 28

1. Определите, какая из приведенных реакций может самопроизвольно протекать в прямом направлении:



а) только реакция 1;

в) обе реакции протекают;

б) только реакция 2;

г) обе реакции не протекают.

2. Укажите металл с наибольшей окислительной активностью:

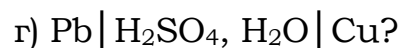
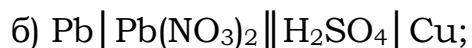
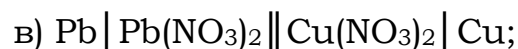
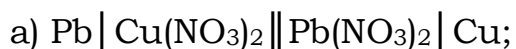
а) Cd;

б) Ni;

в) Cr;

г) Ca.

3. Какой схеме гальванического элемента соответствует токообразующее уравнение электрохимической реакции: $\text{Pb} + \text{Cu}^{2+} = \text{Pb}^{2+} + \text{Cu}$:



Вариант 29

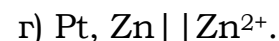
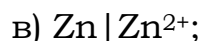
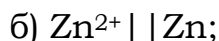
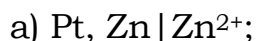
1. Определите, в каком направлении при стандартных условиях протекает реакция $\text{Mg} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{Sn}$:

а) в прямом направлении; в) равновероятна в обоих направлениях;

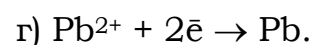
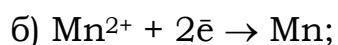
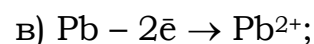
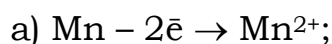
б) в обратном направлении;

г) без расчета определить нельзя.

2. Укажите схему цинкового электрода:

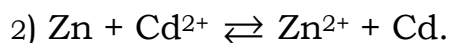
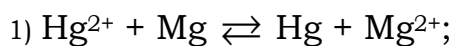


3. Укажите процессы, протекающие на электродах в гальваническом элементе $(-) \text{Mn} | \text{Mn}^{2+} || \text{Pb}^{2+} | \text{Pb}(+)$:



Вариант 30

1. Определите, какая из приведенных реакций может самопроизвольно протекать в прямом направлении:



а) только реакция 1;

в) обе реакции протекают;

б) только реакция 2;

г) обе реакции не протекают.

2. При какой концентрации ионов металла в растворе электролита потенциал металлического электрода равен стандартному:

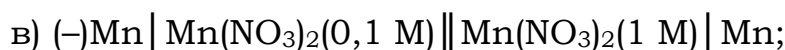
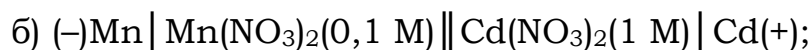
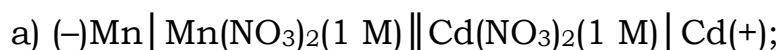
а) меньше 1 моль/л;

в) нельзя определить;

б) больше 1 моль/л;

г) равной 1 моль/л?

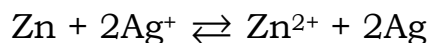
3. Какая из приведенных схем отвечает концентрационному гальваническому элементу:



1.1.2 Варианты тестовых заданий 2-го уровня сложности

Вариант 1

1. Для реакции



ΔG_{298}^0 , исходя из значений стандартных электродных потенциалов, равно (кДж/моль):

а) -301,47;

б) 150,54;

в) -301,47;

г) -150,54.

2. Электродный потенциал никелевого электрода, погруженного в 0,2 М раствор сульфата никеля (II), равен (В):

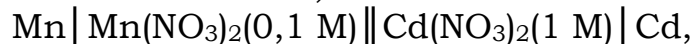
а) -0,2;

б) -0,29;

в) -0,27;

г) -0,25.

3. ЭДС гальванического элемента, составленного по схеме



равна (В):

а) 0,81;

б) -0,797;

в) 0,797;

г) 0,796.

Вариант 2

1. Электродный потенциал водородного электрода, погруженного в 0,01 М раствор серной кислоты, равен (В):

а) 0;

б) -0,1;

в) -0,118;

г) 0,2.

2. Концентрация ионов магния, если магниевый электрод в растворе его соли имеет потенциал $-2,42$ В при температуре 25°C , равна (моль/л):

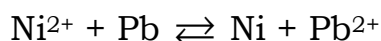
- а) 0,098; б) 0,005; в) 0,98; г) 0,01.

3. ЭДС элемента, в котором при 25°C установилось равновесие $\text{Pb} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{Cu}$ при концентрации ионов свинца и меди равных соответственно 0,01 и 0,1 моль/л, равна (В):

- а) $-0,386$; б) 0,492; в) 1,51; г) 0,386.

Вариант 3

1. Для реакции



ΔG_{298}^0 , исходя из значений стандартных электродных потенциалов, равно (кДж/моль):

- а) 23,932; б) 47,864; в) $-23,932$; г) 11,966.

2. Электродный потенциал системы $\text{Ag}^+ | \text{Ag}$ равен ..., если концентрация ионов серебра в растворе равна 0,1 моль/л (В):

- а) 0,69; б) 1,69; в) 0,74; г) 0,799.

3. ЭДС гальванического элемента, образованного железным электродом, погруженным в 0,1 М раствор сульфата железа (II), и медным электродом, погруженным в 0,1 М раствор сульфата меди (II), равна (В):

- а) $-0,39$; б) 0,39; в) 0,78; г) 0,74.

Вариант 4

1. $p\text{H}$ раствора, если потенциал водородного электрода в водном растворе составляет $-0,145$ В, равен:

- а) 0,145; б) 2,46; в) $-2,46$; г) 288,4.

2. Концентрация ионов алюминия, если алюминиевый электрод в растворе его соли имеет потенциал $-1,72$ В при температуре 25°C , равна (моль/л):

- а) 0,001; б) 0,83; в) $-0,84$; г) 0,84.

3. ЭДС гальванического элемента, составленного по схеме

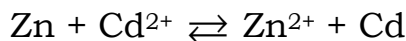


равна (В):

- а) 0,53; б) 0,463; в) $-0,463$; г) $-0,926$;

Вариант 5

1. Для реакции



ΔG_{298}^0 , исходя из значений стандартных электродных потенциалов, равно (кДж/моль):

- а) 69,480; б) 34,740; в) -34,740; г) -69,480.

2. Электродный потенциал системы $\text{Co}^{2+}|\text{Co}$ равен ..., если концентрация ионов кобальта в растворе равна 0,1 моль/л (В):

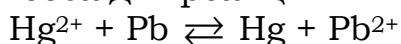
- а) -0,613; б) 0,36; в) -0,3065; г) -0,277.

3. ЭДС элемента, в котором при 25 °С установилось равновесие $\text{Mn} + \text{Cd}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{Cd}$ при концентрации ионов марганца и кадмия равных соответственно 0,1 и 0,01 моль/л, равна (В):

- а) 0,7465; б) 0,7365; в) 0,3853; г) -0,7365.

Вариант 6

1. Изменение энергии Гиббса для реакции



при стандартных условиях (исходя из значений стандартных электродных потенциалов) равно (кДж/моль):

- а) -189,140; б) 94,57; в) 189,140; г) 116,93.

2. Концентрация ионов меди, если медный электрод в растворе его соли имеет потенциал 0,25 В при температуре 25°С, равна (моль/л):

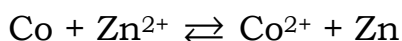
- а) 0,04786; б) 0,001; в) 4,786; г) 0,01.

3. ЭДС гальванического элемента, состоящего из металлического никеля, погруженного в 0,1 М раствор нитрата никеля (II), и металлического серебра, погруженного в 0,02 М раствор нитрата серебра, равна (В):

- а) -1,049; б) 0,98; в) 1,049; г) -0,549.

Вариант 7

1. Для реакции



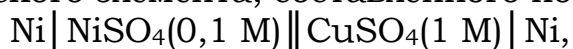
ΔG_{298}^0 , исходя из значений стандартных электродных потенциалов, равно (кДж/моль):

- а) -93,8; б) 0,486; в) -0,486; г) 93,8.

2. Электродный потенциал медного электрода, погруженного в 0,6 М раствор сульфата меди, равен (В):

- а) 0,323; б) 0,33; в) 0,337; г) 0,32.

3. ЭДС гальванического элемента, составленного по схеме



равна (В):

- а) 0,62; б) 0,117; в) 0; г) -0,117.

Вариант 8

1. Электродный потенциал водородного электрода, погруженного в раствор электролита с $pH=12$, равен (В):

- а) $-0,71$; б) $0,71$; в) 0 ; г) $-0,063$.

2. Концентрация ионов марганца, если марганцевый электрод в растворе его соли имеет потенциал $-1,23$ В при температуре $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, равна (моль/л):

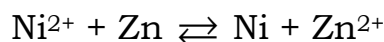
- а) $0,02$; б) $-496,57$; в) $0,076$; г) $-0,076$.

3. ЭДС элемента, в котором при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ установилось равновесие $\text{Cd} + 2\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2\text{Ag}$ при концентрации ионов кадмия и серебра равных соответственно 10^{-2} и 10^{-3} моль/л, равна (В):

- а) $1,343$; б) $1,18$; в) $1,084$; г) $0,563$.

Вариант 9

1. Для реакции



ΔG_{298}^0 , исходя из значений стандартных электродных потенциалов, равно (кДж/моль):

- а) $-49,0045$; б) $49,0045$; в) $-99,009$; г) $99,009$.

2. Электродный потенциал системы $\text{Mg}^{2+} | \text{Mg}$ равен ..., если концентрация ионов магния в растворе равна $0,1$ моль/л (В):

- а) $-0,059$; б) $-2,363$; в) $-1,1965$; г) $-2,393$.

3. ЭДС гальванического элемента, образованного марганцевым электродом, погруженным в $0,1$ М раствор сульфата марганца (II), и медным электродом, погруженным в $0,1$ М раствор сульфата меди (II), равна (В):

- а) $0,68$; б) $0,17$; в) $1,52$; г) $0,34$.

Вариант 10

1. При каком значении pH потенциал водородного электрода минимальный:

- а) 0 ; б) 1 ; в) 14 ; г) $7?$

2. Концентрация ионов цинка, если потенциал цинкового электрода на $0,015$ В меньше его стандартного электродного потенциала, равна (моль/л):

- а) $0,310$; б) $-0,763$; в) $-0,3815$; г) $0,748$.

3. ЭДС гальванического элемента, составленного по схеме

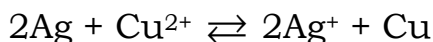


равна (В):

- а) $0,473$; б) $0,421$; в) $0,414$; г) $0,412$.

Вариант 11

1. Для реакции



ΔG_{298}^0 , исходя из значений стандартных электродных потенциалов, равно (кДж/моль):

- а) –90,324; б) 44,583; в) 90,324; г) 90324.

2. Электродный потенциал системы $\text{Sn}^{2+}|\text{Sn}$ равен ..., если концентрация ионов олова в растворе равна 0,1 моль/л (В):

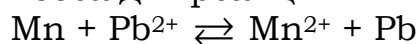
- а) –0,85; б) –0,17; в) –0,161; г) 0,85.

3. ЭДС элемента, в котором при 25 °С установилось равновесие $\text{Ni} + \text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{Pb}$ при концентрации никеля и свинца равных соответственно 0,01 и 0,02 моль/л, равна (В):

- а) 0,133; б) 0,124; в) –0,124; г) 0,144.

Вариант 12

1. Изменение энергии Гиббса для реакции



при стандартных условиях (исходя из значений стандартных электродных потенциалов) равно (кДж/моль):

- а) –101,61; б) 101,61; в) –203,229; г) 203,229.

2. Концентрация ионов хрома, если хромовый электрод в растворе его соли имеет потенциал –0,77 В при температуре 25°С, равна (моль/л):

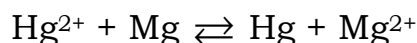
- а) 0,096; б) 0,048; в) 0,024; г) 0,072.

3. ЭДС гальванического элемента, состоящего из металлического магния, погруженного в 0,2 М раствор сульфата магния, и металлического цинка, погруженного в 0,1 М раствор сульфата цинка, равна (В):

- а) 1,561; б) 2,01; в) 1,591; г) 0,78.

Вариант 13

1. Для реакции



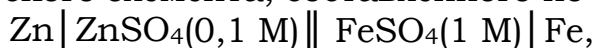
ΔG_{298}^0 , исходя из значений стандартных электродных потенциалов, равно (кДж/моль):

- а) 301445; б) –620,881; в) 310,44; г) –310,44.

2. Электродный потенциал системы $\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}$ равен ..., если концентрация ионов кадмия в растворе равна 0,1 моль/л (В):

- а) 0,0403; б) –0,0403; в) –0,433; г) –0,403.

3. ЭДС гальванического элемента, составленного по схеме



равна (В):

- а) 0,457; б) 0,363; в) 0,727; г) 0,353.

Вариант 14

1. Электродный потенциал водородного электрода, погруженного в 0,01 М раствор гидроксида натрия, равен (В):

- а) 0; б) -1,42; в) -0,71; г) 0,71.

2. Концентрация ионов железа, если железный электрод в растворе его соли имеет потенциал -0,49 В при температуре 25°C, равна (моль/л):

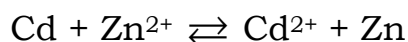
- а) 0,25; б) 0,02; в) 0,2; г) -0,45.

3. ЭДС элемента, в котором при 25 °С установилось равновесие $\text{Zn} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Sn}$ при концентрации ионов цинка и олова равных соответственно 10^{-3} и 10^{-2} моль/л, равна (В):

- а) -0,657; б) 0,627; в) -0,627; г) 0,633.

Вариант 15

1. Для реакции



ΔG_{298}^0 , исходя из значений стандартных электродных потенциалов, равно (кДж/моль):

- а) 238,548; б) 59,637; в) 119,274; г) 69,48.

2. Электродный потенциал серебряного электрода, погруженного в 0,04 М раствор нитрата серебра, равен (В):

- а) 0,588; б) 0,846; в) 0,717; г) 0,799.

3. ЭДС гальванического элемента, образованного магниевым электродом, погруженным в 0,1 М раствор нитрата магния, и никелевым электродом, погруженным в 0,2 М раствор нитрата никеля, равна (В):

- а) 2,113; б) 2,1219; в) 2,1292; г) 2,0863.

Вариант 16

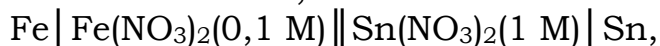
1. pH раствора, если потенциал водородного электрода в водном растворе составляет -0,201 В, равен:

- а) 3,41; б) 7,0; в) 6,5; г) 3,89;

2. Концентрация ионов кадмия, если кадмиевый электрод в растворе его соли имеет потенциал -0,45 В при температуре 25 °С, равна (моль/л):

- а) 0,25; б) 2,5; в) 0,025; г) 0,625.

3. ЭДС гальванического элемента, составленного по схеме

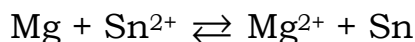


равна (В):

- а) 0,334; б) 0,304; в) -0,304; г) 0,424.

Вариант 17

1. Для реакции



ΔG_{298}^0 , исходя из значений стандартных электродных потенциалов, равно (кДж/моль):

- а) 215,056; б) 214,9055; в) -214,9055; г) -429,811.

2. Электродный потенциал системы $\text{Cr}^{3+}|\text{Cr}$ равен ..., если концентрация ионов хрома в растворе равна 0,1 моль/л (В):

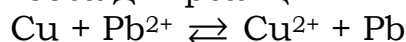
- а) -0,724; б) -0,744; в) -0,764; г) -0,788.

3. ЭДС элемента, в котором при 25 °С установилось равновесие $\text{Pb} + 2\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{Ag}$ при концентрации ионов свинца и серебра равных соответственно 0,02 и 0,01 моль/л, равна (В):

- а) 0,963; б) 0,86; в) 0,915; г) 0,945.

Вариант 18

1. Изменение энергии Гиббса для реакции



при стандартных условиях (исходя из значений стандартных электродных потенциалов) равно (кДж/моль):

- а) 89,359; б) 44,6795; в) -89,359; г) -44,6795.

2. Концентрация ионов кобальта, если кобальтовый электрод в растворе его соли имеет потенциал -0,33 В при температуре 25°C, равна (моль/л):

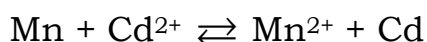
- а) 0,16; б) 0,016; в) 6,1; г) 0,61.

3. ЭДС гальванического элемента, состоящего из металлического алюминия, погруженного в 0,01 М раствор сульфата алюминия, и металлического никеля, погруженного в 0,01 М раствор сульфата никеля (II), равна (В):

- а) 1,39; б) 1,411; в) 1,45; г) 1,399.

Вариант 19

1. Для реакции



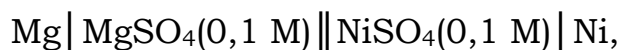
ΔG_{298}^0 , исходя из значений стандартных электродных потенциалов, равно (кДж/моль):

- а) -37,442; б) 74,884; в) -149,768; г) 149,768.

2. Электродный потенциал системы $\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}$ равен ..., если концентрация ионов свинца в растворе равна 0,1 моль/л (В):

- а) -0,292; б) -0,125; в) -0,155; г) 0,189.

3. ЭДС гальванического элемента, составленного по схеме



равна (В):

- а) 2,113; б) 2,1143; в) 2,533; г) 2,532.

Вариант 20

1. Электродный потенциал водородного электрода, погруженного в раствор с концентрацией ионов водорода 0,01 моль/л, равен (В):

- а) 0,182; б) -0,118; в) 0; г) -0,182.

2. Концентрация ионов меди, если потенциал медного электрода на 0,02 В меньше его стандартного электродного потенциала, равна (моль/л):

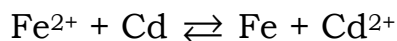
- а) 1,89; б) 0,63; в) 0,21; г) 0,26;

3. ЭДС элемента, в котором при 25 °С установилось равновесие $\text{Mg} + \text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{Ni}$ при концентрации ионов магния и никеля равных соответственно 10^{-2} и 10^{-3} моль/л, равна (В):

- а) 2,28; б) 2,14; в) 2,08; г) 2,18.

Вариант 21

1. Для реакции



ΔG_{298}^0 , исходя из значений стандартных электродных потенциалов, равно (кДж/моль):

- а) -7,141 б) -3,575 в) 3,575 г) 7,141

2. Электродный потенциал магниевое электрода, погруженного в 0,08 М раствор хлорида магния, равен (В):

- а) -2,363; б) -2,395; в) -2,386; г) -2,569.

3. ЭДС гальванического элемента, образованного никелевым электродом, погруженным в 0,1 М раствор сульфата никеля (II), и медным электродом, погруженным в 0,01 М раствор сульфата меди (II), равна (В):

- а) 0,358; б) 0,598; в) 0,695; г) 0,558.

Вариант 22

1. При каком значении pH потенциал водородного электрода максимальный:

- а) 0; б) 1; в) 14; г) 7?

2. Концентрация ионов свинца, если свинцовый электрод в растворе его соли имеет потенциал -0,17 В при температуре 25°C, равна (моль/л):

- а) 0,6; б) 0,03; в) 0,126; г) 1,2.

3. ЭДС гальванического элемента, составленного по схеме

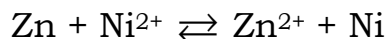


равна (В):

- а) 0,627; б) 0,59; в) 0,29; г) 0,6.

Вариант 23

1. Для реакции



ΔG_{298}^0 , исходя из значений стандартных электродных потенциалов, равно (кДж/моль):

- а) –99,009; б) 49,955; в) –49,955; г) –49955.

2. Электродный потенциал системы $\text{Fe}^{2+} \mid \text{Fe}$ равен ..., если концентрация ионов железа в растворе равна 0,1 моль/л (В):

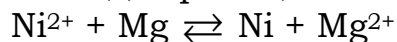
- а) –0,381; б) –0,34; в) –0,47; г) –0,44.

3. ЭДС элемента, в котором при 25 °С установилось равновесие $\text{Co} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{Sn}$ при концентрации ионов кобальта и олова равных соответственно 0,01 и 0,1 моль/л, равна (В):

- а) 0,17; б) 0,27; в) 0,1; г) 0,36.

Вариант 24

1. Изменение энергии Гиббса для реакции



при стандартных условиях (исходя из значений стандартных электродных потенциалов) равно (кДж/моль):

- а) 203904; б) –203,9045; в) –407,809; г) 203,9045.

2. Концентрация ионов цинка, если цинковый электрод в растворе его соли имеет потенциал –0,79 В при температуре 25°C, равна (моль/л):

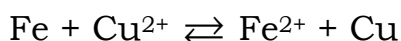
- а) 0,121; б) 1,136; в) 0,141; г) 0,169.

3. ЭДС гальванического элемента, состоящего из металлического алюминия, погруженного в 0,01 М раствор нитрата алюминия, и металлического серебра, погруженного в 0,1 М раствор нитрата серебра, равна (В):

- а) 2,12; б) 2,44; в) 2,36; г) 2,64.

Вариант 25

1. Для реакции



ΔG_{298}^0 , исходя из значений стандартных электродных потенциалов, равно (кДж/моль):

- а) 149,96; б) –149,96; в) 74,98; г) –74,98.

2. Электродный потенциал системы $\text{Al}^{3+}|\text{Al}$ равен ..., если концентрация ионов алюминия в растворе равна 0,1 моль/л (В):

- а) -1,48; б) -1,62; в) -1,662; г) -1,68.

3. ЭДС гальванического элемента, составленного по схеме



равна (В):

- а) 0,164; б) 0,136; в) 0,13; г) 0,124.

Вариант 26

1. Электродный потенциал водородного электрода, погруженного в раствор с концентрацией ионов водорода 0,02 моль/л, равен (В):

- а) 0,1 б) -0,05 в) -0,1 г) 0,2

2. Концентрация ионов никеля, если никелевый электрод в растворе его соли имеет потенциал -0,31 В при температуре 25 °С, равна (моль/л):

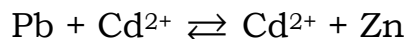
- а) 0,01; б) 0,02; в) 0,1; г) 0,2.

3. ЭДС элемента, в котором при 25 °С установилось равновесие $\text{Zn} + 2\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{Ag}$ при концентрации ионов цинка и серебра равных соответственно 0,1 и 0,01 моль/л, равна (В):

- а) 1,46 б) 1,28 в) 1,47 г) 1,66

Вариант 27

1. Для реакции



ΔG_{298}^0 , исходя из значений стандартных электродных потенциалов, равно (кДж/моль):

- а) -53,461 б) 53,461 в) 26,73 г) -26,73

2. Электродный потенциал системы $\text{Mn}^{2+}|\text{Mn}$ равен ..., если концентрация ионов марганца в растворе равна 0,1 моль/л (В):

- а) -1,21; б) -1,179; в) -1,329; г) -1,269.

3. ЭДС гальванического элемента, образованного цинковым электродом, погруженным в 0,01 М раствор нитрата цинка, и медным электродом, погруженным в 0,1 М раствор нитрата меди (II), равна (В):

- а) 0,87; б) 0,86; в) 1,13; г) 1,33.

Вариант 28

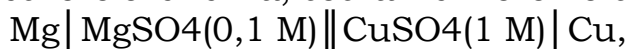
1. pH раствора, если потенциал водородного электрода в водном растворе составляет -0,118 В, равен:

- а) 7; б) 2; в) 3; г) 5.

2. Концентрация ионов олова, если оловянный электрод в растворе его соли имеет потенциал $-0,18$ В при температуре $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, равна (моль/л):

- а) 0,057; б) 0,025; в) 0,032; г) 0,32.

3. ЭДС гальванического элемента, составленного по схеме

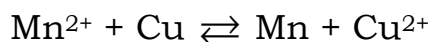


равна (В):

- а) 2,39; б) 2,88; в) 2,56; г) 2,73.

Вариант 29

1. Для реакции



ΔG_{298}^0 , исходя из значений стандартных электродных потенциалов, равно (кДж/моль):

- а) $-292,588$; б) $-146,294$; в) $146,294$; г) $292,588$.

2. Электродный потенциал цинкового электрода, погруженного в $0,01$ М раствор нитрата цинка, равен (В):

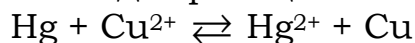
- а) $-0,822$; б) $-0,763$; в) $-0,684$; г) $-0,623$.

3. ЭДС элемента, в котором при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ установилось равновесие $\text{Fe} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Sn}$ при концентрации ионов железа и олова равных соответственно 10^{-3} и 10^{-2} моль/л, равна (В):

- а) 0,29; б) 0,61; в) 0,33; г) 0,54.

Вариант 30

1. Изменение энергии Гиббса для реакции



при стандартных условиях (исходя из значений стандартных электродных потенциалов) равно (кДж/моль):

- а) 99,781; б) 49,8905; в) $-49,8905$; г) $-65,5302$.

2. Концентрация ионов серебра, если серебряный электрод в растворе его соли имеет потенциал $0,71$ В при температуре 25°C , равна (моль/л):

- а) 0,35; б) 0,035; в) 0,046; г) 0,031.

3. ЭДС гальванического элемента, состоящего из металлического магния, погруженного в $0,2$ М раствор нитрата магния, и металлического свинца, погруженного в $0,1$ М раствор нитрата свинца (II), равна (В):

- а) 2,45; б) 2,05; в) 2,23; г) 2,13.

1.4 ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1.1.3 Варианты индивидуальных заданий 1-го уровня сложности

Вариант 1

1. При какой концентрации ионов Cu^{2+} (моль/л) потенциал медного электрода будет равен стандартному потенциалу водородного электрода?

2. Будет ли работать гальванический элемент, если потенциалы обоих электродов отрицательные? Ответ обоснуйте конкретным примером, составив схему элемента и вычислив стандартную ЭДС.

Вариант 2

1. Чем должны отличаться друг от друга две окислительно-восстановительные системы, для того чтобы их можно было использовать при составлении гальванического элемента? Приведите соответствующие примеры.

2. Будет ли работать гальванический элемент, состоящий из водородных электродов, погруженных в 1,0 и 0,1 М растворы КОН при 25 °С? (Степень диссоциации электролита примите равной 1). Приведите обоснованный ответ.

Вариант 3

1. Какие электродные потенциалы называют стандартными? В какой последовательности их принято располагать? Каковы критерии активности электрохимических систем?

2. Будет ли работать гальванический элемент, если потенциалы обоих электродов положительные? Ответ обоснуйте конкретным примером, составив схему элемента и вычислив стандартную ЭДС.

Вариант 4

1. Какую информацию содержит электрохимический ряд стандартных электродных потенциалов? Ответ подтвердите соответствующими примерами.

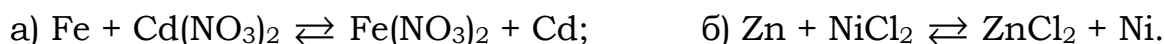
2. Рассчитайте ЭДС элемента, в котором установилось равновесие $\text{Zn} + 2\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{Ag}$.

Ответ обоснуйте, составив схему элемента и вычислив стандартную ЭДС.

Вариант 5

1. По какой формуле можно найти электродный потенциал металла при любых температурах и концентрациях раствора его соли, если для него известно значение φ^0 ? При каких условиях $\varphi = \varphi^0$?

2. Составьте схемы и рассчитайте стандартные ЭДС гальванических элементов, в которых протекали бы следующие химические реакции:



Вариант 6

1. Какое значение pH имеет раствор кислоты в стандартном водородном электроде? Как изменится электродный потенциал при использовании раствора электролита с pH , равным 7?

2. Можно ли полностью восстановить никель из раствора его соли с помощью железных опилок? Ответ дайте на основании расчета константы равновесия соответствующей реакции.

Вариант 7

1. Какое значение pH имеет раствор гидроксида в стандартном кислородном электроде? Как изменится электродный потенциал при использовании раствора электролита с pH , равным 7?

2. Рассчитайте ЭДС элемента, в котором установилось равновесие $Cu + 2AgNO_3 \rightleftharpoons Cu(NO_3)_2 + 2Ag$. Ответ обоснуйте, составив схему элемента и вычислив стандартную ЭДС.

Вариант 8

1. Запишите схему гальванического элемента, с помощью которого можно определить стандартный электродный потенциал олова. Какие процессы, будут протекать на электродах?

2. При каких концентрациях электролита – хлорида цинка – ЭДС концентрационного элемента равна 0,1 В? Ответ обоснуйте, приведя соответствующие расчеты и составив схему элемента.

Вариант 9

1. Увеличится, уменьшится или останется без изменения масса цинковой пластинки при взаимодействии со следующими растворами: а) $CuSO_4$; б) $MgSO_4$; в) $Pb(NO_3)_2$? Ответ обоснуйте.

2. Рассчитайте ЭДС, составьте схему концентрационного элемента, состоящего из стандартного водородного электрода и водородного электрода, находящегося в чистой воде.

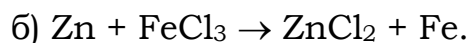
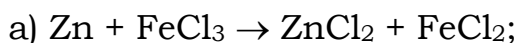
Вариант 10

1. Как устроен стандартный водородный электрод? От каких факторов зависит потенциал водородного электрода? Рассчитайте значения потенциала водородного электрода в нейтральной среде.

2. Можно ли полностью восстановить кадмий из раствора его соли с помощью железных опилок? Ответ дайте на основании расчета константы равновесия соответствующей реакции.

Вариант 11

1. Используя значения стандартных электродных потенциалов оцените возможность протекания следующих окислительно-восстановительных реакций:



2. Составьте схему гальванического элемента, которому соответствует токообразующая реакция $\text{H}_2 + \text{CuSO}_4 = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cu}$. Запишите уравнения электродных реакций и рассчитайте константу равновесия (условия стандартные).

Вариант 12

1. Вычислите значение электродного потенциала водорода в воде, в 0,05 М растворе H_2SO_4 , в 0,05 М растворе KOH . Составьте схемы этих электродов и уравнения электродных реакций.

2. Составьте схему гальванического элемента типа Вольта из кадмиевого (Cd) и никелевого (Ni) электродов. Запишите уравнения анодно-катодных процессов и токообразующей реакции. Рассчитайте значение ЭДС.

Вариант 13

1. Рассчитайте значение электродного потенциала алюминия в растворе с концентрацией его ионов, равной 0,1; 0,01; 0,001 моль/л. Составьте схему электрода и уравнение электродной реакции.

2. Составьте схемы гальванических элементов, в которых ионы Ag^+ окисляют водород, ионы Cu^{2+} окисляют алюминий. Запишите уравнения токообразующих реакций и рассчитайте значения ΔG_{298}^0 .

Вариант 14

1. Какое значение pH имеет раствор электролита в стандартном водородном электроде? Составьте его схему. Как изменится его потенциал при значениях pH , равных 7 и 14? Укажите природу электролитов во всех случаях.

2. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых никелевый стандартный электрод – анод, в другом – катод. Запишите уравнения анодно-катодных реакций. Для каждого случая рассчитайте значения стандартных ЭДС элементов, ΔG_{298}^0 , A_M .

Вариант 15

1. Вычислите потенциал электрода из платиновой пластины, насыщенной водородом в растворе с $pH = 3$ и $pH = 10$. Составьте схемы электродов и уравнения электродных реакций. Укажите природу электролитов.

2. Составьте схему гальванического элемента типа Даниэля – Якоби из стандартных кадмиевого (Cd) и свинцового (Pb) электродов. Запишите уравнения анодно-катодных процессов и токообразующей реакции. Рассчитайте значения стандартной ЭДС элемента, ΔG_{298}^0 , A_M .

Вариант 16

1. Какие электроды называются стандартными электродами 1 рода, и как определяют значения их потенциалов (φ°)? Вычислите, как изменится электродный потенциал цинка при уменьшении концентрации 1 М раствора его соли в 100 и 1000 раз.

2. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых медный стандартный электрод – анод, в другом – катод. Запишите уравнения анодно-катодных реакций. Для каждого случая рассчитайте значения стандартной ЭДС элемента, ΔG_{298}^0 , A_m , K_p .

Вариант 17

1. Используя значения стандартных электродных потенциалов, докажите окисление кадмия в разбавленной серной кислоте с $pH = 5$ и устойчивость никеля в этих условиях.

2. Составьте схему гальванического элемента, которому соответствует токообразующая реакция $Cu + AgNO_3 = Cu(NO_3)_2 + Ag$. Запишите уравнения электродных реакций и рассчитайте константу равновесия (условия стандартные).

Вариант 18

1. Вычислите значение электродного потенциала водорода в воде, 0,1 М растворе HCl, 0,03 М растворе NaOH. Составьте схемы этих электродов и уравнения электродных реакций.

2. Составьте схему гальванического элемента типа Вольта из кадмиевого (Cd) и оловянного (Sn) электродов. Запишите уравнения анодно-катодных процессов и токообразующей реакции. Рассчитайте значение ЭДС.

Вариант 19

1. Используя значения стандартных электродных потенциалов, оцените какая из приведенных окислительно-восстановительных реакций наиболее вероятна:



2. Составьте схему концентрационного гальванического элемента из двух кислородных электродов, один из которых стандартный. Запишите уравнения анодно-катодных процессов, рассчитайте ΔG , A_m и K_p .

Вариант 20

1. Рассчитайте потенциалы водородного электрода в 0,01 М растворе H_2SO_4 (принимая $\alpha = 1$) и в растворе с $pH = 10$. Составьте схемы электродов, уравнения электродных реакций и укажите, в каком из растворов наиболее ярко выражена восстановительная способность водорода.

2. Составьте схему гальванического элемента из кислородного электрода в электролите NH_4OH 0,001 моль/л ($K_d = 10^{-5}$) и стандартного никелевого электрода. Запишите уравнения анодно-катодных процессов и суммарное уравнение токообразующей реакции. Определите значение K_p .

Вариант 21

1. Никелевая пластина находится в растворе, содержащем ионы Fe^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , H^+ , Mn^{2+} , Cu^{2+} . Объясните, в какой последовательности будут протекать возможные реакции и составьте их полные уравнения.

2. Какие металлы могут служить анодами в гальваническом элементе с оловянным катодом в 0,01 М растворе SnCl_2 ? Составьте схему такого элемента, вычислите его ЭДС и максимально полезную работу.

Вариант 22

1. Из каких металлов можно создать электроды 1 рода: Na, Cd, K, Ag, Fe, Pd? Приведите схемы данных электродов, запишите уравнения электродных реакций и составьте схему для измерения стандартного потенциала одного из них.

2. Составьте схему кобальтового концентрационного гальванического элемента с концентрациями ионов Co^{2+} , равными 10^{-2} моль/л – у одного электрода и 10^{-6} моль/л – у другого электрода. Рассчитайте ЭДС этого элемента при 298 К.

Вариант 23

1. От каких факторов зависит потенциал водородного электрода? Приведите его схему, уравнение электродной реакции и сравните на основании расчета значения потенциала в 0,01 М растворах HCl и HOCl ($K_d = 5,0 \cdot 10^{-8}$).

2. В каком из гальванических элементов никелевый электрод является катодом:



Напишите уравнения электродных процессов и рассчитайте ΔG и K_p суммарной реакции.

Вариант 24

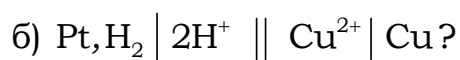
1. Вычислите pH раствора, в который помещен кислородный электрод, если его потенциал равен стандартному значению минус 0,4 В. Чему равна концентрация ионов OH^- в растворе? Составьте схему электрода и уравнение электродной реакции.

2. Чему равна ЭДС гальванического элемента из кадмиевого и серебряного электродов, если концентрация ионов металла у анода равна 0,01 моль/л? Составьте схему элемента, запишите уравнения электродных процессов и суммарной реакции.

Вариант 25

1. Стальная пластина находится в растворе, содержащем ионы Sn^{2+} , Na^+ , K^+ , Ni^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} . Объясните, в какой последовательности будут протекать возможные реакции и составьте их полные уравнения.

2. В каком из гальванических элементов водородный электрод служит анодом:

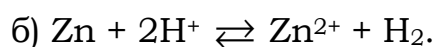
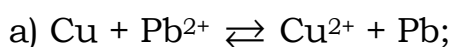


Напишите уравнения электродных процессов и суммарной реакции, вычислите ЭДС и максимально полезную работу данного элемента.

Вариант 26

1. Для каких электродов значения потенциалов зависят от величины $p\text{H}$? Ответ подтвердите соответствующими расчетными формулами, схемами электродов и уравнениями возможных реакций.

2. Определите, какая из приведенных реакций может самопроизвольно протекать в прямом направлении:



Составьте схему гальванического элемента, работающего на данной реакции. Вычислите E^0 элемента и K_P реакции.

Вариант 27

1. Что называют стандартным водородным электродом и для чего он используется? Составьте схему электрода в молекулярной и ионной формах. Определите концентрацию ионов водорода и $p\text{H}$ в растворе, если потенциал водородного электрода равен минус 0,236 В.

2. Какой металл может служить катодом в гальваническом элементе со свинцовым анодом в растворе с концентрацией ионов Pb^{2+} , равной 0,01 моль/л? Составьте схему такого элемента, вычислите его ЭДС и максимально полезную работу.

Вариант 28

1. От каких факторов зависит величина потенциала кислородного электрода? Приведите его схему, уравнение электродной реакции и сравните на основании расчета значения потенциала в 0,1 и 0,0001 М растворах NaOH .

2. Вычислите константу равновесия реакции, протекающей в серебряно-кадмиевом гальваническом элементе $2\text{Ag}^+ + \text{Cd} \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{Cd}^{2+}$, при стандартных условиях. Составьте схему элемента и уравнения электродных процессов.

Вариант 29

1. От каких факторов зависит величина потенциала металлического электрода 1 рода? Определите, при какой концентрации раствора NiSO_4 потенциал никелевого электрода будет равен стандартному потенциалу кадмиевого электрода.

2. Гальванический элемент составлен из двух водородных электродов. Один находится в растворе с концентрацией ионов H^+ , равной

1 моль/л. Чему может равняться концентрация ионов в другом растворе? Укажите вид элемента, составьте его схему и уравнения электродных процессов, вычислите величину ЭДС.

Вариант 30

1. Что называют стандартными электродными потенциалами и как получают их значения, какие свойства систем они характеризуют? Приведите схему для измерения стандартного потенциала медного электрода.

2. Определите, какая из предполагаемых реакций может самопроизвольно протекать при стандартных условиях:



Составьте схему гальванического элемента, работающего на данной реакции. Вычислите ЭДС и максимально полезную работу элемента.

1.1.4 Варианты индивидуальных заданий 2-го уровня сложности

Вариант 1

1. Вычислите, можно ли изменением концентраций Fe^{2+} и Cd^{2+} в растворах изменить направление тока в приведенном гальваническом элементе на обратное:



Ответ обоснуйте, приведя соответствующие расчеты и составив схему элемента.

2. ЭДС гальванического элемента, составленного из алюминиевой проволоки, опущенной в 0,003 М раствор его соли AlCl_3 , и платиновой пластинки, насыщенной водородом и опущенной в соляную кислоту, составляет 1,48 В. Определите молярную концентрацию соляной кислоты. Ответ обоснуйте, приведя схему элемента.

Вариант 2

1. Стандартный электродный потенциал серебра равен 0,80 В. Вычислите потенциал серебра в растворе его соли, концентрация которого составляет 0,01 моль/л, а степень диссоциации при 18 °С равна 0,88.

2. Определите ЭДС гальванической цепи $\text{Fe} \mid 0,1 \text{ M FeSO}_4 \parallel 0,01 \text{ M NaOH} \mid \text{H}_2, \text{Pt}$, если степени электролитической диссоциации FeSO_4 и NaOH равны соответственно 80 и 100 %. Ответ обоснуйте, приведя схему элемента.

Вариант 3

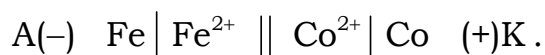
1. Составьте схемы гальванических элементов типа Даниэля – Якоби и типа Вольта, работающих на токообразующей реакции

$\text{Ni} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2$. Определите их E^0 и объясните причины падения ЭДС в процессе работы элементов.

2. Гальванический элемент составлен из свинцового электрода в растворе с $C_{\text{Pb}^{2+}} = 10^{-1}$ моль/л и оловянного электрода в 1 М растворе SnSO_4 . Приведите схему элемента, рассчитайте значения E и A_m . Как изменится характер электродных процессов и E элемента при $C_{\text{Pb}^{2+}} = 1$ моль/л? Ответ подтвердите расчетом и схемой.

Вариант 4

1. Вычислите, можно ли изменением концентраций Fe^{2+} и Co^{2+} в растворах изменить направление тока в приведенном гальваническом элементе на обратное:

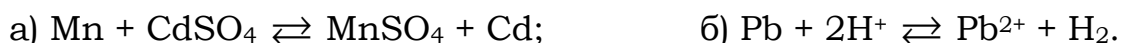


Ответ обоснуйте, приведя соответствующие расчеты и составив схему элемента.

2. Концентрационная поляризация серебряного электрода гальванического элемента $(-) \text{ Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Ag}^+ \mid \text{Ag} (+)$ равна 0,08 В. Определите начальную концентрацию ионов серебра, если к концу работы элемента концентрация ионов Ag^+ стала равной 0,22 моль/л. Определите ЭДС гальванического элемента в начальный момент, если $C_{\text{Zn}^{2+}}$ была равна 10^{-2} моль/л. Ответ обоснуйте, приведя соответствующие расчеты и составив схему элемента.

Вариант 5

1. Как должны быть составлены гальванические элементы, чтобы в них протекали реакции:



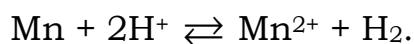
Напишите схемы элементов, уравнения электродных процессов (условия стандартные). Рассчитайте E^0 и ΔG_{298}^0 . Как изменится характер электродных процессов и значение ЭДС в случае «б» при концентрации ионов H^+ , равной 10^{-4} моль/л? Ответ подтвердите расчетом и схемой элемента.

2. Вычислите ЭДС следующей цепи:

медь $\mid$ медный купорос (2,8 г/л) $\parallel$ медный купорос (0,5 г/л) $\mid$ медь, считая растворы диссоциированными на 98 %. Ответ обоснуйте, приведя соответствующие расчеты и составив схему элемента.

Вариант 6

1. Составьте схемы гальванических элементов типа Даниэля – Якоби и типа Вольта, работающих на токообразующей реакции

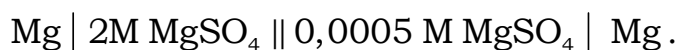


Определите значение стандартной ЭДС и объясните причины падения численного значения ЭДС в процессе работы элементов.

2. ЭДС концентрационного элемента, составленного из двух цинковых электродов, равна 0,029 В. Концентрация сульфата цинка в одном из двух растворов равна 0,1 моль/л. Какова концентрация ионов цинка в другом растворе, если температура эксперимента 20 °С?

Вариант 7

1. Концентрационная гальваническая цепь составлена магниевыми электродами, погруженными в растворы MgSO_4 разной концентрации:



Степень диссоциации в 0,0005 М MgSO_4 равна 87 %. Определите степень электролитической диссоциации MgSO_4 в 2 М растворе, если ЭДС цепи равна 0,103 В.

2. Составьте схемы гальванических элементов, в которых: а) цинк окисляется ионами Sn^{2+} ; б) олово окисляется ионами H^+ . Напишите уравнения электродных процессов, рассчитайте E^0 элементов. Как изменится характер электродных процессов в случае «б» при $C_{\text{H}^+} = 10^{-3}$ моль/л? Ответ подтвердите расчетом и схемой.

Вариант 8

1. Гальванические элементы, в которых электродами являются медь и алюминий или серебро и какой-то другой металл, а растворы солей имеют молярную концентрацию, равную 1 моль/л, при 25 °С дают ЭДС 2,00 и 1,20 В. По этим данным найдите значение φ^0 для Al и определите, какой металл использован для электрода во втором гальваническом элементе. Ответ обоснуйте, приведя соответствующие расчеты и составив схемы элементов.

2. Концентрационная поляризация цинкового электрода в гальваническом элементе $\text{A}(-) \text{ Zn} \mid \text{ZnCl}_2 \parallel 0,001 \text{ M HCl} \mid \text{H}_2, \text{Pt} (+) \text{ K}$ равна 0,1 В. Какой стала концентрация ионов Zn^{2+} в растворе, если начальная концентрация ионов Zn^{2+} была равна $2,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л? Рассчитайте значение ЭДС элемента с учетом концентрационной поляризации? Ответ подтвердите расчетом и схемой.

Вариант 9

1. Гальваническая цепь составлена железом, погруженным в раствор его соли с концентрацией ионов Fe^{2+} , равной 0,001 моль/л, и медью, погруженной в раствор ее соли. Какой концентрации должен быть раствор соли меди, чтобы ЭДС цепи стала равной нулю?

2. Вычислите ЭДС концентрационной цепи, составленной из двух серебряных электродов, погруженных в растворы нитрата серебра;

причем, концентрация ионов серебра в первом растворе 0,1 и во втором 0,01 моль/л, а степени диссоциации равны 0,97 и 0,99 соответственно. Температура эксперимента 15 °С.

Вариант 10

1. Вычислите ЭДС цепи $\text{Zn} \mid \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 (3,2 \text{ г/л}) \parallel \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 (1,5 \text{ г/л}) \mid \text{Zn}$, считая растворы диссоциированными на 97 и 99 % соответственно. Ответ обоснуйте, приведя соответствующие расчеты и составив схему элемента.

2. Как должны быть составлены гальванические элементы, чтобы в них протекали реакции: а) $\text{Cd} + \text{SnSO}_4 \rightleftharpoons \text{CdSO}_4 + \text{Sn}$; б) $\text{Ni} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2$? Напишите схемы элементов, уравнения электродных процессов (условия стандартные). Рассчитайте E^0 и ΔG_{298}^0 . Как изменится характер электродных процессов и ЭДС элемента в случае «б» при концентрации $C_{\text{H}^+} = 10^{-5}$ моль/л? Ответ подтвердите схемой элемента и расчетом.

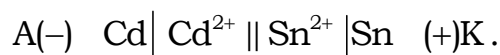
Вариант 11

1. Рассчитайте концентрацию HNO_3 , в которой потенциал водородного электрода равен минус 0,177 В. В растворе электролита какой концентрации его потенциал равен минус 0,59 В? Приведите схемы электродов и уравнения электродных реакций.

2. Составьте схему гальванического элемента, в котором самопроизвольно протекает реакция $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pb} = \text{Sn} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Запишите уравнения анодно-катодных процессов. Определите концентрацию раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, если раствор $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ 1 М, а ЭДС элемента равна 108 мВ. Рассчитайте ΔG и K_p . Какой вид поляризации имеет место в данном элементе при его работе?

Вариант 12

1. Вычислите, можно ли изменением концентраций Cd^{2+} и Sn^{2+} в растворах изменить направление тока в приведенном гальваническом элементе на обратное:



Ответ обоснуйте, приведя соответствующие расчеты и составив схему элемента.

2. Определите pH электролита водородного электрода в гальваническом элементе со стандартным оловянным электродом в качестве катода, если ЭДС элемента равна 159 мВ. Составьте схему элемента, уравнения анодно-катодных процессов и токообразующей реакции. Рассчитайте ΔG , A_m , K_p .

Вариант 13

1. При какой концентрации соли NiSO_4 потенциал никелевого электрода будет меньше стандартного потенциала кобальтового? Со-

ставьте схему гальванического элемента, уравнения анодно-катодных процессов и токообразующей реакции. Рассчитайте значение константы равновесия K_p .

2. Определите основные характеристики гальванического элемента (E , A_M , ΔG и K_p), составленного из кислородного электрода в 0,01 М растворе NH_4OH ($K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$) и стандартного никелевого электрода. Составьте схему элемента, уравнения электродных реакций и уравнение токообразующей реакции. Как увеличить ЭДС элемента?

Вариант 14

1. Определите pH растворов электролитов концентрационного гальванического элемента из двух водородных электродов, если $\varphi_k = -0,118$ В, а $E = 0,472$ В. Составьте схему гальванического элемента, уравнения анодно-катодных процессов и рассчитайте ΔG и K_p .

2. Составьте схему гальванического элемента из стандартного оловянного электрода и водородного в 0,001 М растворе CH_3COOH ($K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$), запишите уравнения анодно-катодных процессов и токообразующей реакции. Рассчитайте ΔG и K_p . Какой вид поляризации имеет место при работе элемента? Укажите способы ее уменьшения.

Вариант 15

1. Составьте схему гальванического элемента типа Вольта из кадмиевого и никелевого электродов. Запишите уравнения анодно-катодных процессов и токообразующей реакции. Как изменятся процессы, если из этих электродов составить гальванический элемент типа Даниэля – Якоби? Ответ обоснуйте приведением схемы элемента и уравнений электродных реакций, рассчитав E^0 , ΔG^0 и K_p .

2. Составьте схему гальванического элемента из стандартного свинцового электрода и водородного в электролите с $pH = 4$. Запишите уравнения анодно-катодных процессов и токообразующей реакции. Рассчитайте ΔG и K_p . Как изменятся процессы, если использовать стандартный водородный электрод? Ответ обоснуйте приведением схемы гальванического элемента и анодно-катодных процессов.

Вариант 16

1. Приведите схему водородного электрода, уравнение электродной реакции и уравнение Нернста для расчета φ_p . Определите pH растворов электролитов концентрационного гальванического элемента из двух водородных электродов, если $\varphi_k = -0,177$ В, а $E = 0,531$ В. Составьте схему гальванического элемента, уравнения анодно-катодных процессов и рассчитайте A_M и K_p .

2. Составьте схему гальванического элемента, в котором самопроизвольно протекает реакция $\text{Cd} + \text{FeSO}_4 = \text{CdSO}_4 + \text{Fe}$. Определите концентрацию раствора CdSO_4 , если железный электрод – стандартный, а ЭДС элемента равна 80 мВ. Рассчитайте значения A_M , ΔG и K_p .

Вариант 17

1. Какие электроды называются электродами 1 рода? Приведите примеры, а также схему кислородного электрода, уравнение электродной реакции и рассчитайте значения его равновесных электродных потенциалов в растворах KOH и NH₄OH ($K_D = 1,8 \cdot 10^{-5}$) одинаковой концентрации, равной 0,001 М.

2. Составьте схему гальванического элемента, в котором самопроизвольно протекает реакция $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2 = \text{Sn} + 2\text{HNO}_3$. Запишите уравнения анодно-катодных процессов. Определите pH раствора электролита водородного электрода, если оловянный электрод – стандартный, а ЭДС элемента равна 159 мВ. Рассчитайте значения ΔG и K_P .

Вариант 18

1. Дайте определение химического гальванического элемента. От чего зависит значение его ЭДС? Предложите электрохимический способ вытеснения никеля из раствора NiSO₄ цинком, исключаяющий погружение последнего в раствор NiSO₄. Запишите уравнения соответствующих процессов.

2. Составьте схему гальванического элемента, в котором самопроизвольно протекает реакция $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2 = \text{Pb} + 2\text{HNO}_3$. Запишите уравнения анодно-катодных процессов. Определите pH раствора электролита водородного электрода, если свинцовый электрод – стандартный, а ЭДС элемента равна 110 мВ. Рассчитайте значения A_M , ΔG и K_P .

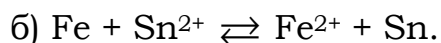
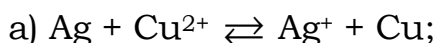
Вариант 19

1. Укажите, при каких условиях можно создать гальванический элемент из электродов 1 рода одинаковой химической природы. Приведите пример такого элемента, запишите уравнения анодно-катодных процессов и рассчитайте значения A_M , ΔG и K_P . От чего зависит их ЭДС?

2. Составьте схему гальванического элемента, в котором самопроизвольно протекает реакция $\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2 + 2\text{OH}^- = \text{Ni} + 2\text{H}_2\text{O}$. Запишите уравнения анодно-катодных процессов. Определите pH раствора электролита водородного электрода, если никелевый электрод – стандартный, а ЭДС элемента равна 340 мВ. Рассчитайте значения A_M , ΔG и K_P .

Вариант 20

1. По величинам стандартных электродных потенциалов, значениям E^0 и ΔG_{298}^0 определите, в каком направлении могут самопроизвольно протекать реакции в системах:



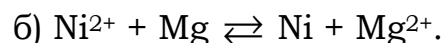
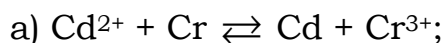
Составьте схемы гальванических элементов, работающих на основе приведенных реакций, напишите уравнения электродных процессов.

2. Составьте схему гальванического элемента из стандартного оловянного электрода и водородного в электролите с $pH = 10$. Запишите уравнения анодно-катодных процессов и токообразующей реакции.

Рассчитайте A_m , ΔG и K_p . Как изменятся процессы, если использовать стандартный водородный электрод? Ответ обоснуйте приведением схемы гальванического элемента и анодно-катодных процессов.

Вариант 21

1. На основании расчета величин ΔG^0 и K_p определите, в каком направлении и в какой последовательности самопроизвольно протекают реакции:



Ответ поясните. Составьте полные молекулярные уравнения данных реакций.

2. Гальванический элемент состоит из свинцового электрода в 0,02 н растворе $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и кислородного электрода. Вычислите pH и концентрацию ионов OH^- в растворе, в который помещен кислородный электрод, если ЭДС элемента равна 0,825 В. Приведите схему элемента и уравнения, протекающих на электродах реакций.

Вариант 22

1. Вычислите потенциал водородного электрода в растворах: а) 0,01 М HCOOH ($K_d = 1,8 \cdot 10^{-4}$); б) 0,01 М NaOH . Приведите схемы электрода и уравнения протекающих реакций. Сделайте вывод о влиянии концентрации потенциалоопределяющих ионов на величину потенциала данного электрода.

2. При какой концентрации ионов Cr^{3+} в растворе электролита хромовый электрод может служить анодом в гальваническом элементе со стандартным цинковым электродом? Приведите схему элемента, уравнения электродных процессов. Вычислите величины E и A_m , ΔG и K_p суммарной реакции. Укажите вид гальванического элемента и предложите способы увеличения его ЭДС.

Вариант 23

1. Чему равна концентрация потенциалоопределяющих ионов в растворах электролитов, если:

а) потенциал медного электрода равен +0,31 В;

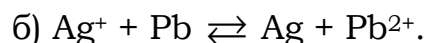
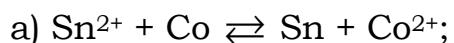
б) потенциал кислородного электрода равен +0,64 В?

Приведите схемы электродов и уравнения протекающих реакций.

2. Составьте схемы двух гальванических элементов типа Даниэля – Якоби и типа Вольта, в которых при стандартных условиях токообразующей является реакция $\text{Ni} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2$. Вычислите для каждого случая ЭДС и максимально полезную работу. Объясните причину падения ЭДС при работе элементов и предложите способы ее увеличения.

Вариант 24

1. На основании расчета ΔG^0 и K_p определите, в каком направлении и в какой последовательности самопроизвольно протекают реакции:



Ответ поясните. Составьте полные молекулярные уравнения данных реакций.

2. Гальванический элемент состоит из двух водородных электродов, один из которых стандартный, а другой находится в растворе с $pH = 12$. Укажите вид элемента, приведите его схему и уравнения электродных процессов, покажите направление движения электронов и ионов в цепи. Вычислите значения E и A_M .

Вариант 25

1. Вычислите значения потенциала кислородного электрода в растворах:

а) 0,05 М КОН;

б) 0,05 М НОBr ($K_D = 2,0 \cdot 10^{-9}$).

Приведите схемы электрода и уравнения протекающих реакций. Сделайте вывод о влиянии концентрации потенциалопределяющих ионов на величину потенциала данного электрода.

2. ЭДС цинково-магниевого гальванического элемента составляет 1,56 В. Концентрация ионов магния равна 1 моль/л. Чему равна концентрация ионов Zn^{2+} ? К какому виду и типу относится данный элемент? Составьте его схему, уравнения электродных процессов; вычислите ΔG и K_P суммарной реакции. Покажите направление движения электронов и ионов в цепи.

Вариант 26

1. Сравните на основании расчета окислительно-восстановительные свойства систем Pb/Pb^{2+} и $\text{Pt}, \text{H}_2/2\text{H}^+$, если:

а) условия стандартные;

б) концентрация ионов Pb^{2+} и H^+ в растворах электролитов составляет соответственно 1 моль/л, $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

2. ЭДС гальванического элемента, состоящего из двух кислородных электродов, равна 354 мВ. Вычислите pH раствора, в который помещен катод, если анод находится в растворе с $pH = 10$. Укажите вид элемента, составьте его схему и уравнения электродных реакций.

Вариант 27

1. Рассчитайте величины ΔG и K_P предполагаемых реакций:

а) $\text{Mg} + \text{AlCl}_3$; б) $\text{Ag} + \text{K}_2\text{CO}_3$; в) $\text{Ni} + \text{PbCl}_2$; г) $\text{Cu} + \text{CdSO}_4$.

Определите на основании расчета возможность, направление и последовательность их протекания. Составьте полные молекулярные уравнения данных реакций.

2. Определите, при какой концентрации потенциалопределяющих ионов водородный электрод может служить анодом в гальваническом элементе со стандартным кадмиевым электродом. Составьте схему

такого элемента, уравнения электродных процессов; вычислите значения его E и A_m ; ΔG и K_p суммарной реакции.

Вариант 28

1. Какие факторы и как влияют на окислительно-восстановительные свойства водородного электрода? На основании расчета сравните эти свойства в случаях, когда электрод находится в растворах: а) H_2O ; б) 0,005 н H_2SO_4 ; в) 0,01 н KOH . Приведите соответствующие схемы электрода и уравнения протекающих реакций.

2. Гальванический элемент состоит из стандартных марганцевого и свинцового электродов. При работе элемента в течение 20 мин амперметр показывал силу тока 50 мА. Вычислите изменение массы отрицательного и положительного электродов за время работы элемента. Приведите схему элемента, определите его E и величину ΔG .

Вариант 29

1. Сравните на основании расчета окислительно-восстановительные свойства систем Ni/Ni^{2+} и Sn/Sn^{2+} , если:

а) условия стандартные;

б) концентрация ионов Ni^{2+} и Sn^{2+} в растворах электролитов составляет соответственно 1 моль/л, $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

2. Гальванический элемент состоит из цинкового электрода в 0,01 н растворе $ZnCl_2$ и хлорного электрода в 0,1 н растворе HCl (значение стандартного потенциала равно +1,36 В, давление Cl_2 – 1 атм). Составьте схему элемента, уравнения электродных процессов и суммарной реакции. Вычислите ЭДС и максимально полезную работу.

Вариант 30

1. Какие факторы и как влияют на окислительно-восстановительные свойства кислородного электрода? Сравните эти свойства в случаях, когда электрод находится в растворах: а) 0,005 н $Ca(OH)_2$; б) H_2O ; в) 0,01 н HCl . Приведите соответствующие схемы электрода и уравнения протекающих реакций.

2. Гальванический элемент состоит из цинкового электрода в 0,02 н растворе $ZnSO_4$ и водородного электрода. Определите нормальность раствора, в который помещен водородный электрод, если ЭДС элемента составляет 707 мВ. Составьте схему элемента и уравнения электродных процессов; рассчитайте ΔG и K_p суммарной реакции.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(справочное)

Таблица А.1 – Стандартные электродные потенциалы металлов и некоторых газовых электродов в водных растворах при 298 К

Электрод	Электродные реакции	φ_{298}^0 , В
Li ⁺ /Li	$\text{Li}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,045
K ⁺ /K	$\text{K}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{K}$	-2,925
Rb ⁺ /Rb	$\text{Rb}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Rb}$	-2,925
Cs ⁺ /Cs	$\text{Cs}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Cs}$	-2,923
Ca ²⁺ /Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,866
Na ⁺ /Na	$\text{Na}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,714
Mg ²⁺ /Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,363
Al ³⁺ /Al	$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,662
Mn ²⁺ /Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1,179
Zn ²⁺ /Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,763
Cr ³⁺ /Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,744
Fe ²⁺ /Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,440
Cd ²⁺ /Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,403
Co ²⁺ /Co	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,277
Ni ²⁺ /Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,250
Sn ²⁺ /Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,136
Pb ²⁺ /Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,126
Fe ³⁺ /Fe	$\text{Fe}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,036
H ⁺ /½H ₂	$\text{H}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2$	0,000
Bi ³⁺ /Bi	$\text{Bi}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Bi}$	+0,21
Cu ²⁺ /Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,337
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,770
½Hg ₂ ²⁺ /Hg	$\frac{1}{2} \text{Hg}_2^{2+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0,788
Ag ⁺ /Ag	$\text{Ag}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,799
Hg ²⁺ /Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0,854
½O ₂ +H ₂ O/2OH ⁻	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{OH}^-$	+0,400
Au ³⁺ /Au	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,498
Au ⁺ /Au	$\text{Au}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,69

ЛИТЕРАТУРА

1. Коровин, Н. В. Общая химия / Н. В. Коровин. – М. : Высш. шк., 2000.
2. Глинка, Н. Л. Общая химия : учебник для вузов / Н. Л. Глинка. – Л. : Химия, 2003.
3. Харин, А. Н. Курс химии / А. Н. Харин, Н. А. Катаева, Л. Т. Харина. – М. : Высш. шк., 1983.
4. Фролов, В. В. Химия / В. В. Фролов. – М. : Высш. шк., 1986.
5. Краткий курс физической химии / под ред. С. Н. Кондратьева. – М. : Высш. шк., 1978.
6. Глинка, Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии / Н. Л. Глинка. – М. : Химия, 1988.
7. Задачи и упражнения по общей химии / под ред. Н. В. Коровина. – М. : Высш. шк., 2006.

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ И
НАНОСИСТЕМ**

Методические указания по выполнению лабораторных работ

Направление подготовки 28.03.02 Наноинженерия

Направленность (профиль)

«Нанотехнологии и наноматериалы»

Ставрополь

2026

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимические методы анализа основаны на использовании процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве. Аналитическим сигналом служит любой электрический параметр (потенциал, сила тока, сопротивление и др.), функционально связанный с составом и концентрацией раствора.

Различают прямые и косвенные электрохимические методы. В прямых методах используется зависимость электрического параметра от концентрации определяемого компонента. В косвенных методах (титрование) используют зависимость электрического параметра от объема титранта для нахождения конечной точки титрования.

Электрохимические методы анализа характеризуются высокой чувствительностью, низкими пределами обнаружения, широким интервалом определяемых содержаний, простотой и невысокой стоимостью аппаратуры, удобством записи результатов (автоматическая и дистанционная). Это обуславливает широкий спектр их практического применения – от определения следов токсичных металлов в водах, атмосферных осадках, других объектах окружающей среды до идентификации и количественного определения сложных органических веществ, включая лекарственные препараты, белки и нуклеиновые кислоты, пестициды.

Электрохимическое детектирование применяется в высокоэффективной жидкостной хроматографии, капиллярном электрофорезе, проточно-инжекционном анализе.

І. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

І.1. Лабораторный практикум по потенциометрическому методу анализа

Приборы: рН-метр рН-150М с комбинированным электродом, термометр, водяной термостат, магнитная мешалка.

Посуда: ступка с пестиком, набор пипеток вместимостью 1, 2, 5, 10 и 20 мл, стеклянные палочки, мерные колбы вместимостью 100, 200, 500 и 1000 мл, мерный цилиндр вместимостью 50 мл, бюретка вместимостью 0 мл, химические стеклянные и полипропиленовые стаканы вместимостью 50 и 100 мл.

Реактивы: раствор буры с концентрацией 0,1 моль/л, раствор соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л, раствор уксусной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л, раствор сульфата меди с концентрацией 0,1 моль/л, раствор гидроксида натрия с концентрацией 0,1 моль/л, раствор индикатора метилового оранжевого с массовой долей 0,1%. Буферные растворы, с рН: 1,68; 4,01; 6,86; 9,18. Хлорид калия (твердый), хлорид натрия (твердый), ацетат натрия (твердый).

ПРАВИЛА РАБОТЫ НА рН-МЕТРЕ

Введение

рН-метр рН-150М предназначен для измерения активности ионов водорода (рН), окислительно-восстановительных потенциалов (Е) и температуры водных растворов (Т). Работа рН-метра основана на потенциометрическом методе измерения величин рН и Е исследуемых растворов. Для измерений используется система, состоящая из измерительного и вспомогательного электродов и автоматического термокомпенсатора (рис. 1). В качестве измерительного электрода при измерении рН используется стеклянный электрод, а в качестве вспомогательного — хлорсеребряный электрод.



Рис. 1. Термокомпенсатор



Рис. 2. Комбинированный стеклянный электрод для измерения величины pH

Контакт вспомогательного электрода с исследуемым раствором осуществляется с помощью электролитического ключа, обеспечивающего истечение насыщенного раствора KCl в исследуемый раствор.

Раствор KCl непрерывно просачивается через электролитический ключ, предотвращая проникновение из исследуемого раствора в систему вспомогательного электрода посторонних ионов, которые могли бы изменить величину потенциала электрода. Скорость истечения раствора KCl через электролитический ключ вспомогательного электрода при температуре 20°C составляет от 0,3 до 3,5 мл в сутки.

Электродная система при погружении в исследуемый раствор образует ЭДС, линейно зависящую от активности ионов водорода и температуры раствора. Именно ЭДС является измеряемой величиной, а pH – рассчитываемой, связь между этими величинами определяется уравнением

$$\text{pH} = \text{pH}_{\text{и}} + (E - E_{\text{и}}) S / K_s, \quad (1.1)$$

где E – ЭДС электродной системы, мВ; $E_{\text{и}}$ и $\text{pH}_{\text{и}}$ – координаты изопотенциальной точки электродной системы, которые определяются при настройке и вводятся в память прибора; S – теоретическая крутизна (угловой коэффициент) электродной функции, мВ/pH; K_s – поправочный коэффициент, равный 0,82–1,09, позволяющий учитывать отклонение крутизны электродной системы от теоретического значения, для которого $K_s = 1$. K_s вычисляется при настройке и вводится в память прибора.

Значение S для произвольной температуры

$$S = 0,198 T$$

Крутизна электродной функции зависит от температуры. С увеличением температуры увеличивается наклон (крутизна S) электродной функции (рис. 3). Концентрация анализируемых ионов, при которой потенциал электрода не зависит от температуры, называется *изопотенциальной точкой*. Величины концентрации раствора и потенциала электрода в этой точке называют координатами изопотенциальной точки ($pH_{и}$ и $E_{и}$). Значение координат изопотенциальной точки используется при проведении измерений с автоматической температурной компенсацией, при условии разности температур калибровочных и измеряемых растворов. В таких случаях, кроме величины крутизны, необходимо знать координаты как минимум еще одной точки, через которую проходит график зависимости электродажного потенциала от pH .

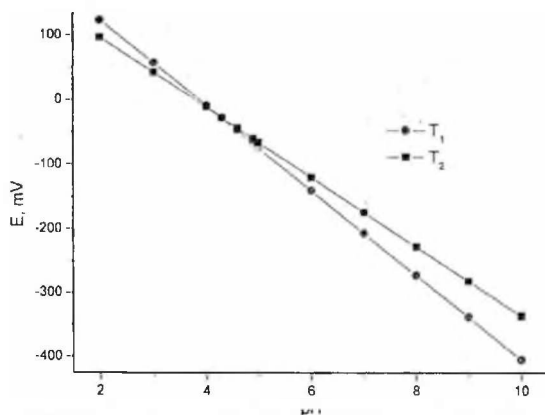


Рис. 3. Зависимость электродного потенциала E от pH при двух различных температурах ($T_1 > T_2$)

Описание прибора

pH -метр состоит из преобразователя, блока сетевого питания и набора электродов. Для работы в стационарных условиях также используется азборный штатив с держателем электродов (рис. 4). Преобразователь представлен на рис. 5. Комбинированный электрод и автоматический компенсатор снабжены кабелями с розетками и подключаются непосредственно преобразователю к соответствующим разъемам. Электроды используются для измерения величин pH в интервале от 0 до 12 и в интервале температур 10-30°C. Электрическое сопротивление стеклянного электрода не превышает 150 МОм, хлорсеребряного – 20 кОм.

единиц pH, равной 0,01. Допускаемая абсолютная погрешность pH-метра 0,05 единицы pH.

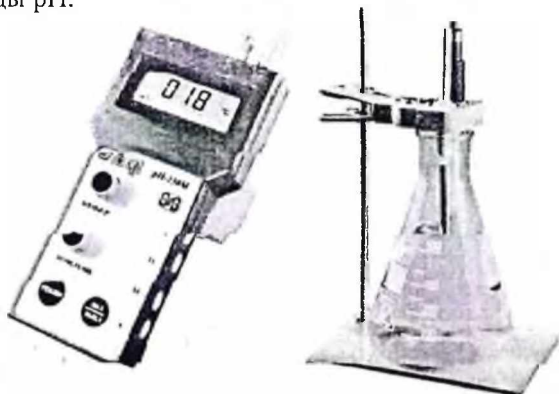


Рис. 4. pH-метр марки pH-150M со штативом для держателя электродов

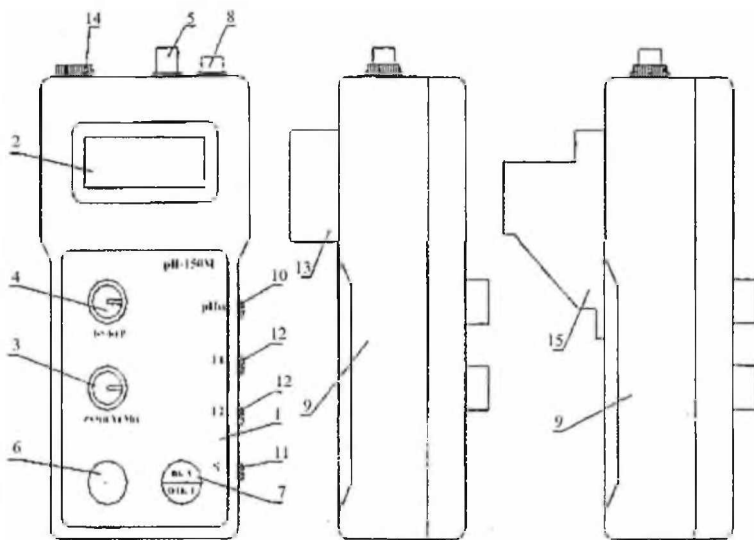


Рис. 5. Преобразователь pH-150M, где 1 – лицевая панель; 2 – индикатор; 3 – резистор установки температуры раствора при ручной термокомпенсации; 4 – переменный резистор для настройки по буферному раствору; 5 – гнездо для подключения комбинированного (измерительного) электрода; 6 – кнопка переключения режимов измерения; 7 – кнопка включения питания; 8 – вилка для подключения термокомпенсатора; 9 – корпус; 10 – резистор для установки значения координаты pH; 11 – резистор для регулировки крутизны электродной системы; 12 – резисторы для настройки

Порядок работы

Проведение измерений. Перед работой электрод для измерения рН и термокомпенсатор промывают дистиллированной водой несколько раз, остатки воды с поверхности удаляются фильтровальной бумагой.

С помощью кнопки РЕЖИМ устанавливают единицы измерения «рН», если измеряют рН, или «мВ», если измеряют потенциал.

Погружают комбинированный электрод и термокомпенсатор на глубину 50–60 мм в исследуемый раствор. Отсчет показаний производится с дисплея прибора после их установления, время которого зависит от буферной емкости исследуемого раствора. Обычное время установления показаний не превышает 3 минут. Однако в некоторых растворах малой концентрации, а также при измерении рН сильнокислых и сильнощелочных растворов при небольших температурах время установления показаний может достигать 10 минут и более.

В случае анализа серии растворов с разным значением рН раствора измерения проводят от текущего значения рН прибора в более кислую или более щелочную область.

По окончании работы с прибором электроды промывают дистиллированной водой и оставляют погруженными в воду или в 0,1 н раствор HCl.

Значения рН стандартных буферных растворов приведены в таблице 1 ПРИЛОЖЕНИЯ.

Лабораторная работа № 1

КАЛИБРОВКА pH-МЕТРА

Цель работы: познакомиться с устройством и принципом работы pH-метра-милливольтметра, освоить методику калибровки и технику измерений pH и ЭДС.

Порядок выполнения работы

- а) Приготовьте буферные растворы с заданным значением pH среды (табл. 1) в колбах на 100 мл.
- б) Измерьте значения pH и величины E растворов, указанных в таблице 1. Измерения проводите несколько раз и полученные средние значения занесите в таблицу.

Таблица 1

Калибровка pH-метра

№ колбы	pH _{теор}	pH _{эксп}	E, мВ
1	1,68		
2	4,01		
3	6,86		
4	9,18		

Обработка экспериментальных результатов

- в) Постройте график зависимости электродного потенциала E от pH раствора. Определите параметры уравнения, описывающего зависимость электродного потенциала от pH раствора.

Лабораторная работа № 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕДЕЛА ОБНАРУЖЕНИЯ СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА

Цель работы: определить предел обнаружения стеклянного электрода.

Порядок выполнения работы

- а) Приготовьте растворы с заданной концентрацией соляной кислоты (табл. 2) в колбах на 100 мл.
- б) Измерьте значения pH и величины E растворов, указанных в

Таблица 2

Концентрация растворов соляной кислоты

№ колбы	C(HCl), моль/л	pH	E, мВ
1	0,1		
2	0,05		
3	0,01		
4	0,005		
5	0,001		
6	0,0005		
7	0,0001		
8	0,00005		
9	0,00001		
10	0,000005		

Обработка экспериментальных результатов

в) Постройте график зависимости электродного потенциала E от величин pH и $\lg C$ раствора. Определите предел обнаружения стеклянного электрода.

Лабораторная работа № 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА

Цель работы: определить селективность стеклянного электрода.

Порядок выполнения работы

а) Приготовьте растворы с заданной концентрацией соляной кислоты (табл. 3) и постоянной концентрацией ионов натрия (указывается преподавателем) в колбах на 100 мл.

б) Измерьте значения pH и величины E растворов, указанных в таблице 3. Полученные экспериментальные данные занесите в таблицу.

Таблица 3

Концентрация растворов соляной кислоты

№ колбы	C(HCl), моль/л	pH	E, мВ
1	0,1		
2	0,05		
3	0,01		
4	0,005		
5	0,001		

Обработка экспериментальных результатов

в) Постройте график зависимости электродного потенциала E от величин pH и $\lg C$ раствора. Определите селективность стеклянного электрода.

Лабораторная работа № 4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Цель работы: определить константу электролитической диссоциации уксусной кислоты методом прямой потенциометрии.

Равновесие диссоциации уксусной кислоты в водном растворе характеризуется термодинамической константой диссоциации

$$K = \frac{a(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot a(\text{H}^+)}{a(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{C(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot C(\text{H}^+)}{C(\text{CH}_3\text{COOH})} \cdot \frac{\gamma(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot \gamma(\text{H}^+)}{\gamma(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

После логарифмирования получаем:

$$pK = pH - \lg \frac{C(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{C(\text{CH}_3\text{COOH})} - \lg \frac{\gamma(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{\gamma(\text{CH}_3\text{COOH})} \quad (1.2)$$

При ионной силе $I \rightarrow 0$ отношение коэффициентов активности

$$\left(\frac{\gamma(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{\gamma(\text{CH}_3\text{COOH})} \right) \rightarrow 1; \text{ тогда расчетная формула примет вид}$$

$$pK = \lim \left(pH - \lg \frac{C(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{C(\text{CH}_3\text{COOH})} \right)_{I \rightarrow 0} \quad (1.3)$$

Порядок выполнения работы

а) Приготовьте раствор хлорида калия с концентрацией 0,25 М в мерной колбе на 200 мл.

б) Приготовьте раствор, состоящий из уксусной кислоты и ее натриевой соли в концентрациях 0,02 М в мерной колбе на 1000 мл.

в) Приготовьте растворы уксусной кислоты с различной ионной силой, смешивая 50 мл раствора из пункта б с различными объемами раствора хлорида калия V (таблица 4).

Концентрация растворов соляной кислоты

V_1	$C(\text{KCl})$	$C(\text{CH}_3\text{COONa})$	I	pH	pK
0					
1					
2					
3					
4					
5					
7					
10					
15					
20					
25					

Обработка экспериментальных результатов

д) Рассчитайте концентрации хлорида калия и ацетата натрия в каждом растворе. Полученные данные занесите в таблицу.

е) Вычислите для каждого раствора ионную силу (I) по формуле и занесите результаты в таблицу:

$$I = \frac{1}{2} ([\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{Na}^+] + [\text{Cl}^-] + [\text{K}^+]) \approx c(\text{CH}_3\text{COONa}) + c(\text{KCl}).$$

ж) Рассчитайте значения pK , постройте график зависимости pK от величины ионной силы раствора I и определите константу диссоциации уксусной кислоты. Сравните полученное значение константы электролитической диссоциации уксусной кислоты с имеющимися справочными данными.

Лабораторная работа № 5**ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH ОСАЖДЕНИЯ ГИДРОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ И ИХ ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ**

Цель работы: определить pH осаждения и произведение растворимости гидроксида меди (II).

Образование гидроксида металла, выпадающего в виде твердой фазы из раствора соли соответствующего металла, происходит после того как

образования соответствует значению рН в точке излома, за которой следует горизонтальный участок кривой. Величина рН гидратообразования связана с произведением растворимости ПР гидроксида. Для гидроксида состава $\text{Me}(\text{OH})_n$:

$$\text{ПР} = [\text{Me}^{n+}][\text{OH}^-]^n = [\text{Me}^{n+}] \left(\frac{K_w}{[H^+]} \right)^n. \quad (1.4)$$

Переходя от концентраций к активностям и логарифмируя, получим:

$$\frac{\lg \text{ПР}}{\lg a_{\text{Me}^{n+}}} = n \lg(a_{\text{OH}^-}) = n \lg \frac{K_w}{a_{H^+}};$$

$$\lg \text{ПР} - \lg(a_{\text{Me}^{n+}}) = n \lg K_w + n \text{pH}, \quad (1.5)$$

при $n=2$:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \lg \text{ПР} - \frac{1}{2} \lg a_{\text{Me}^{2+}} - \lg K_w. \quad (1.6)$$

Порядок выполнения работы

а) Приготовьте растворы с заданной концентрацией сульфата меди (таблица 5) в мерных колбах на 100 мл.

Таблица 5

Экспериментальные результаты

№ опыта	$\text{C}(\text{CuSO}_4)$, моль/л	I	$\lg a_{\text{Cu}^{2+}}$	pH	ПР
1	0,1				
2	0,05				
3	0,025				
4	0,01				

б) Добавьте 10 мл раствора с заданной концентрацией сульфата меди и 50 мл воды в стаканчик для титрования емкостью 100 мл и оттитруйте 0,1 М раствором гидроксида натрия. Экспериментальные результаты занесите в таблицу 6.

Таблица 6

Результаты потенциометрического титрования

№ опыта	$V(\text{NaOH})$, мл	pH

в) По экспериментальным данным постройте интегральные кривые потенциометрического титрования и для каждого раствора найдите значение рН образования гидроксида меди (II). Найденные значения рН вне-

г) По полученным значениям pH осаждения металла и активности ионов металла рассчитайте величину PP гидроксида.

д) Постройте график зависимости pH образования гидроксида меди (II) от $\lg a_{Cu^{2+}}$ и графически определите среднее значение произведения растворимости гидроксида меди (II).

е) Сравните полученные значения PP графическим путем с их значениями, вычисленными по формулам, а также с имеющимися справочными данными.

ж) По экспериментальным данным постройте график зависимости начального значения pH соли от концентрации соли.

з) Постройте графическую зависимость активности ионов Cu^{2+} от концентрации и определите коэффициент активности ионов Cu^{2+} .

Лабораторная работа № 6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Цель работы: освоить методику потенциометрического кислотно-основного титрования сильных электролитов и определить концентрацию соляной кислоты в анализируемом растворе.

Порядок выполнения работы

а) Добавьте 10 мл 0,1 м раствора соляной кислоты (готовится преподавателем) и 50 мл воды в стаканчик для титрования емкостью 100 мл оттитруйте 0,1 М раствором гидроксида натрия. Экспериментальные результаты занесите в таблицу 7.

Таблица 7

Экспериментальные результаты

$V(NaOH)$, мл	pH

Обработка экспериментальных результатов

в) По экспериментальным данным постройте интегральную и дифференциальную кривые потенциометрического титрования и найдите точку эквивалентности.

г) Рассчитайте концентрацию соляной кислоты.

Лабораторная работа № 7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ БУРЫ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Цель работы: определить концентрацию буры в анализируемом растворе методом потенциометрического кислотно-основного титрования.

Порядок выполнения работы

а) Добавьте 10 мл 0,1 М раствора буры (готовится лаборантом) и 50 мл воды в стаканчик для титрования емкостью 100 мл и оттитруйте 0,1 М раствором соляной кислоты. Экспериментальные результаты занесите в таблицу 8.

Таблица 8

Экспериментальные результаты

V(HCl), мл	pH

Обработка экспериментальных результатов

в) По экспериментальным данным постройте интегральную и дифференциальную кривые потенциометрического титрования и найдите точку эквивалентности.

г) Рассчитайте концентрацию раствора буры по закону эквивалентов.

Лабораторная работа № 8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Цель работы: освоить методику потенциометрического кислотно-основного титрования и определить концентрацию ортофосфорной кислоты в анализируемом растворе.

Порядок выполнения работы

а) Добавьте 10 мл 0,01 М раствора ортофосфорной кислоты (готовится преподавателем) и 50 мл воды в стаканчик для титрования емкос-

Таблица 9

Экспериментальные результаты

V(NaOH), мл	pH

Обработка экспериментальных результатов

в) По экспериментальным данным постройте интегральную и дифференциальную кривые потенциометрического титрования и найдите точку эквивалентности.

г) Рассчитайте концентрацию ортофосфорной кислоты по закону эквивалентов.

Лабораторная работа № 9

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ СМЕСИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Цель работы: освоить методику потенциометрического кислотно-основного титрования смеси слабого и сильного электролита и определить концентрации уксусной и соляной кислот в анализируемом растворе.

Порядок выполнения работы

а) Добавьте 5 мл 0,1 М раствора соляной и 5 мл 0,1 М раствора уксусной кислот (растворы готовятся преподавателем) и 50 мл воды в стаканчик для титрования емкостью 100 мл и оттитруйте 0,1 М раствором гидроксида натрия. Экспериментальные результаты занесите в таблицу 10.

Таблица 10

Экспериментальные результаты

V(NaOH), мл	pH

Обработка экспериментальных результатов

в) По экспериментальным данным постройте интегральную и дифференциальную кривые потенциометрического титрования и найдите точки эквивалентности.

г) Рассчитайте концентрацию соляной и уксусной кислот по закону эквивалентов.

- название работы;
- цель и задачи работы;
- оборудование и реактивы;
- методика выполнения работы (ход работы);
- экспериментальные результаты (таблицы, графики);
- обработка результатов работы;
- анализ результатов работы, с объяснением наблюдающихся закономерностей;
- выводы.

Защита лабораторных работ проводится по разделам, например «Потенциометрический анализ», «Кондуктометрический анализ» и включает в себя теоретический материал и отчеты по лабораторным работам. Отчеты по лабораторным работам целого раздела предоставляются с общим титульным листом и содержанием в бумажном и электронном виде, оформленные (шрифты, интервалы и т.д.) согласно правилам оформления курсовых и дипломных работ.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

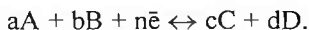
1. Уравнение Нернста. Влияние различных факторов на потенциал индикаторного электрода.
2. Механизм возникновения потенциала: ионно-электронный (металл – ион металла в растворе), электронный (инертный электрод – окислительно-восстановительная система), ионообменный (мембранные электроды).
3. Отличие прямых и косвенных электрохимических методов.
4. Схема, состав и функционирование электрохимической ячейки, механизм переноса электричества, виды токов, режимы работы (гальванический элемент и электролитическая ячейка).
5. Ячейки с жидкостным соединением и без жидкостного соединения. Устройство и применение.
6. Диффузионный потенциал.
7. Индикаторный электрод. Требования и классификация.
8. Электрод сравнения. Требования.
9. Хлорсеребряный электрод. Назначение двойного солевого мостика, асбестового волокна.
10. Равновесная электрохимическая система. Термодинамический критерий обратимости равновесной электрохимической системы. Интервал

12. Неравновесная электрохимическая система.
13. Поляризация. Причины возникновения и виды поляризации. Поляризационные кривые. Использование поляризации.
14. Идеально поляризуемый и идеально неполяризуемый электроды. Применение.
15. Кинетические критерии обратимости и необратимости электрохимического процесса.
16. Классификация электрохимических методов по природе измеряемого параметра электрохимической ячейки.
17. Принцип действия мембранного электрода. Стекланный электрод. Потенциал асимметрии и погрешности измерения.
18. Предел обнаружения. Градуировка электрода и способы определения концентрации.
19. Определение селективности.
20. Время отклика.
21. Газовые и ферментные электроды.
22. Металлические электроды. Электроды 1, 2 и 3 рода.
23. Почему для измерения потенциала используют вольтметры с большим сопротивлением?
24. Прямая потенциометрия. Основы метода, необходимые условия (оптимальное значение pH, оптимальный состав и ионная сила) и его применение.
25. Косвенная потенциометрия. Способы титрования и определения точки эквивалентности.
26. Виды потенциометрического титрования.

1.2. КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ ПО ТЕМЕ «ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ»

Потенциометрия – электрохимический метод исследования и анализа веществ, основанный на зависимости электродного потенциала и ЭДС электрохимического элемента от активности ионов в растворе.

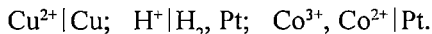
Электродные (потенциалопределяющие) процессы представляют собой окислительно-восстановительные реакции, которые можно записать в общем виде



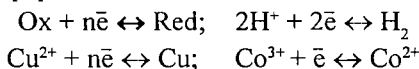
Различают *обратимые* и *необратимые* электроды. На обратимых электродах при перемене направления электрического тока возникают про-

Пример обратимого электрода: медь в растворе, содержащем Cu^{2+} . При прохождении тока в противоположных направлениях идут реакции $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}$ и $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\bar{e}$. Пример необратимого электрода: медь в растворе кислоты. Перемена направления тока приводит к реакциям $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$ и $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\bar{e}$. Из обратимых электродов могут быть составлены обратимые *электрохимические цепи* (пары, гальванические элементы).

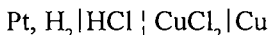
При схематической записи электрохимических систем, а также протекающих в них уравнений реакций необходимо соблюдать следующие основные правила. Для электродов (полуэлементов): вещества, находящиеся в растворе, указываются слева от вертикальной черты, справа указываются вещества, образующие другую фазу, или электродный материал. Если одна фаза содержит несколько веществ, то их символы разделяются запятыми. Например,



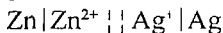
Уравнение электродной реакции записывается так, чтобы слева располагались вещества в окисленной форме и электроны, а справа вещества в восстановленной форме:



Для электрохимических цепей: слева располагается электрод, имеющий более отрицательный потенциал; растворы обоих электродов отделяются вертикальной пунктирной линией. Если они контактируют друг с другом:



и двумя сплошными линиями, если между растворами находится солевой мостик, с помощью которого устраняется диффузионный потенциал:



Электрической характеристикой электрода является *потенциал*, а электрохимической цепи – *электродвижущая сила* (ЭДС), равная алгебраической сумме скачков потенциала, возникающих на границах раздела фаз, входящих в состав цепи.

ЭДС электрохимического элемента ΔE равна разности электродных потенциалов окислительно-восстановительных полуреакций:

$$\Delta E = E_1 - E_2, \quad (1.7)$$

где E_1 и E_2 – потенциалы отдельных электродов, или электродные потенциалы.

Для термодинамически обратимой химической реакции, протекающей в электрохимической цепи при постоянных давлении и температуре, умень-

$$\Delta G = -nFE, \quad (1.8)$$

где n – число электронов, участвующих в электродных реакциях (одинаковое для обоих электродов); F – постоянная Фарадея.

Другие термодинамические функции для электрохимических реакций рассчитывают по уравнениям:

$$\Delta S = nF \left(\frac{dE}{dT} \right)_P. \quad (1.9)$$

$$\Delta H = -nFE + nTF \left(\frac{dE}{dT} \right)_P. \quad (1.10)$$

$$\Delta C_P = nFT \frac{d^2 E}{dT^2}. \quad (1.11)$$

Применение законов термодинамики к электрохимическим системам позволяет рассчитать значения ЭДС и равновесных электродных потенциалов. Для указанной выше реакции, протекающей в электрохимической цепи при постоянных давлении и температуре, из уравнения изотермы химической реакции следует:

$$\Delta G = -RT \ln K + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_c^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}, \quad (1.12)$$

где K – константа равновесия химической реакции; a_i – активности i -го компонента реакции (в разбавленных растворах – концентрации); a , b , c , d – соответствующие стехиометрические коэффициенты. Множитель $2,3RT/F$ при $T=298\text{K}$ и $R=8,31 \text{ Дж/(моль K)}$ равен $0,059 \text{ В}$. Объединяя уравнения 1.8) и (1.12), получаем:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln K + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_c^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}. \quad (1.13)$$

Если активность каждого компонента реакции равна 1, то ЭДС электрохимического элемента называется стандартной:

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K. \quad (1.14)$$

растворителя, характеризует окислительно-восстановительный потенциал веществ, которые участвуют в электродной реакции, и относится к фундаментальным величинам в электрохимии. Значения стандартных электродных потенциалов E^0 в водных растворах при 298 K вместе с электродными полуреакциями приводятся в справочной литературе.

Подставляя выражение (1.13) в (1.14), получаем *уравнение Нернста* для расчета электродных потенциалов:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \text{ или } E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A^a \cdot a_B^b}{a_C^c \cdot a_D^d}, \quad (1.15)$$

где a_A и a_B – активности окисленных форм, a_C и a_D – активности восстановленных форм.

Экспериментально измеряется только ЭДС цепи E, т.е. разность электродных потенциалов, но измерить абсолютное значение потенциала для каждого электрода в отдельности невозможно. Для практического определения электродного потенциала необходим электрод сравнения. Для водных растворов наибольшее распространение получила водородная шкала, в которой за нуль выбран при всех температурах потенциал стандартного водородного электрода.

Современное определение электродного потенциала – это ЭДС электрохимического элемента, составленного из исследуемого и стандартного водородного электродов при условии, что диффузионный потенциал, возникающий на границе двух растворов, устранен.

В соответствии с химической природой электродной реакции *обратимые электроды классифицируют* на следующие типы.

Электроды 1-го рода, обратимые по катиону: металл (восстановленная форма) помещен в раствор с ионами этого металла (окисленная форма). Схематическая запись электрода: $\text{Me}^{n+}|\text{Me}$.

Реакция: $\text{Me}^{n+} + n\bar{e} = \text{Me}^0$.

Уравнение Нернста: $E = E^0 + (RT/nF) \ln a(\text{Me}^{n+})$. (1.16)

Электроды 2-го рода, обратимые по аниону: представляют собой металл, покрытый труднорастворимой солью этого металла, погруженный в раствор соли, содержащий анион одноименный с анионом труднорастворимой соли. Схематическая запись электрода: $\text{A}^n|\text{MeA}, \text{Me}$ (где MeA – труднорастворимая соль).

Электроды второго рода, обратимые относительно аниона, благодаря устойчивости и воспроизводимости их потенциалов, широко используют-

Хлорсеребряный электрод применяется в качестве вспомогательного в растворах, содержащих ионы хлора в водных, неводных и смешанных растворителях. Схематическая запись электрода: $\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag}$. Потенциалопределяющая реакция и выражение для электродного потенциала имеют вид:

$$\text{AgCl} + \bar{e} \leftrightarrow \text{Ag}^0 + \text{Cl}^- \quad E_{\text{хс}} = E^0 - (RT/F) \cdot \ln a(\text{Cl}^-) \quad (1.17)$$

Каломельный электрод в зависимости от концентрации хлорида калия используется в трех формах (0,1М; 1,0М; насыщенный раствор KCl) и схематически представляется: $\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$.

$$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \leftrightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-; \quad E = E^0 - (RT/2F) \cdot \ln a(\text{Cl}^-) \quad (1.18)$$

Для 0,1М KCl $E^0 = 0,334$ В; для 1М $E^0 = 0,282$ В; для насыщенного каломельного электрода (НКЭ) $E^0 = 0,242$ В.

Электрод третьего рода представляет металл M_1 , находящийся в контакте с труднорастворимым (M_1A_1) и более растворимым (M_2A_1) соединениями с общим анионом, погруженным в раствор хорошо растворимой соли второго металла, который насыщен соединениями M_1A_1 и M_2A_1 . Схема электрода: $M_2^{2+} | M_2A_1, M_1A_1, M_1$. Примером электрода третьего рода, используемого в потенциометрии для определения катионов Ca^{2+} , является свинцовый электрод, погруженный в раствор хлорида кальция, насыщенный оксалатами свинца и кальция.

Схема электрода: $\text{Ca}^{2+} | \text{CaC}_2\text{O}_4, \text{PbC}_2\text{O}_4, \text{Pb}$.

Электродный процесс отвечает потенциалопределяющей реакции: $\text{PbC}_2\text{O}_4 + 2\bar{e} + \text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4$, которая указывает на превращение при работе электрохимического элемента менее растворимого соединения в более растворимое, поскольку $\text{PR}(\text{CaC}_2\text{O}_4) \leftrightarrow \text{PR}(\text{PbC}_2\text{O}_4)$. Электродный потенциал по уравнению Нернста равен:

$$E = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Pb}^{2+}}. \quad (1.19)$$

Активность ионов свинца можно выразить через активности других ионов, используя произведения растворимости обеих солей.

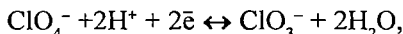
Во всех системах, отвечающих электродам первого, второго и третьего рода, одним из компонентов восстановленной формы служит металл электрода. Если же инертный металл электрода не участвует в полуреакциях и является лишь передатчиком электронов между окислителем и восстановителем, то такие системы называют *окислительно-восстановительными электродами*, или *редокс-электродами*.

Известны простые и сложные редокс-электроды. В простых электродная реакция протекает только с уменьшением степени окисления ионов и в

общем виде для электрода Ох, Red|Pt представляется следующим образом: $\text{Ox} + z\bar{e} \leftrightarrow \text{Red}$, а потенциал редокс-электрода – уравнением Нернста (1.15). Пример простой редокс-системы

$$\text{Co}^{3+}, \text{Co}^{2+}|\text{Pt}, \text{Co}^{3+} + \bar{e} \leftrightarrow \text{Co}^{2+}, E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} = E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Co}^{3+}}}{a_{\text{Co}^{2+}}}. \quad (1.20)$$

В сложных редокс-системах в результате потенциалопределяющей реакции изменяются не только степени окисления ионов, но и их состав, поскольку в этом участвуют ионы H^+ и молекулы воды. Схематически сложные редокс-электроды представляют в виде Ох, Red, $\text{H}^+|\text{Pt}$, их электродный потенциал зависит от активности окисленных и восстановленных форм, а также от активности ионов H^+ в растворе. Например, на электроде ClO_4^- , ClO_3^- , $\text{H}^+|\text{Pt}$ происходит потенциалопределяющая реакция



характеризуемая редокс-потенциалом

$$E_{\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-} = E_{\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{\text{ClO}_4^-} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{ClO}_3^-}} \right). \quad (1.21)$$

Поскольку активность воды остается постоянной в ходе реакции, за исключением концентрированных растворов, эта величина включена в E^0 .

Сложные редокс-системы используются в качестве индикаторных при измерении рН растворов. К сложным окислительно-восстановительным системам относятся и *газовые электроды*, в которых металлический проводник (чаще всего платинированная платина) находится в контакте с газом и раствором, содержащем ионы этого газа. Роль металла состоит в осуществлении электронпроводящего контакта между газом и раствором, создании большей поверхности раздела между фазами, в ускорении потенциалопределяющей реакции, при этом он должен оставаться инертным к другим побочным реакциям. Газовые электроды могут быть обратимы по отношению к катиону и аниону.

Например, *водородный электрод*: $\text{H}^+|\text{H}_2, \text{Pt}$, потенциалопределяющая реакция $\text{H}^+ + \bar{e} \leftrightarrow 1/2\text{H}_2$; электродный потенциал равен

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{F} \lg \frac{a_{\text{H}^+}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}}, \quad (1.22)$$

где a_{H^+} – активность ионов водорода в растворе кислоты; $P_{\text{H}_2}^{1/2} = (P_{\text{H}_2} / P^\circ)^{1/2}$;

P_{H_2} — парциальное давление водорода; P^0 — стандартное давление. В условной водородной шкале при любых температурах $E_{H^+/H_2}^0 = 0$, поэтому потенциал водородного электрода при $P_{H_2} = 1$ линейно зависит от рН раствора и при 298 К равен

$$E_{H^+/H_2} = -0,59 \text{ рН}. \quad (1.23)$$

В стандартных условиях потенциал водородного электрода в чистой воде (рН=7) равен -0,4144 В. Водородный электрод является основным электродом сравнения, его можно использовать в большом диапазоне температур, давлений и рН.

Большой интерес представляют *ионселективные электроды*, в которых основным элементом является мембрана, проницаемая только для определенного иона. Важнейшим среди этой группы электродов является *стеклянный электрод*. Он представляет собой тонкую рН-чувствительную мембрану из специального стекла, в котором повышено содержание щелочных составляющих — соединений натрия, лития и др. (обычно мембрану изготавливают из стекла, содержащего 22% оксида натрия, 6% оксида кальция и 72% оксида кремния). Внутренним раствором служит 0,1 М раствор соляной кислоты, насыщенный хлоридом серебра. Чувствительностью к ионам водорода обладает только хорошо вымоченная мембрана в 0,1 М HCl). При этом ионы водорода из раствора обмениваются на ионы натрия из стеклянной мембраны и в системе устанавливается равновесие между протонами поверхности стекла и протонами раствора: $H^+(p) \leftrightarrow H^+(\text{стекло})$. Таким образом, электродная реакция на стеклянном электроде водится к обмену ионами водорода между раствором и стеклом, поэтому стеклянный электрод обладает водородной функцией. Электродная реакция не связана с переходом электронов.

Измерение рН со стеклянным электродом сводится к измерению ЭДС (цепи

$Hg, Hg_2Cl_2 | KCl | C_{H^+(x)} | \text{стекло} | HCl | AgCl, Ag$

ЭДС этой цепи равна

$$E = E_{\text{стекл}}^0 + \frac{RT}{F} \text{ рН}. \quad (1.24)$$

В величину $E_{\text{стекл}}^0$ входят величины внешнего и внутреннего электродов сравнения и так называемый потенциал ассиметрии, представляющий собой разность потенциалов между двумя сторонами стеклянной мембрана

ло), характеризующей сорт стекла и некоторые другие свойства стеклянного электрода.

В последнее время для определения концентраций большого числа органических соединений широко используются биоспецифические ион-селективные электроды – ферментные, иммуноферментные, бактериальные, микробные и т.п.

Решение типовых задач

Пример 1. Вычислить потенциал медного электрода, помещенного в раствор нитрата меди, относительно насыщенного хлорсеребряного электрода, если в 150 мл раствора содержится 24,2 г $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Решение:

По справочным данным $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,337 \text{ В}$, $E_{\text{ХС}} = 0,222 \text{ В}$.

Медный электрод, опущенный в раствор соли меди, является электродом первого рода, его потенциал зависит от природы потенциалоопределяющей пары и концентрации катиона Cu^{2+} (окисленной формы):

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{Cu}^{2+}}$$

$C(\text{Cu}^{2+}) = C(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$, поэтому: $C = n/V = m/(M \cdot V)$, где m – масса соли, г; M – молярная масса соли, г/моль; V – объем, в котором растворена навеска, дм^3 . $M(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 241,6 \text{ г/моль}$; $V = 0,150 \text{ дм}^3$.

Следовательно,

$$C(\text{Cu}^{2+}) = \frac{24,2}{241,6 \cdot 0,15} = 0,668 \frac{\text{моль}}{\text{л}}.$$

Подставляем значение $C(\text{Cu}^{2+})$ в уравнение Нернста:

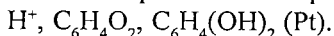
$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,337 + \frac{0,059}{2} \lg(0,668) = 0,337 - 0,005 = 0,332 \text{ В}.$$

Потенциал одного электрода относительно другого определяют как разность потенциалов этих электродов, измеренных относительно нормального водородного, при этом всегда от большей величины отнимают меньшую. Следовательно, ЭДС элемента, составленного из медного и насыщенного хлорсеребряного электродов равен:

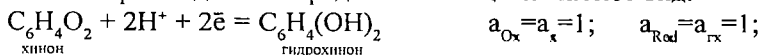
$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{ХС}} = 0,332 - 0,222 = 0,11 \text{ В}.$$

Решение:

Схематическая запись хингидронного электрода



Потенциалопределяющая реакция для хингидронного электрода и уравнение Нернста для электродного потенциала имеют вид:



$$E_{\text{X}} = E_{\text{X/гк}}^{\circ} + \frac{2,3RT}{2F} \lg a_{\text{H}^+}^2 = E_{\text{X/гк}}^{\circ} + \frac{2,3 \cdot 8,31 \cdot 293}{96500} \lg a_{\text{H}^+} = E_{\text{X/гк}}^{\circ} - 0,058 \text{ pH}$$

По справочным данным $E_{\text{X/гк}}^{\circ} = +0,699 \text{ В}$, $E_{\text{K}} = 0,282 \text{ В}$ (при $\zeta(\text{KCl}) = 1 \text{ Н}$).

По условию ЭДС элемента, составленного из хингидронного (E_{X}) и замельного (E_{K}) электродов, равна $E = E_{\text{X}} - E_{\text{K}} = +0,170 \text{ В}$.

Следовательно, $E_{\text{X}} = 0,170 + 0,282 = 0,452 \text{ В}$.

Получаем: $0,452 = 0,699 - 0,059 \text{ pH}$; $\text{pH} = 4,19$.

Пример 3. Вычислить потенциал водородного электрода, опущенного в раствор $0,05 \text{ М}$ НСООН , на 50% оттитрованной $0,05 \text{ М}$ KOH , если $\zeta_{\text{дисс}}(\text{НСООН}) = 1,8 \cdot 10^{-4}$.

Решение:

Потенциал водородного электрода рассчитывается по формуле (1.23): $\zeta = -0,059 \text{ pH}$. Следовательно, нужно вычислить pH раствора.

В результате протекания реакции: $\text{НСООН} + \text{KOH} = \text{НСОOK} + \text{H}_2\text{O}$ в растворе наряду будет находиться НСОOK и не оттитрованная слабая кислота НСООН , в растворе образуется буферная система

$$K_{\text{дисс}}(\text{НСООН}) = \frac{[\text{НСОO}^-][\text{H}^+]}{[\text{НСООН}]}$$

$$\text{pH} = \text{pK} + \lg(C_{\text{соли}}/C_{\text{кислоты}})$$

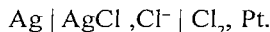
В момент, когда кислота оттитрована на 50% , $C_{\text{НСООН}} = C_{\text{НСОO}^-}$. Следовательно, $\text{pH} = \text{pK} = -\lg(1,8 \cdot 10^{-4}) = 3,74$.

$E = -0,059 \text{ pH} = -0,059 \text{ pH}$

Пример 4. Вычислите полезную работу W' реакции $\text{Ag} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 = \text{AgCl}$, используя стандартные электродные потенциалы. Если $p(\text{Cl}_2) = 1 \text{ атм}$, $= 298 \text{ К}$.

Решение:

Полезная работа реакции при P и $T = \text{const}$ будет равна: $W' = -\Delta G$. По



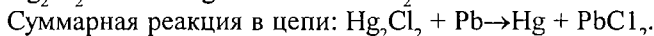
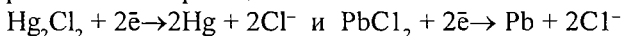
$$E_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2}^\circ = 1,360 \text{ В}; E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}}^\circ = 0,220 \text{ В}.$$

$$E = 1,360 - 0,220 = 1,14 \text{ В и } W' = nFE^\circ = 1 \cdot 1,14 \cdot 96500 = 109,99 \text{ кДж/моль}.$$

Пример 5. Рассчитать значения ΔG , ΔH и ΔS для реакции, протекающей в электрохимической цепи $\text{Pb}, \text{PbCl}_2 | \text{Cl}^- | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$, если ее ЭДС при 298 К равна 0,536 В, а температурный коэффициент ЭДС равен $1,45 \cdot 10^{-4} \text{ В/К}$. Написать уравнение реакции, протекающей в цепи.

Решение:

Электрохимическая цепь состоит из двух электродов второго рода, которым отвечают реакции:



По уравнениям (1.8) - (1.10) рассчитывают ΔG , ΔH и ΔS .

$$\Delta G = -nFE = -2 \cdot 96500 \cdot 0,536 = -103,448 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H = -nFE + nFT \frac{dE}{dT} = -103448 + 2 \cdot 96500 \cdot 298 \cdot 1,45 \cdot 10^{-4} = -95108 \text{ Дж/}$$

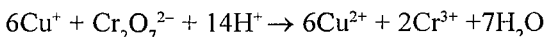
$$\text{моль} = -95,11 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta S = nF \frac{dE}{dT} = 2 \cdot 96500 \cdot 1,45 \cdot 10^{-4} = 27,99 \text{ Дж/(моль К)}.$$

Пример 6. Постройте кривую титрования 100 мл 0,1 н раствора Cu_2SO_4 ($E^\circ = 0,153 \text{ В}$) 0,1 н раствором бихромата калия ($E^\circ = 1,333 \text{ В}$).

Решение:

При титровании протекает реакция



Рассчитываем потенциалы в процессе титрования по уравнению Нернста

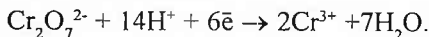
$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0,153 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{C_{\text{Cu}^{2+}}}{C_{\text{Cu}^+}}.$$

Объем раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, мл	10	50	90	99	99,9
$C(\text{Cu}^{2+})$, моль/л	0,001	0,05	0,09	0,099	0,0999
$C(\text{Cu}^+)$, моль/л	0,000	0,05	0,01	0,001	0,0001

Рассчитываем потенциал в точке эквивалентности

$$E = \frac{0,153 + 6 \cdot 1,333}{6 + 1} = 1,164.$$

Рассчитываем потенциал после точки эквивалентности для окислительно-восстановительной реакции



Концентрацию Cr^{3+} считаем постоянной и равной 0,1 н.

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = 1,333 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}}{(C_{\text{Cr}^{3+}})^2}.$$

Объем раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, мл	100,01	100,1	101
$C(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$, моль/л	0,00001	0,0001	0,001
$C(\text{Cr}^{3+})$, моль/л	0,1	0,1	0,1
E, В	1,293	1,303	1,313

По полученным данным строим кривую титрования (рис. 6).

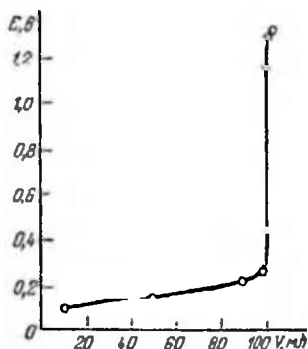


Рис. 6. Кривая титрования раствора сульфата меди (I) раствором бихромата калия

Задачи для самостоятельного решения

1. К 0,05 н раствору нитрата свинца добавлено эквивалентное количество иодида калия. Вычислить потенциал свинцового электрода относительно нормального каломельного электрода, если температура опыта 30°C.

3. Рассчитать содержание примеси Fe^{3+} в растворе FeSO_4 , если потенциал платинового электрода по отношению к насыщенному каломельному электроду равен 440 мВ при 20°C. E^0 реакции $\text{Fe}^{3+} + 1e = \text{Fe}^{2+}$ равен 770 мВ.

4. В поглотительный сосуд, содержащий гидроокись бария, опущен водородный и 0,1 н каломельный электроды, ЭДС системы 1,106 В. Через раствор пропущена двуокись углерода, полученная при кислотном разложении 2,35 г минерала, содержащего карбонат кальция. При этом ЭДС системы уменьшилась на 4,8 мВ. Определить содержание карбоната кальция в минерале, если температура опыта 30°C.

5. Определить ЭДС цепи при 25°C: $\text{Pt}(\text{H}_2) \mid \text{CH}_3\text{COOH } 1\text{M} \mid \text{HCOOH } 0,5\text{M} \mid \text{Pt}(\text{H}_2)$, если константа диссоциации уксусной кислоты $1,8 \cdot 10^{-5}$, а муравьиной – $1,27 \cdot 10^{-3}$.

6. В два стакана налито по 25 мл 0,1 н раствора нитрата серебра. Растворы соединены солевым мостиком, содержащим нитрат калия, и в них введены одинаковые серебряные электроды. В один из стаканов добавили 25 мл раствора нитрата свинца, в результате чего между электродами возникла разность потенциалов 13 мВ. Рассчитать содержание примеси серебра в свинце, если раствор нитрата свинца приготовлен растворением 25 г свинца в азотной кислоте и разбавлением полученного раствора до 250 мл.

7. Вычислить потенциал цинкового электрода в растворе, содержащем 0,68 г хлорида цинка и 0,805 г кристаллогидрата сульфата цинка в объеме 500 мл относительно каломельного электрода (0,1 н) при 20°C.

8. Вычислить потенциал хингидронного электрода в растворе с $\text{pH} = 5,7$, относительно каломельного электрода (0,1 н НКЭ) при 18°C.

9. Вычислить потенциал хингидронного электрода, находящегося в растворе кислоты с $\text{pH} = 2$, по отношению к стандартному водородному электроду при 20°C.

10. Чему равен потенциал водородного электрода в 0,1 М растворе соляной кислоты и в 0,02 М растворе уксусной кислоты, относительно насыщенного каломельного электрода при 30°C, если $K_{\text{дисс}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$?

11. ЭДС цепи: $\text{Ag} \mid \text{AgNO}_3 \mid$ каломельный электрод (0,1 н НКЭ), при 18°C равна 350 мВ. Определить концентрацию нитрата серебра в растворе (в моль/л).

12. Электродвижущая сила элемента: $\text{Ag} \mid \text{AgCl}$ в 0,1 н соляной кислоте $\mid$ насыщенный раствор $\text{Ni}(\text{OH})_2 \mid \text{Ni}$, при 20 °C равна 659 мВ. Определить ПР гидроксида никеля.

14. Вычислить ПР хлорида серебра при 18°C , если потенциал серебряного электрода, опущенного в насыщенный раствор хлорида серебра, равен $0,518\text{ В}$ относительно водородного электрода.

15. Электродвижущая сила элемента: $\text{Pt}(\text{H}_2) \mid \text{раствор кислоты} \mid 1\text{ н аломельный полуэлемент}$, при 28°C равна $0,571\text{ В}$. Вычислить концентрацию ионов водорода и pH раствора.

16. Определить потенциал хингидронного электрода при титровании 1 н раствора бензойной кислоты $0,1\text{ н}$ раствором NaOH в точке, когда удет оттитровано 90% кислоты и в точке эквивалентности. В качестве электрода сравнения использовались 1 н каломельный полуэлемент; температура 20°C . Учесть разбавление раствора.

17. ЭДС гальванического элемента из водородного и нормального каломельного электродов равна $0,664\text{ В}$ при 25°C . Вычислите pH исследуемого раствора HCl , если потенциал нормального каломельного электрода равен $0,2812\text{ В}$, $p(\text{H}_2) = 1\text{ бар}$.

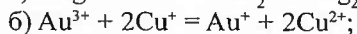
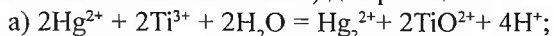
18. ЭДС цепи $\text{Pt}, \text{H}_2 (1\text{ атм}) \mid \text{HCl} (0,025\text{M}) \mid \text{AgCl}, \text{Ag} \mid \text{Pt}$ равна $0,4196\text{ В}$ при 298 К . Определите pH раствора HCl , если стандартный потенциал хлорсеребряного электрода $0,222\text{ В}$.

19. ЭДС цепи из насыщенного каломельного электрода и хингидронного электрода, заполненного апельсиновым соком, равна $0,25\text{ В}$ при 25°C . Стандартные потенциалы хингидронного и насыщенного каломельного электродов: $E^0_{\text{хг}} = 0,699\text{ В}$ и $E^0_{\text{к.э.}} = 0,242\text{ В}$. Определите pH апельсинового сока.

20. На сколько милливольт изменится потенциал водородного электрода относительно каломельного электрода ($0,1\text{ н}$ НКЭ), если к 50 мл $0,1\text{ н}$ раствора HCl прилить 20 мл $0,2\text{ н}$ раствора аммиака? Температура опыта 10°C . $K_{\text{дисс}}(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

21. Вычислить потенциал при титровании $0,05\text{ н}$ раствора фенола $0,1\text{ н}$ раствором KOH в точке эквивалентности и в точке, когда оттитровано 90% фенола. В качестве индикаторного электрода использовали хингидронный электрод, в качестве электрода сравнения – насыщенный каломельный. Температура опыта 18°C . $K_{\text{дисс}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 1 \cdot 10^{-10}$.

22. Вычислить потенциал при 20°C в точке эквивалентности и величину скачка потенциала на кривой титрования в пределах $\pm 0,1\%$ (до и после точки эквивалентности) для реакций:



$E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = +0,159\text{ В}$; $E^0(\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+) = +1,41\text{ В}$; $E^0(2\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = +0,907\text{ В}$;
 $E^0(\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}) = +0,092\text{ В}$.

0,215 В. Сколько 0,05 н раствора KIO_3 надо прилить к этому раствору, чтобы потенциал увеличился на 100 мВ, если первоначальный объем 0,2 н раствора FeCl_2 в смеси был 100 мл?

24. Сколько 0,1 н раствора NaOH надо прилить к 100 мл 0,05 н раствора сульфата никеля, чтобы потенциал никелевого электрода в этом растворе при 20°C изменился на 20 мВ?

25. Вычислить концентрацию ионов серебра над осадком и объем избытка 0,1 н раствора хлорида калия, если при титровании 100 мл 0,1 н раствора нитрата серебра потенциал серебряного электрода относительно стандартного водородного электрода стал 0,418 В при 20°C. Изменение объема раствора не учитывать. $\text{PR}(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$.

Многовариантные задачи

1. Вычислить потенциал электрода, помещенного в раствор, относительно электрода сравнения при следующих условиях:

Вариант	Индикаторный электрод	Состав раствора	T, °C	Электрод сравнения
I	Медный	16 г CuSO_4 в 1000 мл	18	Стандартный водородный
II	Цинковый	0,1 экв ZnSO_4 в 500 мл	18	Каломельный (0,1 н НКЭ)
III	Никелевый	0,5 экв NiCl_2 в 1000 мл	30	Насыщенный каломельный
IV	Алюминиевый	27 г AlCl_3 в 200 мл	30	Насыщенный каломельный
V	Серебряный	0,2 экв AgNO_3 в 400 мл	25	Каломельный (1 н НКЭ)
VI	Кадмиевый	18,8 г $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ в 1000 мл	25	Стандартный водородный
VII	Железный	20,5 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл	30	Каломельный (0,1 н НКЭ)
VIII	Кобальтовый	0,15 экв CoCl_2 в 200 мл	25	Хлорсеребряный в 1 н HCl
IX	Медный	24,2 г $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 150 мл	20	Хлорсеребряный 0,1 н
X	Платиновый	19,5 г K_2CrO_4 и 15 г CrCl_3 в 200 мл	18	Каломельный (0,1 н НКЭ)

Вариант	Индикаторный электрод	Состав раствора	T, °C	Электрод сравнения
XII	Цинковый	0,680 г $ZnCl_2$ и 0,805 г $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ в 500 мл	20	Каломельный (0,1 н НКЭ)
XIII	Серебряный	0,2 моль $AgNO_3$ в 500 мл	20	Хлорсеребряный 0,1 н
XIV	Платиновый	15,8 г $KMnO_4$ и 2,23 г $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ в 0,5 дм ³ ; pH = 1.	25	Стандартный водородный

2. Вычислить pH раствора по следующим данным:

Вариант	Электроды		T, °C	ЭДС, В
	индикаторный	сравнения		
I	Водородный	Каломельный(0,1н НКЭ)	30	0,624
II	Хингидронный	Каломельный (1 н НКЭ)	25	0,154
III	Водородный	Хлорсеребряный в 0,1 н HCl	20	0,505
IV	Хингидронный	Хлорсеребряный в 1 н KCl	20	0,248
V	Водородный	Насыщенный каломельный	35	0,527
VI	Хингидронный	Насыщенный каломельный	40	0,205
V	Водородный	Насыщенный каломельный	25	0,435

3. Вычислить потенциал системы в процессе титрования в указанные моменты. При титровании методом нейтрализации используют хингидронный и 0,1 н каломельный электроды; при титровании методом окисления-осаждения – платиновый и насыщенный каломельный электроды; при титровании методом осаждения – серебряный и 1 н хлорсеребряный электроды. Если титрование методом окисления-восстановления проводится в кислой среде концентрацию ионов водорода принять равной 1 моль/л.

Вариант	Титруемый раствор	Раствор титранта	Момент титрования	T, °C
<i>Кислотно-основное титрование</i>				
I	0,5 н HCl	1 н NaOH	а) 75%; б) 100%; в) 101%	30
II	0,1 М КОН	0,1 М HCl	а) 50%; б) 99%; в) 100,1%	25
III	1 н NH_4OH	1 н H_2SO_4	а) 50%; б) 100%; в) 110%	20
IV	2 н CH_3COOH	1 н NaOH	а) 20%; б) 75%; в) 100%	25
V	0,01 М $HCOOH$	0,01 М NaOH	а) 10%; б) 90%; в) 110%	30
VI	1 М H_2BO_3	0,5 н NaOH	а) 25%; б) 99%; в) 101,1%	30

Окислительно-восстановительное титрование

Вариант	Титруемый раствор	Раствор титранта	Момент титрования	T, °C
<i>Окислительно-восстановительное титрование</i>				
III	1 н KI	1 н KIO ₃	а) 20%; б) 100%; в) 110%	30
IV	0,5 н KClO ₃	1 н AsCl ₃	а) 50%; б) 101%; в) 100%	20
V	0,5 н FeSO ₄	0,5 н K ₂ Cr ₂ O ₇	а) 50%; б) 99%; в) 100,1%	28
VI	5·10 ⁻² М NH ₄ VO ₃	5·10 ⁻² М FeSO ₄	а) 20%; б) 99,9%; в) 110%	20
<i>Осадительное титрование</i>				
I	0,1 н NaCl	0,1 н AgNO ₃	а) 55%; б) 100%; в) 120%	25
II	10 ⁻² М KI	10 ⁻² М AgNO ₃	а) 50%; б) 100%; в) 101%	20

4. Построить интегральные и дифференциальные кривые изменения потенциалов при 20°C в процессе титрования указанных ниже систем. При титровании методом нейтрализации используют хингидронный и 0,1 н каломельный электроды, при титровании методом окисления-восстановления – платиновый и насыщенный каломельный электроды; при титровании методом осаждения – серебряный и 1 н хлорсеребряный электроды. Если титрование методом окисления-восстановления проводится в кислой среде концентрацию ионов водорода принять равной 1 моль/л.

Вариант	Титруемый раствор	Раствор титранта
<i>Кислотно-основное титрование</i>		
I	10 мл 0,1 н H ₂ SO ₄	0,1 н NaOH
II	20 мл 1 н C ₆ H ₅ COOH	1 н KOH
III	10 мл 1 н H ₃ AsO ₄	1 н NaOH (все скачки титрования)
IV	10 мл 0,1 моль/л H ₃ PO ₄	0,1 н NaOH (все скачки титрования)
V	20 мл 0,1 моль/л Na ₂ CO ₃	0,1 н HCl
VI	Смесь равных объемов 0,1 н CH ₃ COOH и HCl	0,1 н NaOH
VII	Смесь равных объемов 0,1 н H ₂ SO ₄ и CH ₃ ClCOOH	0,1 н KOH
VIII	Смесь равных объемов 0,1 н NH ₄ Cl и HCl	0,1 моль/л NaOH
<i>Окислительно-восстановительное титрование</i>		
I	20 мл 0,1 н Na ₂ SO ₃	0,1 н KIO ₃
II	10 мл 1 н KBrO	1 н CrSO ₄
III	Смесь равных объемов 0,1 н VSO ₄ и CuSO ₄	0,1 н FeSO ₄
IV	Смесь 200 мл 0,1 н FeSO ₄ и 50 мл 0,1 н Na ₂ S ₂ O ₄	1 н KBrO ₃

Окончание табл.

Вариант	Титруемый раствор	Раствор титранта
<i>Осадительное титрование</i>		
II	Смесь равных объемов 0,1 н KBr и KCl	0,1 н AgNO ₃
III	50 мл раствора приготовленного из навески образца массой 5,6750 г, содержащего 50% хлорид-ионов и 25% иодид-ионов	0,1 н AgNO ₃
IV	Смесь равных объемов 0,1 н KI и KIO ₃	0,1 н AgNO ₃

II. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

II.1. Лабораторный практикум по кондуктометрическому методу анализа

Приборы: кондуктометр АНИОН 4100, термометр, водяной термостат, магнитная мешалка.

Посуда: ступка с пестиком, стеклянные палочки, набор пипеток вместимостью 1, 2, 5 и 10 мл, мерные колбы вместимостью 100, 500 и 1000 мл, мерный цилиндр вместимостью 50 мл, бюретка вместимостью 50 мл, химические стаканы вместимостью 100, 200 и 250 мл.

Реактивы: раствор хлорида калия с концентрацией 0,1 моль/л, раствор уксусной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л, раствор соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л, раствор гидроксида натрия с концентрацией 0,1 моль/л, раствор серной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л.

ПРАВИЛА РАБОТЫ НА КОНДУКТОМЕТРЕ

Описание прибора

Прибор состоит из преобразователя и комбинированного выносного датчика проводимости раствора и температуры ДКВ.

Преобразователь прибора выполнен в корпусе из пластика. На лицевой панели располагаются: индикатор, кнопки управления и разъемы для подключений датчиков.

Основой конструкции датчика ДКВ является пластмассовая арматура. Термочувствительный элемент датчика температуры и стальные электроды кондуктометрической ячейки проводниками соединяются с разъемом преобразователя.



Рис. 7. Кондуктометр марки АНИОН 4100



Рис. 8. Клавиатура кондуктометра

Клавиатура прибора содержит 13 кнопок – 12 функциональных и кнопку включения-выключения прибора.

<, >, ^, v – кнопки управления движением маркера экрана и установкой цифровых значений;

ОТМЕНА – кнопка выхода из любого режима, возврата к предыдущему состоянию;

ГРАДУИРОВКА – кнопка перехода в режим градуировки датчиков;

ИЗМЕРЕНИЕ – кнопка перехода в режим наблюдения измеряемых параметров;

УСТАНОВКА – кнопка перехода в режим установки переменных параметров;

БЛОКНОТ – кнопка включения режима просмотра записей данных в электронном блокноте;

ВВОД – кнопка ввода-вывода данных, подтверждения режимов;

РЕЖИМ – кнопка включения главного меню – меню выбора «прибора», отличающихся друг от друга методом измерения;

ВКЛ/ВЫКЛ – кнопка включения-выключения прибора;

ПОДСВЕТКА – кнопка включения-выключения подсветки индикатора.

Порядок работы

Измерение удельной электропроводности (УЭП)

В основу измерения удельной электрической проводимости УЭП положено измерение проводимости раствора в ячейке Кольрауша и автоматическое умножение результатов измерений на постоянную К ячейки

$$\chi = KG, \quad (2.1)$$

где χ – УЭП; G – проводимость раствора в ячейке; K – постоянная ячейки, в каждом из поддиапазонов автоматически определяется «свое» значение K при калибровке и варьирует в пределах $1 \pm 0,2$.

Диапазон измерения удельной электрической проводимости: от 10^{-5} См/м до 10 См/м. Предел допускаемой основной относительной погрешности при измерении УЭП растворов $\pm 2\%$.

Измерение степени минерализации раствора

В основу измерения степени минерализации в пересчете на концентрацию соли положен пересчет значений УЭП в значения концентрации по

е C – концентрация раствора, содержащего один электролит;

λ_0 – предельная эквивалентная электрическая проводимость при 25°C ;

a, b – коэффициенты.

Диапазон измерения степени минерализации растворов в пересчете на хлористый натрий: от 0,5 мг/л до 20 г/л. Предел допускаемой основной гностической погрешности при измерении степени минерализации в пересчете на хлористый натрий, $\% \pm 5$.

Измерения температуры

В основу измерений температуры раствора положено преобразование сопротивления термочувствительного элемента в напряжение, его измерения и преобразования по специальному алгоритму в значения температуры. Термочувствительный элемент датчика расположен практически на краю его плоской части. Арматура датчика пластмассовая, с малой теплопроводностью. Поэтому инерционность датчика относительно велика, для установления истинного значения температуры необходимо порядка 5 мин. При проведении измерений в стакане раствор рекомендуется периодически перемешивать, например, самым ДКВ.

Диапазон измерения температуры: от 0 до 50°C с дискретностью $0,1^\circ\text{C}$. Предел допускаемой основной абсолютной погрешности измерения температуры, $^\circ\text{C} \pm 0,3$.

Подготовка датчика ДКВ

Для очистки поверхностей датчика применяйте дистиллированную воду. После использования датчика в концентрированных растворах длительность процедуры отмытки увеличивайте. Обязательно выполняйте описанные действия в случае неизвестной предыстории использования датчиков. После промывки, поверхности датчика осушайте лабораторной фильтровальной бумагой. При проведении измерения серии растворов следует начинать с разбавленных.

Для измерений УЭП ДКВ должен быть погружен в раствор так, чтобы раствор полностью заполнял кондуктометрическую ячейку, а на внутренней поверхности ячейки при этом не было заметно пузырьков воздуха. Если пузырьки наблюдаются, то удалите их взбалтыванием раствора. При работе следите за тем, чтобы во время фиксации результатов измерений расстояние между корпусом ДКВ и стенками сосуда было не менее 1 см.

Перед началом измерений необходимо провести проверку работоспо-

или относительно слабо меняющимися во времени контрольными точками. Такими контрольными точками могут являться:

- для кондуктометрического канала – измеренное значение УЭП, например, дистиллята;
- для канала измерения температуры – температура пробы воды, непрерывно находящейся в помещении и, следовательно, имеющую одинаковую с ним температуру.

После окончания работы промойте датчик, осушите лабораторной фильтровальной бумагой и поместите в дистиллированную воду.

Проведение измерения

Опустите датчик в исследуемый раствор и включите прибор.

Экран **ИЗМЕРЕНИЕ**. На этом экране Вы можете наблюдать значения: УЭП, степени минерализации в пересчете на NaCl или другой электролит.

Использование АТК

Проводимость растворов G зависит от температуры. Температурный коэффициент электрической проводимости растворов α_t находится в пределах от 1,5 до 2,2 процентов на градус изменения температуры. Поэтому в прямой кондуктометрии необходимо проводить измерения при постоянной температуре, либо использовать режим автоматической температурной компенсации (АТК). В режиме АТК результаты измерения пересчитываются к значению при какой-то фиксированной температуре $t_{\text{пр}}$. Наиболее часто для этих целей используется значение 25°C. Пересчет проводят по формуле

$$\chi_{t_{\text{пр}}} = \frac{\chi_t}{1 - \lambda_t(t - t_{\text{пр}})}, \quad (2.3)$$

где λ_t (%) – значение температурного коэффициента электрической проводимости электролита, в котором производятся измерения. Для разных электролитов эти значения отличаются. Значительное число коэффициентов введено в память кондуктометра и они автоматически устанавливаются с выбором соответствующего электролита.

Лабораторная работа № 1

КАЛИБРОВКА КОНДУКТОМЕТРА

делить эквивалентную электропроводность раствора сильного электролита при бесконечном разбавлении раствора.

Порядок выполнения работы.

а) Приготовьте растворы с заданной концентрацией хлорида калия (табл. 11) в колбах на 100 мл.

Таблица 11

Концентрация растворов хлорида калия

№ колбы	C(KCl), моль/л
1	0,0005
2	0,001
3	0,005
4	0,01
5	0,05
6	0,1

б) Поместите приготовленные растворы в термостат при температуре 25°C на 10–15 минут.

в) Измерьте удельную электропроводность ($\chi_{\text{эксп}}$) приготовленных растворов хлорида калия.

Обработка экспериментальных результатов.

г) Полученные экспериментальные данные занесите в таблицу 12. Постройте график зависимости удельной электропроводности $\chi_{\text{эксп}}$ от концентрации растворов хлорида калия.

Таблица 12

Экспериментальные результаты

№ колбы	C, моль/л	$\chi_{\text{эксп}}$, См/м	$\chi_{\text{спр}}$, См/м	K	λ , См м ² /моль-экв

д) Используя справочные значения удельной электропроводности $\chi_{\text{спр}}$ при данных концентрациях, рассчитайте значения константы кондуктометрической ячейки $K = \chi_{\text{спр}} / \chi_{\text{эксп}}$ и занесите результаты в таблицу. Постройте калибровочный график $K = f(C)$.

е) Рассчитайте эквивалентную электропроводность (λ) растворов хлорида калия по формуле

$$\lambda = \frac{\chi_{\text{спр}}}{1000 \cdot C} \quad (2.4)$$

· занесите результаты в таблицу.

ж) Постройте график зависимости эквивалентной электропроводности $\lambda(KCl)$ от $\sqrt{C(KCl)}$ и определите с его помощью эквивалентную электропроводность раствора хлорида калия при бесконечном разбавлении раствора (λ^0):

$$\lambda(KCl) = \lambda^0 - A \cdot \sqrt{C(KCl)}, \quad (2.5)$$

где λ^0 – отрезок, который отсекает на оси ординат график в координатах $\lambda(KCl)$ от $\sqrt{C(KCl)}$; A – постоянная величина.

Лабораторная работа № 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Цель работы: установить зависимость удельной электропроводности от температуры, определить температурные коэффициенты электропроводности растворов гидроксида натрия и соляной кислоты.

Порядок выполнения работы

а) Приготовьте растворы гидроксида натрия и соляной кислоты с концентрацией 0,001 моль/л в колбах на 100 мл.

б) Измерьте удельную электропроводность (χ) приготовленных растворов при температурах 25, 30, 35, 40, 45 и 50°C.

Обработка экспериментальных результатов

в) Полученные экспериментальные данные занесите в таблицу 13. Постройте график зависимости удельной электропроводности χ от температуры обоих растворов.

Таблица 13

Экспериментальные результаты

t, °C	$\chi(\text{NaOH})$, См/м	$\chi(\text{HCl})$, См/м	$\lambda(\text{NaOH})$, См·м ² /моль-эquiv	$\lambda(\text{HCl})$, См·м ² /моль-эquiv

г) Рассчитайте эквивалентную электропроводность (λ) обоих растворов по формуле

д) Постройте график зависимости эквивалентной электропроводности λ обоих растворов от температуры и определите с его помощью температурные коэффициенты растворов α_λ по формуле

$$\lambda_t = \lambda_{t=0} \cdot (1 + \alpha_\lambda \cdot t); \quad (2.7)$$

е) Постройте график зависимости удельной электропроводности χ_t от Δt , где $\Delta t = t - 25$, и определите с его помощью температурные коэффициенты растворов α_χ по формуле Кольрауша

$$\chi_t = \chi_{t=25} \cdot (1 + \alpha_\chi \cdot \Delta t). \quad (2.8)$$

Лабораторная работа № 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ И СТЕПЕНИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Цель работы: определить степень диссоциации и константу электролитической диссоциации уксусной кислоты, осуществить графическую проверку справедливости закона разведения Оствальда для растворов слабых электролитов.

Порядок выполнения работы

а) Приготовьте растворы с заданной концентрацией уксусной кислоты (табл. 14) в колбах на 100 мл.

Таблица 14

Приготовление растворов с заданной концентрацией
уксусной кислоты

№ колбы	C(CH ₃ COOH), моль/л
1	0,0005
2	0,001
3	0,005
4	0,01
5	0,05
6	0,1

б) Поместите приготовленные растворы в термостат при температуре 25°C на 10–15 минут.

г) Полученные экспериментальные данные занесите в таблицу 15. Постройте график зависимости удельной электропроводности χ от концентрации растворов.

Таблица 15

Экспериментальные результаты

№ колюй	C, моль/л	lgC	χ , См/м	λ , См·м ² /моль-эков	lg λ	α	$K_{\text{дис}}$

д) Рассчитайте эквивалентную электропроводность (λ) растворов по формуле

$$\lambda = \frac{\chi}{1000 \cdot C} \quad (2.9)$$

и занесите результаты в таблицу. Постройте график зависимости эквивалентной электропроводности λ от концентрации растворов.

е) Рассчитайте эквивалентную электропроводность при бесконечном разбавлении (λ^0), по формуле

$$\lambda^0 = \lambda_{\text{CH}_2\text{COO}^-}^0 + \lambda_{\text{H}^+}^0, \quad (2.10)$$

где $\lambda_{\text{CH}_2\text{COO}^-}^0$ и $\lambda_{\text{H}^+}^0$ – подвижность ионов при бесконечном разбавлении, См·м²/моль-эков.

ж) Рассчитайте значения lgC и lg λ для каждого значения концентрации (C) и эквивалентной (λ) электропроводности и занесите результаты в таблицу. Постройте график зависимости lg λ от lgC и с помощью закона разведения Оствальда:

$$K_{\text{дис}} \equiv \alpha^2 \cdot C \quad (2.11)$$

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \alpha \quad (2.12)$$

$$\lg \lambda = \lg \lambda^0 \sqrt{K_{\text{дис}}} - \frac{1}{2} \lg C. \quad (2.13)$$

Определите константу диссоциации раствора уксусной кислоты ($K_{\text{дис}}$).

з) Рассчитайте величины степени (α) и константы электролитической диссоциации ($K_{\text{дис}}$) для каждого раствора уксусной кислоты по формулам, и занести результаты в таблицу

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \frac{\lambda^2 C}{\lambda^0 \cdot (\lambda^0 - \lambda)} \quad (2.14)$$

Постройте графики зависимостей степени (α) и константы электролитической диссоциации ($K_{\text{дис}}$) от концентрации. Найдите среднее значение константы электролитической диссоциации ($K_{\text{дис}}$) и степени (α) электролитической диссоциации.

и) Постройте график в координатах $1/\lambda - \lambda C$ и определите по нему эквивалентную электропроводность при бесконечном разбавлении (λ^0) и значение константы электролитической диссоциации ($K_{\text{дис}}$) уксусной кислоты, используя формулу

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda^0} + \frac{1}{K_{\text{дис}} \cdot (\lambda^0)^2} \cdot \lambda C. \quad (2.15)$$

Лабораторная работа № 4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ И ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ТРУДНОРАСТВОРИМОЙ СОЛИ

Цель работы: определить растворимость и произведение растворимости труднорастворимой соли.

Порядок выполнения работы

а) Определите удельную электропроводность дистиллированной воды при температуре 25°C. Рассчитайте среднее значение (χ_w).

б) Растворите 10 мг труднорастворимой соли (соль указывается преподавателем) в колбе вместимостью 100 мл. Определите удельную электропроводность раствора труднорастворимой соли при температуре 25°C. При измерении дождитесь осветления раствора.

в) Слейте надосадочную жидкость и оставшийся осадок снова растворите в колбе вместимостью 100 мл. Определите удельную электропроводность раствора труднорастворимой соли при температуре 25°C. Повторите эту процедуру до получения постоянных значений удельной электропроводности раствора (χ_p).

Обработка экспериментальных результатов

в) Рассчитайте удельную электропроводность соли (χ_c), зная значения удельной электропроводности

$$\chi_c = \chi_p - \chi_s. \quad (2.16)$$

в) Определите концентрацию насыщенного раствора (C , моль/л) и растворимость (L , моль/л) соли по формуле

$$L = C = \frac{\chi_c}{1000 \cdot \lambda^0}, \quad (2.17)$$

где $\lambda^0 = \lambda_-^0 + \lambda_+^0$.

д) Рассчитайте произведение растворимости соли. Для 1:1 – зарядных электролитов $PP = \sqrt{L}$.

Лабораторная работа № 5 КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТОВ В РАСТВОРЕ

Цель работы: освоить методику кондуктометрического кислотно-основного титрования сильных электролитов и определить массу сульфатов в анализируемом водном растворе серной кислоты.

Порядок выполнения работы

а) Приготовьте водный 0,001 М раствор серной кислоты в мерной колбе на 500 мл.

б) Добавьте 200 мл 0,001 М раствора серной кислоты в стакан вместимостью 250 мл и оттитруйте 0,1 М раствором гидроксида натрия. При проведении измерений в стакане раствор рекомендуется периодически перемешивать, например, самим ДКВ. Объем добавленного титранта после точки эквивалентности должен быть в 2 раза меньше, чем до точки эквивалентности.

в) Проведите титрование растворов серной кислоты других концентраций и объемов (указывается преподавателем).

Обработка экспериментальных результатов

г) Полученные экспериментальные данные первого титрования занесите в таблицу 16. По экспериментальным данным постройте кривую кондуктометрического титрования $\chi = f(V)$ и найдите точку эквивалентности.

д) Рассчитайте массу SO_4^{2-} – ионов (m, мг) по закону эквивалентов.

Экспериментальные результаты

V(NaOH), мл	χ , См/м

е) По экспериментальным данным всех титрований постройте на одном графике кривые кондуктометрического титрования $\chi = f(V)$.

Лабораторная работа № 6

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Цель работы: освоить методику кондуктометрического кислотно–основного титрования слабых электролитов и определить концентрацию уксусной кислоты в анализируемом растворе.

Порядок выполнения работы

а) Приготовьте водный 0,001 М раствор уксусной кислоты в мерной колбе на 500 мл.

б) Добавьте 200 мл 0,001 М раствора уксусной кислоты в стакан вместимостью 250 мл и оттитруйте 0,1 М раствором гидроксида натрия.

Обработка экспериментальных результатов

в) Полученные экспериментальные данные занесите в таблицу 17. По экспериментальным данным постройте кривую кондуктометрического титрования $\chi = f(V)$ и найдите точку эквивалентности.

г) Рассчитайте концентрацию уксусной кислоты по закону эквивалентов.

Экспериментальные результаты

V(NaOH), мл	χ , См/м

д) По экспериментальным данным лабораторных работ № 5 и № 6 постройте на одном графике кривую кондуктометрического титрования $\chi = f(V)$ для слабого и сильного электролита.

Лабораторная работа № 7

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ СМЕСИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Цель работы: освоить методику кондуктометрического кислотно-основного титрования смеси слабого и сильного электролита и определить концентрации уксусной и соляной кислот в анализируемом растворе.

Порядок выполнения работы

а) Приготовьте водные 0,001 М растворы уксусной и соляной кислот в мерных колбах на 500 мл.

б) Добавьте по 100 мл 0,001 М растворов уксусной и соляной кислот в стакан вместимостью 250 мл и оттитруйте 0,1 М раствором гидроксида натрия.

в) Проведите титрование растворов кислоты других концентраций и объемов (указывается преподавателем).

Обработка экспериментальных результатов

г) Полученные экспериментальные данные занесите в таблицу 18. По экспериментальным данным постройте кривые кондуктометрического титрования $\chi = f(V)$ и найдите точки эквивалентности для обеих кислот.

д) Рассчитайте концентрацию обеих кислот по закону эквивалентов.

Таблица 18

Экспериментальные результаты

V(NaOH), мл	χ , См/м

е) По экспериментальным данным лабораторных работ № 5, 6 и 7 постройте на одном графике кривые кондуктометрического титрования $\chi = f(V)$ для слабого электролита, сильного электролита и смеси слабого и сильного электролитов.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Кондуктометрия.

2. Электропроводность. Удельная электрическая проводимость (опре-

3. Эквивалентная электрическая проводимость (определение, единицы измерения, формула для расчета, зависимость от температуры, графическая зависимость от концентрации, разбавления и вида электролита). Закон Кольрауша. Предельная электрическая проводимость.

4. Числа переноса и методы их определения.

5. Релаксационное и электрофоретическое торможение. Эффекты Вина и Дебая-Фолькенгагена.

6. Какой участок кривой зависимости удельной электропроводности от концентрации используется в аналитических исследованиях?

7. Какой ток используется для измерения электропроводности?

8. Типы ячеек для измерения электропроводности и их использование.

9. Физический смысл константы ячейки.

10. Раствор какого соединения используется для калибровки ячейки?

11. В каких случаях не требуется калибровать ячейку?

12. Почему объем раствора в ячейки при измерениях должен быть равен объему раствора, который применялся для определения константы кондуктометрической ячейки?

13. Почему в кондуктометрических измерениях предъявляются жесткие требования к чистоте используемой воды?

14. Почему необходимо учитывать электропроводность воды при растворении труднорастворимых солей?

15. Предложите способы уменьшения влияния концентрационной поляризации.

16. Электроды, покрытые черненой или блестящей платиной, предпочтительнее?

17. Недостатки кондуктометрии.

18. Виды кондуктометрии, и их применение.

19. Какой вид кондуктометрии получил наибольшее распространение в аналитической химии?

20. Преимущества кондуктометрического титрования по сравнению с «обычным» титрованием.

21. Отличие определения точки эквивалентности в кондуктометрическом и визуальном титрованиях.

22. Каким образом можно «защитить» раствор от углекислого газа в процессе кондуктометрического титрования?

23. В чем заключается главный недостаток кондуктометрического титрования?

25. Можно ли оттитровать кислоту или основание с константой диссоциации больше чем 10^{-10} ?

26. Почему наиболее распространенным видом кондуктометрического титрования является титрование в водных растворах?

27. Нарисуйте и объясните отличия зависимости удельной электропроводности от объема титранта для случая титрования сильной кислоты – сильным основанием и наоборот.

28. Нарисуйте и объясните зависимость удельной электропроводности от объема добавленного титранта для случая титрования слабой кислоты сильной щелочью.

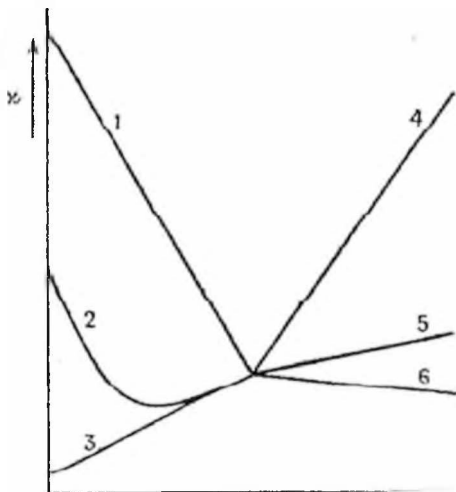
29. Нарисуйте и объясните зависимость удельной электропроводности от объема добавленного титранта для случая титрования смеси сильной и слабой кислот сильной щелочью.

30. Нарисуйте и объясните отличия зависимости удельной электропроводности от объема титранта для случая титрования сильной кислоты – слабым основанием и наоборот.

31. Необходимые условия для титрования смеси сильной и слабой кислот близких и различающихся концентраций.

32. Необходимое условие для титрования по методу осаждения.

33. Подберите возможные соединения для каждой линии графика кондуктометрического титрования. Рассмотрите возможные пары при титровании.



II.2. КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ ПО ТЕМЕ «КОНДУКТОМЕТРИЯ»

II.2.1. Удельная и эквивалентная электропроводности

Электрическая проводимость – величина, обратная электрическому сопротивлению $1/R$.

Удельная электропроводность χ – величина, обратная удельному сопротивлению:

$$\chi = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \frac{l}{S}, \quad (2.18)$$

где l – длина проводника, S – сечение проводника. По физическому смыслу удельная электропроводность представляет собой силу тока, проходящего через слой электролита толщиной 1 м при площади электродов 1 м² и приложенной к ним разности потенциалов 1В. χ измеряется в [Ом⁻¹м⁻¹] или [См/м].

Удельная электрическая проводимость раствора электролита определяется количеством ионов, переносящих электричество, и скоростью их миграции. Для ионов i -го вида при концентрации C_i , зарядности n_i , электрической подвижности (или абсолютной скорости) u_i (имеет размерность м²/В с) выражение для удельной электрической проводимости имеет вид

$$\chi = F \sum_i n_i C_i u_i. \quad (2.19)$$

Для раствора бинарного электролита при концентрации C (моль/л) $n_+ = n_- = n$ и степени диссоциации α уравнение (2.19) имеет вид

$$\chi = 10^3 \alpha n F C (u_+ + u_-). \quad (2.20)$$

Зависимость удельной электрической проводимости растворов некоторых электролитов от концентрации представлена на рис. 9. В разбавленных растворах сильных и слабых электролитов рост электрической проводимости с концентрацией обусловлен увеличением числа ионов, переносящих электричество. В области концентрированных растворов повышение концентрации сопровождается увеличением вязкости раствора, что снижает скорость движения ионов и электрическую проводимость. Кроме того, у слабых электролитов в концентрированных растворах заметно сни-

При повышении температуры электролита возрастают скорость движения ионов и удельная электрическая проводимость. Зависимость χ от температуры выражается уравнением

$$\chi_2 = \chi_1 [1 + \alpha(T_2 - T_1)], \quad (2.21)$$

где α — температурный коэффициент электрической проводимости (для сильных кислот 0,016, для сильных оснований 0,0919 и для солей 0,022).

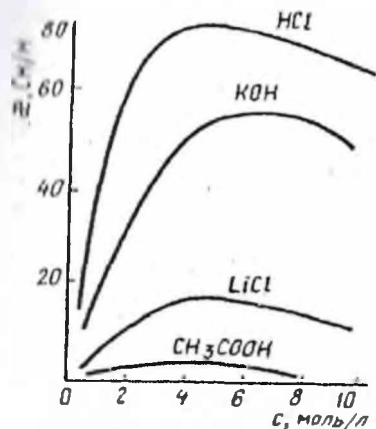


Рис. 9. Зависимость удельной электропроводности растворов некоторых электролитов от концентрации

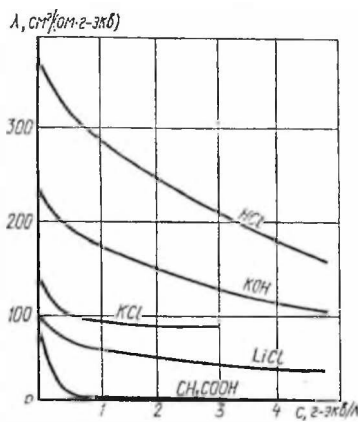


Рис. 10. Зависимость эквивалентной электропроводности растворов сильных (1) и слабых (2) электролитов от концентрации

Эквивалентная электропроводность раствора λ — электропроводность раствора электролита, содержащего 1 моль-экв растворенного вещества, находящегося между двумя параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга. Связь между эквивалентной и удельной электрическими проводимостями выражается соотношением

$$\lambda = \frac{\chi}{C}, \quad (2.22)$$

где C — нормальная концентрация раствора электролита, моль-экв/м³. λ измеряется в [См м²/моль-экв]. Если концентрация раствора выражена в моль/л (1 моль/л = 10³ моль/м³), то уравнение (2.20) имеет вид

$$\lambda = \chi / (10^3 C).$$

Из уравнений (2.20) и (2.22) следует

Общий характер изменения эквивалентной электрической проводимости от концентрации раствора для сильных и слабых электролитов выражен кривыми, представленными на рис. 10. С увеличением разведения эквивалентная электрическая проводимость возрастает и в области больших разведений стремится к предельному значению λ^0 . Эта величина отвечает электрической проводимости гипотетического бесконечно разбавленного раствора, характеризующегося полной диссоциацией электролита и отсутствием сил электростатического взаимодействия между ионами. В соответствии с уравнением (2.23) эквивалентная проводимость бесконечно разбавленного раствора будет выражаться

$$\lambda^0 = nF(u_+^0 + u_-^0). \quad (2.24)$$

Произведение $nFu_i^0 = \lambda_i^0$ называется *предельной эквивалентной электрической проводимостью иона*. Уравнение (2.24) можно записать в виде

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0. \quad (2.25)$$

Таким образом, при бесконечном разведении (нулевой концентрации) раствора для всех электролитов предельная эквивалентная электропроводность электролита λ^0 равна сумме предельных подвижностей ионов.

Это соотношение называется *законом Кольрауша* (закон независимости движения ионов).

Зависимость электрической проводимости от концентрации описывается уравнением Кольрауша

$$\lambda = \lambda^0 - A\sqrt{C}. \quad (2.26)$$

Для разбавленных растворов слабых электролитов справедливо соотношение Аррениуса для степени диссоциации α (формула 2.12), выражение для константы диссоциации описывается уравнением (2.14).

Решение типовых задач

Пример 1. Сопротивление 0,5 М раствора K_2SO_4 в ячейке с электродами площадью $1,35 \text{ см}^2$ и расстоянием между ними 0,45 см равно 4,86 Ом. Определить удельную и эквивалентную электропроводность раствора.

Решение:

Удельную электропроводность раствора рассчитываем по формуле (2.18)

$$\chi = \frac{1}{R} \frac{l}{S} = \frac{0,45}{4,86 \cdot 1,35} = 0,0682 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} = 6,82 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$$

Рассчитываем эквивалентную электропроводность раствора по формуле (2.22), используя нормальную концентрацию K_2SO_4 , равную 1 моль-экв/л = 10^3 моль/м³,

$$\lambda = \frac{\chi}{C} = \frac{6,82}{10^3} = 0,00682 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль-экв}.$$

Пример 2. Вычислите эквивалентную электропроводность уксусной кислоты при бесконечном разведении при 298K, если электропроводности HCl, CH_3COONa , NaCl равны 0,0426; 0,0091; 0,0126 Ом⁻¹·моль-экв⁻¹·м² соответственно.

Решение:

Составляем систему уравнений согласно формуле (2.25):

$$\begin{aligned}\lambda_{HCl}^0 &= \lambda_{H^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0 = 0,0426, \\ \lambda_{CH_3COONa}^0 &= \lambda_{Na^+}^0 + \lambda_{CH_3COO^-}^0 = 0,0091, \\ \lambda_{NaCl}^0 &= \lambda_{Na^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0 = 0,0126.\end{aligned}$$

Складываем первое и второе уравнения, вычитаем из них третье уравнение и получаем:

$$\lambda_{HCl}^0 + \lambda_{CH_3COONa}^0 - \lambda_{NaCl}^0 = \lambda_{H^+}^0 + \lambda_{CH_3COO^-}^0 = \lambda_{CH_3COOH}^0 = 0,0426 + 0,0091 - 0,0126 = 0,0391 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{моль} - \text{экв}^{-1} \cdot \text{м}^2$$

Пример 3. Удельная электропроводность 0,0109 М раствора аммиака при 25°C равна $1,02 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·см⁻¹. Определить константу диссоциации.

Решение:

Определяем эквивалентную электропроводность раствора:

$$\lambda = \frac{\chi}{C} = \frac{1,02 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}}{0,0109 \cdot 10^3 \text{ моль-экв/м}^3} = 9,36 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль} - \text{экв}$$

По справочным данным находим значения подвижностей ионов NH_4^+ и OH^- при 25°C и бесконечном разбавлении:

$$\begin{aligned}\lambda_{NH_4^+}^0 &= 76 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль} - \text{экв}, \\ \lambda_{OH^-}^0 &= 205 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль} - \text{экв},\end{aligned}$$

и рассчитываем эквивалентную электропроводность при бесконечном разбавлении по формуле (2.25):

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0} = \frac{9,36 \cdot 10^{-4} \text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль} - \text{экв}}{281 \cdot 10^{-4} \text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль} - \text{экв}} = 0,0333.$$

Константа диссоциации, согласно (2.14), равна

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \frac{0,0333^2 \cdot 0,0109}{1 - 0,0333} = 1,25 \cdot 10^{-5}.$$

Пример 4. Вычислите степень диссоциации воды при 25°C, используя удельную электрическую проводимость воды, плотность и подвижности ионов.

Решение:

Удельную электропроводность воды и эквивалентные электропроводности ионов H^+ и OH^- при бесконечном разведении находим в справочных данных:

$$\chi = 6,33 \cdot 10^{-8} \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} = 6,33 \cdot 10^{-6} \text{См/м}$$

$$\lambda_{\text{OH}^-}^0 = 205 \cdot 10^{-4} \text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль} - \text{экв}, \quad \lambda_{\text{H}^+}^0 = 362 \cdot 10^{-4} \text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль} - \text{экв}$$

Концентрацию воды определяем по плотности:

$$\begin{aligned} C(\text{H}_2\text{O}) &= \frac{d \cdot 1000}{M} = \frac{0,997 \text{ г/мл} \cdot 1000}{18 \text{ моль/л}} = 55,43 \text{ моль/л} \\ &= 55,43 \cdot 10^3 \text{ моль/м}^3 \end{aligned}$$

Степень диссоциации воды определяем из уравнений (2.12) и (2.22):

$$\begin{aligned} \alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0} &= \frac{\chi / C}{\lambda^0} = \frac{\chi}{C(\lambda_{\text{H}^+}^0 + \lambda_{\text{OH}^-}^0)} = \frac{6,33 \cdot 10^{-6}}{55,43 \cdot 10^3 (362 + 205) \cdot 10^{-4}} \\ &= 2,014 \cdot 10^{-9} \end{aligned}$$

Пример 5. Определить массовую долю уксусной кислоты в растворе, если его удельная электропроводность равна $0,75 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а зависимость между концентрацией уксусной кислоты в воде и удельной электропроводностью представлена в следующем виде:

$C(\text{CH}_3\text{COOH}), \text{ моль/дм}^3$	0,167	0,833	1,666	2,500	3,333
$\chi, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	3,50	1,46	0,90	0,64	0,47

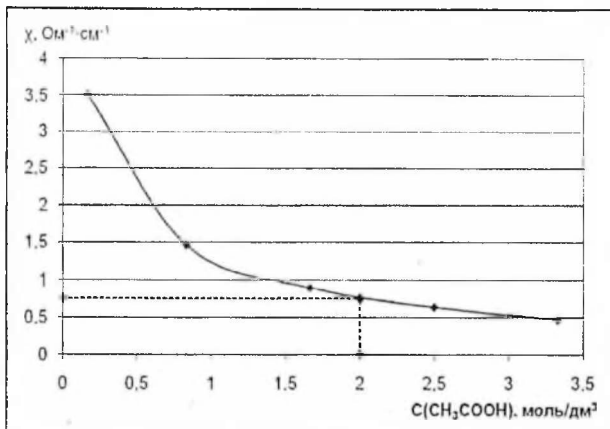


Рис 11. График зависимости удельной электропроводности от концентрации уксусной кислоты

По графику находим концентрацию уксусной кислоты: 2 моль/дм³. По справочным данным определяем плотность такого раствора: 1,025 г/мл и пересчитываем молярную концентрацию в процентную.

Определяем, что данной концентрации соответствует 11,7% кислоты.

Задачи для самостоятельного решения

1. Сопротивление 0,1 н раствора хлорида натрия в ячейке с электродами площадью 1,50 см² и расстоянием между ними 0,75 см равно 46,8 Ом. Определить удельную и эквивалентную электропроводность хлорида натрия.

2. Сопротивление 10%-го раствора серной кислоты в электролитическом сосуде 0,342 Ом. Найти удельную и эквивалентную электропроводность, если площадь электродов 5,25 см², а расстояние между ними 0,65 см. Плотность раствора 1,07 г/см³.

3. Для определения постоянной ячейки ее заполнили при 20°C 0,1000 М раствором хлорида калия. Сопротивление стало 324,2 Ом. После заполнения ячейки 0,050 н. раствором серной кислоты оно оказалось 1305,5 Ом. Определить эквивалентную электропроводность раствора серной кислоты.

4. Вычислить эквивалентную электропроводность раствора AgIO_3

5. Определить удельную электропроводность раствора сульфата калия, если его сопротивление 2,5 Ом, площадь электродов 5 см², расстояние между ними 0,75 см.

6. Определить удельную электропроводность 0,01 М раствора HNO₃, если $\kappa_{\text{дисс}}$ кислоты равна 0,16.

7. Константа диссоциации NH₄OH равна $1,74 \cdot 10^{-5}$. Определить удельную электропроводность 0,0205 М раствора.

8. Рассчитать сопротивление 0,001 н. раствора KCl между электродами 0,4 см² на расстоянии 1 см.

9. Эквивалентная электропроводность хлорида бария равна 123,94 Ом⁻¹·см²·г-экв⁻¹. Определить сопротивление в ячейке, заполненной 0,01 н раствором хлорида бария, если площадь электродов 0,865 см², а расстояние между ними 0,258 см.

10. Эквивалентная электропроводность $1,03 \cdot 10^{-3}$ н. раствора уксусной кислоты при 25°C равна 48,15 Ом⁻¹·см²·г-экв⁻¹. Определить константу диссоциации уксусной кислоты, если электропроводность уксусной кислоты при бесконечном разбавлении равна 390,6 Ом⁻¹·см²·моль-экв⁻¹.

11. Удельная электропроводность воды при 18°C равна $(4,00 \pm 0,05) \cdot 10^{-8}$ Ом⁻¹·см⁻¹. Удельная электропроводность насыщенного раствора хлорида серебра в той же воде равна $(1,37 \pm 0,05) \cdot 10^{-6}$ Ом⁻¹·см⁻¹. Рассчитать растворимость хлорида серебра в этих условиях.

12. Прибор для измерения электропроводности, заполненный при 18°C 0,1н раствором хлорида калия, имеет сопротивление 79 Ом, а заполненный 0,105 н раствором уксусной кислоты – 179 Ом. Определить константу диссоциации уксусной кислоты.

13. Удельная электропроводность морской воды при 25°C подчиняется эмпирическому уравнению $\chi = 1,82 \cdot 10^{-3} c - 1,28 \cdot 10^{-5} c^2 + 1,18 \cdot 10^{-7} c^3$, где c – концентрация, г/кг. Удельная электропроводность чистой морской воды равна $4,62 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹·см⁻¹. Удельная электропроводность воды у устья реки равна $1,55 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹·см⁻¹. Определить, в каком соотношении смешивается речная вода с морской, если электропроводностью речной воды можно пренебречь. Каково будет значение этой величины для воды, соотношение морской воды к речной в которой равно 1:5?

14. Удельная электропроводность серной кислоты, применяемой в технологическом процессе, равна $4,58 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹·см⁻¹. Электропроводность имеющейся кислоты равна $1,8 \cdot 10^{-1}$ Ом⁻¹·см⁻¹. Сколько килограммов этой кислоты надо добавить к 500 л воды, чтобы получить кислоту нужной концентрации?

15. Найти сопротивление раствора азотной кислоты (в Ом), если площадь электродов равна 112 см²

16. Определить площадь квадратного электрода, если расстояние между электродами 0,3 см, а сопротивление 0,05 М раствора хлорида калия 5 Ом.

17. Чему равна сила тока, протекающего через раствор серной кислоты с массовой долей 10%, если площадь электродов 2,5 см², расстояние между электродами 1 см, напряжение на электродах 0,5 В, удельная электропроводность 0,15 Ом⁻¹·см⁻¹?

18. Определить степень диссоциации 6,25·10⁻² М раствора этиламина C₂H₅NH₃OH; подвижность иона C₂H₅NH₃⁺ равна 58,6, а эквивалентная электропроводность этого раствора – 20,99 Ом⁻¹·моль·эkv⁻¹·см².

19. Определить константу диссоциации гидроксида аммония, если эквивалентная электропроводность 8,2·10⁻³ М раствора NH₄OH равна 12,43 Ом⁻¹·моль⁻¹·см².

20. Определить степень диссоциации 0,1 М раствора HIO₃, если удельная электропроводность этого раствора 4,02 Ом⁻¹·см⁻¹.

21. Найти сопротивление 0,5 М раствора хлорида калия, если площадь электродов 1,25 см², расстояние между ними 0,65 см, эквивалентная электропроводность KCl 86,3 Ом⁻¹·см²·моль⁻¹.

Многовариантные задачи

1. По приведенным ниже данным определить параметр, обозначенный через х.

Вариант	Вещество	Концентрация	Форма и размер электрода	Расстояние между электродами, см	E, В	I, мА	R, Ом	Электропроводность	
								Удельная	Эквивалентная
I	AgNO ₃	1 М	Квадрат l=1 см	0,5	—	—	X	—	94,3
II	AgNO ₃	0,05 М	Круг d=1,28 см	1,68	0,5	5,96	—	X	X
III	Na ₂ SO ₄	—	S=5,38 см ²	0,82	—	—	2,86	X	—
IV	H ₂ SO ₄	5%	S=3,8 см ²	0,55	0,3	X	—	0,2	—
V	CaCl ₂	10%	Квадрат l=1,5 см	1,25	X	10	—	0,115	—
VI	KCl	1 н 20°C	Квадрат l=x см	0,5	—	—	2,5	—	—
VII	NaCl	0,1 н 20°C	Круг, d=1,5 см	X	0,2	2,5	—	—	—
VIII	HCl	—	S=5,6 см ²	1,8	—	—	X	0,2	—

2. При 18°C удельное сопротивление воды, насыщенной указанными в таблице малорастворимыми веществами, равно ρ_х. Определить растворимость и ПР, если для воды ρ = 1,2·10⁶ Ом·см.

Вариант	Вещество	ρ·10 ⁶ , Ом·см	Вариант	Вещество	ρ·10 ⁶ , Ом·см
I	SrC ₂ O ₄	0,0185	V	CaF ₂	0,0217
II	BaSO ₄	0,417	VI	TiCl	0,00066
III	PbSO ₄	0,0307	VII	TiCNS	0,0009

II.2.2. Числа переноса

Число переноса – количество электричества, переносимое данным видом ионов по отношению к общему количеству электричества, прошедшему через раствор.

$$t_+ = \frac{Q_+}{Q_+ + Q_-} = \frac{I_+}{I_+ + I_-} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda^0}; \quad (2.27)$$

$$t_- = \frac{Q_-}{Q_+ + Q_-} = \frac{I_-}{I_+ + I_-} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda^0}, \quad (2.28)$$

где Q_+ и Q_- – количества электричества, переносимые катионами и анионами, Кл; I_+ и I_- – соответственно силы тока, А

Для бинарного электролита

$$t_+ + t_- = 1. \quad (2.29)$$

В случае смеси электролитов

$$t_i = \frac{Q_i}{\sum Q_i} = \frac{I_i}{\sum I_i} = \frac{u_i}{\sum u_i} = \frac{\lambda_i}{\sum \lambda_i}, \quad \sum t_i = 1. \quad (2.30)$$

Предельные числа переноса t_+^0 и t_-^0 , получаемые после подстановки в (2.27) и (2.28) величин подвижностей при бесконечном разведении λ_+^0 и λ_-^0 , характеризуют долю тока, переносимую ионами при отсутствии ион-ионного взаимодействия.

Число переноса для конкретного вида иона зависит от природы электролита, концентрации и температуры.

Для определения чисел переноса используют три метода.

По методу Гитторфа определяют аналитическим путем изменение количества электролита в анодном или катодном пространстве электрохимической системы при прохождении через нее постоянного тока и рассчитывают числа переноса по формуле

$$t_i = \frac{\Delta n_i F}{Q}, \quad (2.31)$$

где Δn_i – изменение содержания электролита, определяемое аналитически вблизи каждого из электродов, моль-экв; F – число Фарадея, Кл/моль⁻¹; Q – общее количество электричества, пропущенное через электрохимическую систему и определяемое кулонометрически.

При электролизе бинарного электролита число переноса катиона или аниона определяется по убыли концентрации

$$t_+ = \frac{\Delta C_K}{\Delta C} = \frac{z-y}{M \cdot n}; \quad t_- = \frac{\Delta C_A}{\Delta C}, \quad (2.32)$$

где ΔC – общая убыль концентрации электролита, z и y – масса электролита в граммах до и после электролиза в объеме анодного или катодного пространства, M – масса 1 моль-экв, n – число моль-экв ионов металла, перенесенного за время опыта.

Найденные по формуле (2.32) числа переноса не учитывают гидратацию ионов и перенос молекул растворителя через мембраны, разделяющие приэлектродные пространства при электролизе, поэтому они называются эффективными или кажущимися. Для определения истинных чисел переноса необходимо определять перенос растворителя ионами в приэлектродное пространство во время опыта.

Эффективные и истинные числа переноса связаны уравнением

$$T_i = t_i + \frac{C}{C_p} x, \quad (2.33)$$

где C – концентрация раствора, моль-экв/л; C_p – концентрация растворителя; x – количество перенесенной воды.

По *методу движущейся границы* определяют расстояние l , на которое перемещается граница между двумя окрашенными или разной плотности растворами с одним общим ионом в узкой вертикальной трубке сечением s под действием постоянной разности потенциалов за определенный промежуток времени τ при выполнении условий:

1) концентрации растворов должны подчиняться соотношению Кольрауша (с точностью до 10%): $C/C_{\text{инд}} = t/t_{\text{инд}}$, где t и $t_{\text{инд}}$ – числа переноса в исследуемом и индикаторном растворах;

2) число переноса индикаторного раствора меньше исследуемого;

3) индикаторный раствор должен иметь большую плотность, чем исследуемый, и располагаться в нижнем слое – сохраняется резкая граница между растворами при электролизе.

Числа переноса в этом методе рассчитываются по формуле, идентичной (2.31)

$$t_+ = \frac{z_+ C_+ V F}{Q}, \quad (2.34)$$

где $V=ls$ – объем раствора, прошедшего по трубке за время τ , Q – общее количество электричества, пропущенное через электрохимическую систему и определяемое кулонометрически.

Решение типовых задач

Пример 1. Для бесконечно разбавленного раствора NH_4Cl при 298 К число переноса катиона $t_+ = 0,491$. Вычислите электролитическую подвижность и абсолютную скорость аниона Cl^- ; $\lambda_{\text{NH}_4\text{Cl}}^0 = 0,015 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^2 \text{ моль-экв}^{-1}$.

Решение:

Согласно уравнению (2.28)

$$\lambda_- = \lambda^0 \cdot t_- = \lambda^0 \cdot (1 - t_+) = 0,015 \cdot (1 - 0,491) = 0,00763 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{моль} - \text{экв}^{-1} \cdot \text{м}^2$$

Абсолютную скорость рассчитываем по уравнению (2.24):

$$u_i = \frac{0,0763}{9,65 \cdot 10^4} = 7,91 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 / (\text{с} \cdot \text{В}).$$

Пример 2. При электролизе раствора AgNO_3 на катоде выделилось 0,5831 г серебра, убыль AgNO_3 в катодном пространстве составила $2,85 \cdot 10^{-3}$ моль. Определите числа переноса t_- и t_+ для AgNO_3 .

Решение:

Убыль серебра в катодном пространстве ΔC_k и общая убыль AgNO_3 в растворе ΔC , соответствующая количеству серебра, выделившегося на катоде, должны быть выражены в одних и тех же единицах. Находим число молей серебра, выделившегося на катоде

$$\Delta C = \Delta n = \frac{m}{M} = \frac{0,5831}{108} = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Числа переноса ионов находим по уравнению (2.32):

$$t_- = \frac{\Delta C_a}{\Delta C} = \frac{2,85 \cdot 10^{-3}}{5,4 \cdot 10^{-3}} = 0,528;$$

$$t_+ = 1 - t_- = 0,472.$$

Пример 3. При экспериментальном определении чисел переноса ионов методом Гитторфа раствор NaCl подвергался электролизу с платиновыми электродами. Уменьшение содержания NaCl в анодном пространстве за время опыта, в течение которого через раствор прошло 9650 Кл электричества, составило 0,0385 моль-экв. Найти числа переноса ионов Na^+ и Cl^- .

Решение:

Числа переноса ионов рассчитываем по уравнению (2.32):

$$t_{Cl^-} = 1 - t_{Na^+} = 1 - 0,385 = 0,615.$$

Пример 4. Раствор KCl подвергнут электролизу в аппарате Гитторфа с инертными (платиновыми) электродами. После электролиза химический анализ показал, что в катодном пространстве находился раствор массой 117,51 г, содержащий 0,56662% KCl; в анодном пространстве – раствор массой 121,45 г, содержащий 0,57217%, в среднем пространстве раствор содержал 0,74217% KCl. На катоде последовательно соединенного с электролитической ячейкой серебряного кулонометра выделилось 0,6136 г серебра. Определите числа переноса ионов K^+ и Cl^- .

Решение:

а) Числа переноса в методе Гитторфа рассчитываются по формуле (2.32)

$$t_+ = \frac{\Delta n_+}{\Delta n},$$

где $\Delta n = n_0 - n_{\text{кон}} \pm n_3$, n_0 – начальное количество моль-экв;

$n_{\text{кон}}$ – количество моль-экв в электродном пространстве после электролиза, n_3 – количество моль-экв, участвующих в электрохимической реакции на электроде. Содержание KCl в среднем пространстве при электролизе не изменяется, поэтому сразу можно определить начальное содержание KCl в катодном и анодном пространстве.

Рассмотрим катодное пространство.

Массы KCl и воды после электролиза равны:

$$m_{\text{кон}}(\text{KCl}) = m_{\text{р-ра}} \cdot w_{\text{кон}} = 117,51 \cdot 0,56662 \cdot 10^{-3} = 0,6658 \text{ г};$$

$$m_{\text{кон}}(\text{H}_2\text{O}) = m_{\text{кон, р-ра}} - m_{\text{кон}}(\text{KCl}) = 117,51 - 0,6658 = 116,844 \text{ г}.$$

Масса начального раствора (до электролиза) с тем же количеством воды:

$$m_{0, \text{р-ра}} = m(\text{H}_2\text{O}) \cdot w(\text{H}_2\text{O}) = 116,844 / (1 - 0,74217 \cdot 10^{-3}) = 117,72 \text{ г};$$

$$m_0(\text{KCl}) = m_{0, \text{р-ра}} \cdot w_0 = 117,51 \cdot 0,74217 \cdot 10^{-3} = 0,8737 \text{ г}.$$

Теперь определяем Δn :

$$n_0 = \frac{m_0}{M} = \frac{0,8737 \text{ г}}{74,5 \text{ г/моль}} = 1,172 \cdot 10^{-2} \text{ моль},$$

$$n_{\text{кон}}(\text{KCl}) = \frac{0,6658 \text{ г}}{74,5 \text{ г/моль}} = 0,893 \cdot 10^{-2} \text{ моль}$$

$$\Delta n = \frac{0,6138 \text{ г Ag}}{108 \text{ г/моль}} = 5,688 \cdot 10^{-3} \text{ моль,}$$

$n_0 = 0$, так как катод инертный.

Определяем числа переноса ионов K^+

$$t_{K^+} = \frac{1,172 \cdot 10^{-2} - 0,893 \cdot 10^{-2}}{5,688 \cdot 10^{-3}} = 0,491.$$

Аналогичным образом рассмотрим анодное пространство.

Массы KCl и воды после электролиза равны:

$$m_{\text{кон}}(KCl) = m_{\text{р-ра}} \cdot w_{\text{кон}} = 121,45 \cdot 5,7217 \cdot 10^{-3} = 0,6949 \text{ г;}$$

$$m_{\text{кон}}(H_2O) = m_{\text{кон, р-ра}} - m_{\text{кон}}(KCl) = 121,45 - 0,6949 = 120,755 \text{ г.}$$

Масса начального раствора (до электролиза) с тем же количеством воды:

$$m_{0, \text{р-ра}} = m(H_2O) \cdot w(H_2O) = 120,755 / (1 - 7,4217 \cdot 10^{-3}) = 121,66 \text{ г;}$$

$$m_0(KCl) = m_{0, \text{р-ра}} \cdot w_0 = 121,66 \cdot 7,4217 \cdot 10^{-3} = 0,9029 \text{ г.}$$

Теперь определяем Δn :

$$n_0 = \frac{m_0}{M} = \frac{0,9029 \text{ г}}{74,5 \text{ г/моль}} = 1,211 \cdot 10^{-2} \text{ моль,}$$

$$n_{\text{кон}}(KCl) = \frac{0,6949 \text{ г}}{74,5 \text{ г/моль}} = 0,932 \cdot 10^{-2} \text{ моль,}$$

$$\Delta n = \frac{0,6138 \text{ г Ag}}{108 \text{ г/моль}} = 5,688 \cdot 10^{-3} \text{ моль,}$$

$n_3 = -5,688 \cdot 10^{-3}$, так как на аноде протекает реакция $Cl^- \rightarrow 1/2 Cl_2 + e^-$

Определяем числа переноса ионов K^+

$$t_{Cl^-} = \frac{1,211 \cdot 10^{-2} - 0,932 \cdot 10^{-2} - 5,688 \cdot 10^{-3}}{5,688 \cdot 10^{-3}} = 0,509,$$

$$t_{K^+} + t_{Cl^-} = 1.$$

Пример 5. При определении чисел переноса методом движущейся границы после пропускания в течение 2757 с тока силой 1,6001 мА граница между 0,02 М раствором $NaCl$ и индикаторным раствором $CdCl_2$ прошла вдоль трубки расстояние, эквивалентное объему 0,891 см³. Найдите: а) числа переноса ионов Na^+ и Cl^- ; б) подвижности ионов Na^+ и Cl^-

Решение:

а) Числа переноса Na^+ рассчитываем по формуле (2.34), переводя единицы измерения в систему СИ:

$$\begin{aligned} t_+ &= \frac{z_+ C_+ VF}{Q} \\ &= \frac{0,02 \cdot 10^3 \text{ моль/м}^3 \cdot 0,891 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot 96485 \text{ Кл/моль}}{1,6001 \cdot 10^{-3} \text{ А} \cdot 2757 \text{ с}} \\ &= 0,390. \end{aligned}$$

Тогда числа переноса ионов Cl^- :

$$t_{\text{Cl}^-} = 1 - t_+ = 0,610.$$

б) Рассчитываем подвижности ионов по формулам (2.27) и (2.28), зная λ и числа переноса ионов:

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{Na}^+} &= t_+ \cdot \lambda = 0,390 \cdot 115,67 \cdot 10^{-4} = 45,11 \cdot 10^{-4} \text{ См м}^2/\text{моль-экв}, \\ \lambda_{\text{Cl}^-} &= t_- \cdot \lambda = 0,610 \cdot 115,67 \cdot 10^{-4} = 70,56 \cdot 10^{-4} \text{ См м}^2/\text{моль-экв}. \end{aligned}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. При электролизе раствора AgNO_3 серебряными электродами увеличение массы соли в анодном пространстве составило 0,0625 г. Чему равна убыль соли (в граммах) в катодном пространстве?

2. Раствор нитрата серебра, содержащий 0,18475 г AgNO_3 на 25 г воды, подвергли электролизу с серебряным анодом. После электролиза анодное пространство содержало 0,2361 г нитрата серебра на 23 г воды. За данный промежуток времени на электроде выделилось 0,0780 г серебра. Определите числа переноса Ag^+ и NO_3^- .

3. Абсолютные скорости движения ионов Sr^{2+} и Cl^- в разбавленном растворе при 291 К равны соответственно $5,2 \cdot 10^{-8}$ и $6,8 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{сВ})$. Определите эквивалентные электрические проводимости и числа переноса в растворе SrCl_2 .

4. Эквивалентная электрическая проводимость KClO_4 при бесконечном разбавлении при 291 К равна $122,8 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль-экв}^{-1}$. Число переноса иона ClO_4^- 0,481. Определите подвижности ионов K^+ и ClO_4^- .

5. Раствор, содержащий 1,139 мг Ag в 1 см^3 , подвергается электролизу между серебряными электродами. После электролиза жидкость вблизи анода содержит 39,66 мг Ag в $20,09 \text{ см}^3$.

6. Раствор хлористого кадмия был подвергнут электролизу в приборе для определения чисел переноса с платиновым катодом и кадмиевым анодом. Анодное пространство содержало до электролиза 0,2016% Cl^- ионов, а после электролиза 0,0802 г Cl^- ионов в 33,59 г анодного раствора. В серебряном кулонометре, включенном последовательно, выделилось 0,06662 г серебра. Чему равны числа переноса ионов $\frac{1}{2}\text{Cd}^{2+}$ и Cl^- ?

7. Определить число переноса иона Cl^- в растворе LiCl с серебряными электродами, содержащем 7,6176 мг соли в 1 г воды, если концентрация соли после электролиза в анодном пространстве уменьшилась до 7,114 мг/г воды (в 128,1 г раствора), а вес серебра, выделенного в серебряном кулонометре после 4 час электролиза, равен 0,517 г.

8. Раствор, содержащий 0,75% нитрата серебра, подвергнут электролизу в аппарате Гитторфа с серебряными электродами. После электролиза в анодном пространстве обнаружено 0,291 г AgNO_3 , в 30 г H_2O , на катоде осадилось 0,0756 г серебра. Вычислите числа переноса ионов Ag^+ и NO_3^- .

9. В аппарате Гитторфа с платиновыми электродами был подвергнут электролизу раствор соляной кислоты. Катодное пространство содержало ионов хлора: до электролиза – 6,275 г, после – 5,778 г. За время электролиза в серебряном кулонометре, соединенном последовательно, выделилось 8,899 г серебра. Определите числа переноса ионов H^+ и Cl^- .

10. Через раствор CaCl_2 , помещенный в ячейку между платиновыми электродами, 30 мин пропускали постоянный ток силой 0,4 А. Рассчитайте изменения количества CaCl_2 в результате электролиза в анодном и катодном пространстве, если число переноса ионов Ca^{2+} равно 0,422.

11. В опыте Гитторфа использован в электролитической ячейке с инертными электродами водный раствор, содержащий NaBr и Br_2 . После электролиза в катодном пространстве обнаружено 0,09 моля Br_2 и 0,108 моля NaBr в 100 г воды, в анодном пространстве в 100 г воды оказалось 0,110 моля Br_2 и 0,092 моля NaBr . Учитывая, что бром в течение опыта оставался в растворе, вычислите числа переноса ионов Na^+ и Br^- .

12. В результате электролиза раствора CuSO_4 между медными электродами на катоде отложилось 0,2294 г меди. До электролиза раствор у анода содержал 1,195 г меди, после электролиза – 1,36 г меди. Определите числа переноса ионов Cu^{2+} и SO_4^{2-} .

13. Раствор хлористого калия, содержащий на 12,022 г воды 0,5775 г KCl , подвергался электролизу с растворимым кадмиевым анодом. После электролиза анодное пространство массой в 25,21 г. Содержало 0,5238 г

14. Раствор сернокислой меди был подвергнут электролизу в приборе для определения чисел переноса с медными электродами. Анодное отделение содержало до электролиза 1,214 г ионов Cu^{2+} , а после электролиза 1,41 г этих ионов в 33,59 г анодного раствора. За время электролиза на медном катоде выделилось 0,3 г меди. Чему равны числа переноса ионов Cu^{2+} и SO_4^{2-} ?

15. Числа переноса ионов в 0,9992 н растворе KCl определялись методом перемещения границы и индикаторным 0,8 н раствором BaCl_2 . При пропускании тока 0,0142 А в течение 34,6 минут граница соприкосновения растворов проходила объем 0,15 см³. Определить число переноса K^+ .

16. Через узкую трубку диаметром 1 см, в которой над раствором LiCl плавил раствор HCl концентрацией 10,65 (ммоль/л), пропускается ток в 12,8 мА. Граница раздела растворов перемещалась вниз и за 21,3 минуты прошла длину трубки, равную 17 см. Найдите число переноса ионов H_3O^+ .

17. При определении чисел переноса методом движущейся границы под действием тока силой 5,21 мА в течение 67 мин граница между 0,1 М раствором KCl и индикаторным раствором CdCl_2 прошла расстояние 4,64 см вдоль трубки диаметром 0,54 см. Рассчитайте число переноса, электрическую подвижность и подвижность иона калия, если удельная электропроводность 0,1 М KCl равна 1,29 См/м.

18. В методе движущейся полосы при перемещении границы раздела между 0,1 М раствором NiSO_4 и индикаторным раствором K_2SO_4 под действием тока силой 4 мА в течение 1,5 ч было определено число переноса ионов никеля, равное 0,404. Рассчитайте расстояние, на которое переместилась граница между растворами вдоль трубки диаметром 1 см.

II.2.3. Кондуктометрическое титрование

Кондуктометрический метод анализа основан на измерении электропроводности растворов.

Метод кондуктометрического титрования состоит в периодическом измерении электрической подвижности титруемого раствора в зависимости от количества (объема) добавляемого титранта. Суть метода заключается в замене ионов титруемого вещества ионами добавляемого реагента с другой подвижностью, что приводит в точке эквивалентности к резкому изменению (излому) хода исследуемой кривой титрования.

На рис. 12 представлены различные примеры кондуктометрического

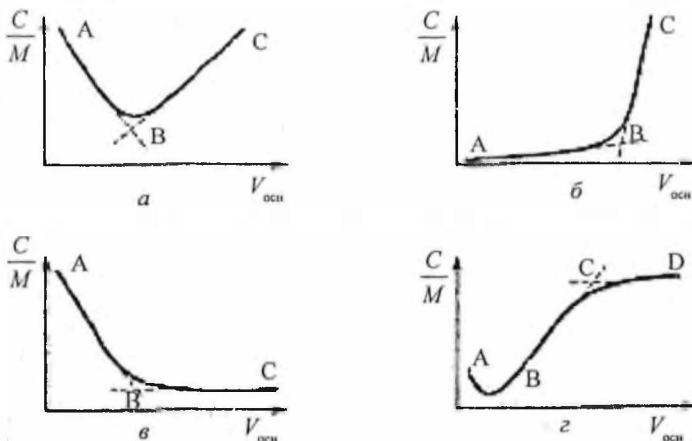


Рис. 12. Примеры кондуктометрического титрования:

а – сильной кислоты сильным основанием;

б – слабой кислоты сильным основанием;

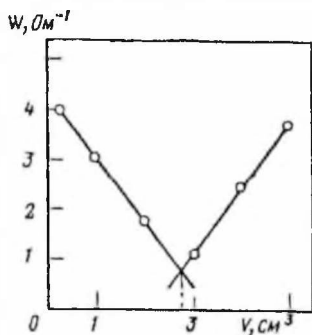
в – сильной кислоты слабым основанием;

г – слабой кислоты слабым основанием.

Решение типовых задач

Пример 1. При кондуктометрическом титровании сульфата калия 1,2 М раствором ацетата бария найдена следующая зависимость между электропроводностью W раствора и количеством добавленного титранта V :

Объем титранта, см ³	0,5	1	2	3	4	5
W , Ом ⁻¹	4,00	3,21	1,85	1,15	2,50	3,56



Решение: Строим графическую зависимость электропроводности от объема введенного раствора $Ba(CH_3COO)_2$ (рис. 13).

По данным графика находим эквивалентный объем ацетата бария, равный 2,75 см³. Следовательно, в исследуемом растворе содержится $2,75 \cdot 1,2 = 3,3$ ммоль сульфата калия.

Рис. 13. Кондуктометрическое

Задачи для самостоятельного решения

1. При титровании 50 мл соляной кислоты 2 н раствором гидроксида натрия были получены следующие результаты:

Объем 2 н раствора KOH, мл	3,2	6,0	9,2	15,6	20,0	23,5
Удельная электропроводность, $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	3,2	2,56	1,86	1,64	2,38	2,96

Определить нормальность соляной кислоты.

2. При титровании 100 мл раствора уксусной кислоты 0,5 н раствором гидроксида натрия были получены следующие результаты:

Объем 0,5 н раствора NaOH, мл	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	15,0	17,0
Сопротивление, Ом	75,0	68,1	62,3	57,0	53,2	50,8	51,5	52,1

Определить нормальность уксусной кислоты.

3. Зависимость удельной электропроводности фтористоводородной кислоты от концентрации характеризуется следующими данными:

Концентрация, моль/л	0,004	0,007	0,015	0,030	0,060	0,120	0,240	0,480	1,50
Удельная электропроводность $\chi \cdot 10^4$, $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	2,5	3,8	5,0	8,0	12,3	21	36	67	200

Построить график зависимости электропроводности от концентрации. Вывести уравнение прямолинейного участка. Определить по графику и выведенному уравнению концентрацию раствора, если его удельная электропроводность равна $45 \cdot 10^{-4} \text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$.

4. Растворы гидроксида натрия различной концентрации в данной ячейке имеют следующую электропроводность:

Концентрация растворов NaOH, вес. %	4	6	8	10	15
Электропроводность, Ом^{-1}	1628	2242	2729	3093	3490

5. Для различных концентраций NaOH в воде получили следующие эквивалентные электропроводности растворов:

C, моль/дм ³	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5
λ , Ом ⁻¹ ·моль ⁻¹ ·см ²	219	213	206	203	197

Построить график зависимости удельной электропроводности от молярной концентрации и определить массовую долю NaOH в растворе, если его удельная электропроводность 0,045 Ом⁻¹·см⁻¹.

6. Для водного раствора KCl нашли следующие зависимости удельной электропроводности от массовой доли растворов:

Массовая доля, %	5	10	15	20	25
χ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	0,092	0,180	0,260	0,336	0,402

Построить график и определить титр раствора KCl, если удельная электропроводность его равна 0,220 Ом⁻¹·см⁻¹. Плотность раствора равна 1.

7. При измерении электропроводности раствора CaCl₂ в воде для различных содержаний его были получены следующие данные:

Массовая доля CaCl ₂ , %	0,5	2,5	5,0	7,5	10,0
χ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	7,00	2,92	1,80	1,28	0,94

Построить график и найти нормальную концентрацию раствора CaCl₂, если его удельная электропроводность 2,00 Ом⁻¹·см⁻¹.

8. Для ряда стандартных растворов уксусной кислоты получены следующие значения удельной электропроводности:

C, моль/дм ³	0,083	0,42	0,83	1,25	1,67
χ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	1,75	0,73	0,45	0,32	0,24

Построить график и найти титр кислоты, если удельная электропроводность равна 1,00 Ом⁻¹·см⁻¹.

9. При титровании 50 см³ раствора уксусной кислоты 1 М раствором гидроксида калия были получены следующие данные:

V(KOH), см ³	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,5	8,5
W, Ом ⁻¹	37,5	34,0	31,1	28,5	26,6	26,4	27,5	26,0

10. Определить эквивалентную электропроводность раствора соляной кислоты с массовой долей 10%, если была получена следующая зависимость:

$C(\text{HCl})$, моль/дм ³	1	2	4	6	8	10
χ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	8,72	10,81	13,00	14,32	13,40	10,85

11. Рассчитать эквивалентную электропроводность 20%-ного раствора KCl, если была получена следующая зависимость удельной электропроводности от концентрации раствора:

$C(\text{KCl})$, моль/дм ³	2	4	6	8	10
χ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	5,60	8,18	9,81	9,91	8,40

12. Чему равно удельное сопротивление 4,2 М раствора MgSO₄, если между концентрацией и удельной электропроводностью найдена следующая зависимость:

$C(1/2\text{MgSO}_4)$, моль/дм ³	1	2	4	6	8	10
χ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	1,35	2,31	3,45	3,82	3,65	3,13

13. При кондуктометрическом титровании сульфата натрия 0,1 М раствором ацетата бария были получены следующие данные:

Объем титранта, см ³	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
W , Ом ⁻¹	4,0	3,21	1,85	1,15	2,50	3,56

Построить график и определить количество моль эквивалентов Na₂SO₄.

14. При кондуктометрическом титровании 2,5 см³ ацетата кальция 1,5 н. раствором оксалата натрия получены следующие данные:

Объем титранта, см ³	0,5	1,0	2,0	3,5	4,0	5,0
W , Ом ⁻¹	2,51	2,50	2,49	3,18	3,75	5,10

Построить график и определить титр Ca(CH₃COO)₂.

15. При кондуктометрическом титровании 0,05 М раствора Na₂SO₄ 0,8 М раствором Ba(OH)₂ получили следующие зависимости:

$V(\text{Ba}(\text{OH})_2)$, см ³	1	2	3	4	5	6
W , Ом ⁻¹	2,51	2,50	2,49	3,18	3,75	5,10

16. При кондуктометрическом титровании 50 см³ смеси соляной и уксусной кислоты 1 М раствором аммиака получены следующие результаты:

V(NH ₄ OH), см ³	0,5	1,0	2,0	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	6,0
W, Ом ⁻¹	4,00	3,21	1,85	1,00	1,22	1,48	1,50	1,51	1,50

По графику найти две точки эквивалентности, соответствующие двум изгибам кривой, и определить соотношение кислот в смеси (%).

ЛИТЕРАТУРА

1. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. – М.: Мир, 2003. – 592 с.
2. Байрамов В.М. Основы электрохимии. – М.: Академия, 2005. – 240 с.
3. Поляченко О.Г., Поляченко Л.Д. Физическая и коллоидная химия. Практикум: учеб. пособие для студентов химических и технологических специальностей. – Минск: БГТУ, 2006. – 380 с.
4. Плэмбек Дж. Электрохимические методы анализа. – М.: Мир, 1985. – 496 с.
5. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. – М.: Химия, 2001. – 624 с.
6. Физическая химия: в 2 кн. – Кн. 1. – 2-е изд., перераб. / под ред. К.С. Краснова. – М.: Высш. шк., 1995. – 512 с.
7. Основы аналитической химии: в 2 кн. – Кн. 2: Методы химического анализа / под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2000. – 494 с.
8. Основы аналитической химии. Практическое руководство / под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2003. – 463 с.
9. Васильев В.П. Аналитическая химия: в 2 кн. – Кн. 2. – М.: Дрофа, 2007. – 584 с.
10. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Орлова Т.Д. Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач. – М.: Дрофа, 2003. – 320 с.
11. Практикум по физической химии / под ред. Н.К. Воробева. – М.: Химия, 1975. – 368 с.
12. Клешев Н.Ф., Алферов Е.А., Базалей Н.В. и др. Задачник по аналитической химии. – М.: Химия, 1993. – 224 с.
13. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. – М.: Высшая школа, 1974. – 568 с.
14. Краткий справочник физико-химических величин. – 8-е изд., перераб. / под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1. Значения рН стандартных буферных растворов

Температура, °С	Калий тетраоксала- т (0,1 моль/кг) $\text{KH}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Калий тетраоксала- т (0,1 моль/кг) $\text{KH}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Натрий гидроди- кислукликолят (0,05 моль/кг) $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5\text{Na}$	Калий гидрогарт- рат (насыщ. при 25°С) $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	Калий гидрофта- лат (0,05 моль/кг) $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	Уксусная кислота (0,1 М) + натрий ацетат (0,1 М)	Уксусная кислота (0,01 М) + натрий ацетат (0,01 М)
10	-	1,638	3,470	-	3,997	4,652	4,717
15	-	1,642	3,476	-	3,998	4,647	4,714
20	1,475	1,644	3,484	-	4,001	4,645	4,712
25	1,479	1,646	3,492	3,556	4,005	4,644	4,713
30	1,483	1,648	3,502	3,549	4,011	4,643	4,715
37	1,490	1,649	3,519	3,544	4,022	4,647	4,722
40	1,493	1,650	3,527	3,542	4,027	4,650	4,726

Температура, °С	Натрий моногидро- фосфат (0,025 моль/кг) + калий дигидрофосфат (0,025 моль/кг)	Натрий моногидро- фосфат(0,03043 моль/кг) + калий дигидрофосфат (0,008695 моль/кг)	Натрий моногидро- фосфат (0,04 моль/кг) + калий дигидрофосфат (0,01 моль/кг)	Трис гидрохлор- ид (0,05 моль/кг) + трис (0,01667 моль/кг)	Натрий тетрабор- ат (0,05 моль/кг) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Натрий тетрабор- ат (0,01 моль/кг) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Натрий гидрокар- бонат (0,025 моль/кг) + натрий карбонат (0,025 моль/кг)
10	6,912	7,460	7,488	8,083	9,347	9,329	10,154
15	6,891	7,441	7,466	7,933	9,288	9,275	10,098
20	6,873	7,423	7,445	7,788	9,233	9,225	10,045
25	6,857	7,406	7,428	7,648	9,182	9,179	9,995
30	6,843	7,390	7,414	7,513	9,134	9,138	9,948
37	6,828	7,369	7,404	7,332	9,074	9,086	9,889
40	6,823	-	-	7,257	9,051	9,066	9,866

Таблица 2. Зависимость эквивалентной электропроводности
раствора КСl от концентрации при 18°С (λ , Ом⁻¹·моль-экв⁻¹·см²)

C, моль-экв/л	0,0005	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0
λ , Ом ⁻¹ моль-экв ⁻¹ ·см ²	128,1	127,3	124,4	122,4	115,8	112	102,4	98,3

Таблица 3. Зависимость эквивалентной электропроводности
раствора КСl от концентрации при 25°С (λ , Ом⁻¹·моль-экв⁻¹·см²)

Таблица 4. Зависимость удельной электропроводности I и раствора KCl от температуры ($\chi \cdot 10^4$, Ом⁻¹·см⁻¹)

$t^{\circ}\text{C}$	$\chi \cdot 10^4$, Ом ⁻¹ · см ⁻¹	$t^{\circ}\text{C}$	$\chi \cdot 10^4$, Ом ⁻¹ · см ⁻¹	$t^{\circ}\text{C}$	$\chi \cdot 10^4$, Ом ⁻¹ · см ⁻¹
0	654,1	10	831,9	20	1020,7
1	671,3	11	850,4	21	1040,0
2	688,6	12	868,9	22	1055,4
3	706,1	13	887,6	23	1078,9
4	723,7	14	906,3	24	1098,4
5	741,4	15	925,2	25	1118,0
6	759,3	16	944,1	26	1137,7
7	777,3	17	963,1	27	1157,4
8	795,4	18	982,2	28	
9	813,6	19	1001,4	29	

Таблица 5. Зависимость удельной электропроводности предельно чистой воды, перегнанной в вакууме, от температуры

$t^{\circ}\text{C}$	-2	0	2	4	10	18	26	34	50
$\chi \cdot 10^8$, Ом ⁻¹ · см ⁻¹	1,47	1,58	1,80	2,12	2,85	4,41	6,70	9,62	18,9

СОДЕРЖАНИЕ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ	3
I. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА	4
I.1. Лабораторный практикум по потенциометрическому методу анализа	4
Правила работы на рН-метре	4
Лабораторная работа № 1. Калибровка рН-метра	9
Лабораторная работа № 2. Определение предела обнаружения стеклянного электрода	9
Лабораторная работа № 3. Определение селективности стеклянного электрода	10
Лабораторная работа № 4. Определение константы электролитической диссоциации уксусной кислоты	11
Лабораторная работа № 5. Определение рН осаждения гидроксидов металлов и их произведения растворимости	12
Лабораторная работа № 6. Определение содержания соляной кислоты методом потенциометрического титрования	14
Лабораторная работа № 7. Определение концентрации буры методом потенциометрического титрования	15
Лабораторная работа № 8. Определение содержания ортофосфорной кислоты методом потенциометрического титрования	15
Лабораторная работа № 9. Потенциометрическое титрование смеси электролитов	16
I.2. Контрольные задания по теме «Потенциометрия»	18
II. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА	35
II.1. Лабораторный практикум по кондуктометрическому методу анализа ...	35
Лабораторная работа № 1. Калибровка кондуктометра	39
Лабораторная работа № 2. Определение температурного коэффициента электропроводности растворов сильных электролитов	41
Лабораторная работа № 3. Определение константы и степени	

Лабораторная работа № 5. Кондуктометрическое определение сульфатов в растворе	45
Лабораторная работа № 6. Кондуктометрическое титрование слабых электролитов.....	46
Лабораторная работа № 7. Кондуктометрическое титрование смеси электролитов.....	47
II.2. Контрольные задания по теме «кондуктометрия»	50
II.2.1. Удельная и эквивалентная электропроводности	50
II.2.2. Числа переноса	58
II.2.3. Кондуктометрическое титрование	65
ЛИТЕРАТУРА	70
ПРИЛОЖЕНИЕ	71

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОСИСТЕМ

**Методические указания для обучающихся по организации и проведению
самостоятельной работы**

Направление подготовки 28.03.02 «Наноинженерия»

Направленность (профиль) «Диагностика материалов и наносистем в
промышленности»

Ставрополь
2026

ВВЕДЕНИЕ

Методическое указание составлено в соответствии с требованиями ФГОС ВО, рабочих учебных планов по программе бакалавриата, программы дисциплины «Электрохимические методы исследования наноматериалов и наносистем».

Методы исследования материалов микро- и наносистем является фундаментом современного материаловедения. В настоящее время имеется огромное число методов диагностики и исследования самых разных характеристик изучаемых систем. Поэтому:

- при их применении необходимо учитывать специфику объектов нанометровой геометрии и особенности, протекающих в них процессов;
- диагностика наносистем и наноматериалов должна обеспечивать наиболее полную информацию об их основных характеристиках и о протекающих в них процессах.
- изучение структуры материалов с нанометровым пространственным разрешением;
- изучение особенностей поведения и свойств наносистем, наноустройств, наноматериалов.

При изучении дисциплины «электрохимические методы исследования наноматериалов и наносистем» на лабораторных занятиях используются междисциплинарное и проблемное обучения в малых группах.

В структуры самостоятельной работы студентов входит:

- 1) Подготовка к практическим занятиям: изучение теоретического материала, выявление основных законов, уравнений и соотношений, используемых при решении задач по указанной теме;
- 2) Подготовка к лабораторным занятиям: изучение теоретического материала, ознакомление с методикой и порядком выполнения лабораторных работ, выполнение расчетов и обработка экспериментальных данных, оформление отчетов по выполняемой лабораторной работе;
- 3) Самостоятельное изучение тем: изучение теоретического материала, подготовка письменного обзора по темам, выносимым на самостоятельное изучение.
- 4) Подготовленный обзор студенты предоставляют в виде доклада или реферата на обсуждение, проводимого в рамках изучения дисциплины;
- 5) Подготовка к экзаменам (зачетам): изучение теоретического материала по полному курсу изучаемой дисциплины, подготовка по вопросам, выносимым на экзамен.

В процессе изучения дисциплины по темам, вынесенным на самостоятельное изучение, студенты должны подготовить обзор пользуясь научной литературой, учебниками, учебными пособиями, а также возможно использовать материалы электронных ресурсов сети "Интернет".

Самостоятельная работа с книгой может быть успешной, если текст не только прочитан, но и законспектирован. Существует несколько **форм записей**, но любая форма записи не даст нужного результата, если не будет пробуждать мысли того, кто ее ведет, если отсутствует активная работа ума и формирование своих выводов из прочитанного.

Выбор формы записи зависит от индивидуальных особенностей человека, его образованности и опыта. При этом не меньшую роль играет назначение записей, то есть то, какие задачи ставит перед собой человек (для самообразования, для выступления на семинаре, для использования в будущем).

Введение записей мобилизует наряду со зрительной памятью, также и моторную память. Кроме того, у человека, систематически ведущего записи изучаемой литературы, создается свой фонд материалов для быстрого повторения и мобилизации накопленных знаний.

Все записи должны быть убористыми и компактными. Интервалы между строками должны быть достаточными, чтобы вписывать дополнения. Рекомендуется вести записи ручкой, а карандашом или ручкой другого цвета пользоваться для отметок и выделений при последующей работе. Полезно также датировать записи.

Записи могут носить различный характер: план, выписки, тезисы, аннотирование, конспектирование, реферирование.

1. План - наиболее краткая формой записи. Это перечень вопросов, рассматриваемых в книге или статье. План обычно раскрывает структуру произведения, логику автора, способствует лучшей ориентации в содержании.

Так, составленным планом можно воспользоваться, чтобы вспомнить прочитанное или быстро отыскать в книге нужное место. Представление об основных пунктах плана дает оглавление книги, поэтому во многих случаях наименования глав и разделов можно использовать в качестве пунктов. Составление плана приучает логически мыслить, вырабатывать умение сжато и последовательно излагать суть вопроса в письменной и устной форме.

Существует два способа составления плана: работа над ним по ходу чтения и составление плана после ознакомления с произведением. При этом план получается более последовательным и стройным.

Трудность составления плана состоит в том, что надо выяснить для себя, прежде всего, построение изучаемого текста, ход мыслей автора и лишь затем изложить содержание работы кратко и ясно. При всей своей краткости план дает представление о содержании прочитанного. Следует учесть, что форма плана не исключает цитирования отдельных мест и обобщений. Различают простой и развернутый план. В отличие от простого плана развернутый план не только содержит перечисление вопросов, но и раскрывает основные идеи произведения, может включать выдержки из него, схемы, таблицы. Планом, особенно развернутым, необходимо пользоваться при написании выступления или статьи.

В целом развернутый план дает гораздо большее представление о произведении, его основных идеях, задачах, которые в нем решаются. Он может включать положения, замечания, собственные мысли студента.

Важно знать, что составление планов помогает вырабатывать способность к отвлеченному, абстрактному мышлению, но наибольшую пользу составление плана даст подготовленным лицам, которые бывают достаточно лишь взглянуть на перечень основных вопросов, чтобы воспроизвести содержание прочитанного.

2. Тезисы – более сложная и совершенная форма записи, чем составление плана.

Это сжатое изложение основных мыслей прочитанного произведения или подготовляемого вступления. Особенностью тезисов является их утвердительный характер.

В них сосредотачивается самое главное, только выводы и обобщения, в них меньше доказательств, иллюстрации и пояснений. Тезисы не должны повторять дословно текст, но в ряде мест могут быть близки к нему, воспроизводя некоторые характерные выражения автора, важные для понимания хода его мыслей. Составление тезисов помогает глубже понять основные идеи произведения, выделить главное в нем; приучают сжато, точно и четко сформулировать свои мысли, повышает культуру речи и письма. При составлении тезисов учитывают следующее. Прежде всего, если произведение небольшое, необходимо внимательно изучать его в целом, если большое – изучать по главам и разделам. Затем, когда будут ясны основные идеи, кратко и последовательно излагать их в виде пунктов.

Различают простые и сложные, развернутые тезисы. Если записывают только утверждение чего – либо, такой тезис называют простым, а сложным тезисом будет выражение главной мысли, содержащее, кроме утверждения, еще и краткое ее доказательство.

Часто тезисы формулируются самим автором как выводы и обобщения в заключении книги или разделах книги. Нередко тезисы выделяются в тексте другим шрифтом.

Рекомендуется делать тезисные записи своими словами, причем можно записывать один абзац за другим, учитывая смысловую связь между ними. Но в большинстве случаев следует составлять сводный тезис, сложный по форме. При этом объединяется несколько утверждений, тесно связанных между собой.

Тезисы по содержанию очень близки к **конспекту**, но конспект носит более описательный характер, и его положения не столь категоричны, как в тезисах. Кроме того, конспект представляет собой более полную форму записи.

Следует отметить, что различие между формами записей условно, но в любой форме запись – важнейшая часть самостоятельной работы с книгой.

3. Выписки. Это записи текста из книги: теоретических положений, статистических данных, имеющих по мнению читателя важное значение.

Достоинство выписок состоит в точности воспроизведения текста книги, удобстве пользования записями при последующей работе, в накоплении обобщений и фактического материала. Выписки полезны для повторения, освежения в памяти прочитанного, для быстрой мобилизации своих знаний, когда необходимо в короткий срок вспомнить материал. Выписки выделяют из текста самое главное и тем самым помогают глубже понять его. Без них трудно обойтись при подготовке доклада, реферата, выступления. Выписки следует рассматривать как составную часть тезисов и конспектов.

Выписывать текст можно и по ходу чтения и после его завершения. В последнем случае надо замечать места, которые потом будут выписаны. Необходимо каждую выписку снабжать ссылкой на источник с указанием соответствующей страницы. Это нужно, чтобы в последствии можно было быстро найти в книге соответствующее место. Целесообразно выписывать из текста только такие места, в которых содержится самое главное, суть вопроса. Выписки должны быть ориентированы на изучение произведения в целом, а не отдельных мест, поскольку положения, вырванные из общего контакта, понимаются нередко совсем не так, как этого хотел автор. Иначе говоря, отдельно взятые, лишенные пояснений выдержки могут быть не поняты или поняты неправильно.

Выписки бывают дословные (цитаты) и «свободные», когда мысли автора излагаются своими словами. Следует учесть, что большие отрывки, которые трудно цитировать, целесообразнее в краткой форме переложить своими словами, но «яркие» и важные места лучше выписывать дословно. Каждую цитату следует заключать в кавычки. Если ее берут из середины предложения, то после вводных кавычек ставят три точки. Ставят их и в конце цитаты, если из предложения опущены последние слова.

Следует знать, что какого-либо единого метода выписок, годного для всех случаев, не существует, поскольку у каждого человека свои особенности мышления и восприятия, свой подход к теме. Все это влияет на содержание и характер выписок.

Выписки рекомендуется хранить в картотеке, конвертах или папках, на которых следует обозначить общую тему.

4. Аннотация – еще одна форма записи, являющаяся кратким обобщением содержания книги. Ею удобно пользоваться, если имеется намерение вернуться к изучаемому произведению. Аннотация может быть необходима и для того, чтобы не забыть о нем.

Для составления аннотации надо сначала полностью прочитать и глубоко продумать произведение. При всей своей краткости аннотация может содержать отдельные фрагменты авторского текста, а не только оценку книги или статьи.

5. Резюме очень близко к аннотации. Это запись, являющаяся краткой оценкой прочитанного материала. Различие между ними состоит в том, что аннотация сжато характеризует произведение в целом, а резюме концентрирует внимание на его выводах, главных итогах.

6. Конспект – наиболее совершенная и наиболее сложная форма записи. Слово «конспект» происходит от латинского «*conspectus*», что означает «обзор, изложение». В правильно составленном конспекте обычно выделено самое основное в изучаемом тексте, сосредоточено внимание на наиболее существенном, в кратких и четких формулировках обобщены важные теоретические положения.

Конспект представляет собой относительно подробное, последовательное изложение содержания прочитанного. На первых порах целесообразно в записях ближе держаться тексту, прибегая зачастую к прямому цитированию автора. В дальнейшем, по мере выработки навыков конспектирования, записи будут носить более свободный и сжатый характер.

Конспект книги обычно ведется в тетради. В самом начале конспекта указывается фамилия автора, полное название произведения, издательство, год и место издания. При цитировании обязательная ссылка на страницу книги. Если цитата взята из собрания сочинений, то необходимо указать соответствующий том. Следует помнить, что четкая ссылка на источник – непереносимое правило конспектирования. Если конспектируется статья, то указывается, где и когда она была напечатана.

Конспект подразделяется на части в соответствии с заранее продуманным планом. Пункты плана записываются в тексте или на полях конспекта. Писать его рекомендуется четко и разборчиво, так как небрежная запись с течением времени становится малопонятной для ее автора. Существует правило: конспект, составленный для себя, должен быть по возможности написан так, чтобы его легко прочитал и кто-либо другой.

Формы конспекта могут быть разными и зависят от его целевого назначения (изучение материала в целом или под определенным углом зрения, подготовка к докладу, выступлению на занятии и т.д.), а также от характера произведения (монография, статья, документ и т.п.). Если речь идет просто об изложении

содержания работы, текст конспекта может быть сплошным, с выделением особо важных положений подчеркиванием или различными значками.

В случае, когда не ограничиваются переложением содержания, а фиксируют в конспекте и свои собственные суждения по данному вопросу или дополняют конспект соответствующими материалами их других источников, следует отводить место для такого рода записей. Рекомендуется разделить страницы тетради пополам по вертикали и в левой части вести конспект произведения, а в правой свои дополнительные записи, совмещая их по содержанию.

Конспектирование в большей мере, чем другие виды записей, помогает вырабатывать навыки правильного изложения в письменной форме важные теоретических и практических вопросов, умение четко их формулировать и ясно излагать своими словами.

Таким образом, составление конспекта требует вдумчивой работы, затраты времени и труда. Зато во время конспектирования приобретаются знания, создается фонд записей.

Конспект может быть текстуальным или тематическим. В **текстуальном конспекте** сохраняется логика и структура изучаемого произведения, а запись ведется в соответствии с расположением материала в книге. За основу тематического конспекта берется не план произведения, а содержание какой-либо темы или проблемы.

Текстуальный конспект желательно начинать после того, как вся книга прочитана и продумана, но это, к сожалению, не всегда возможно. В первую очередь необходимо составить план произведения письменно или мысленно, поскольку в соответствии с этим планом строится дальнейшая работа. Конспект включает в себя тезисы, которые составляют его основу. Но, в отличие от тезисов, конспект содержит краткую запись не только выводов, но и доказательств, вплоть до фактического материала. Иначе говоря, конспект – это расширенные тезисы, дополненные рассуждениями и доказательствами, мыслями и соображениями составителя записи.

Как правило, конспект включает в себя и выписки, но в него могут войти отдельные места, цитируемые дословно, а также факты, примеры, цифры, таблицы и схемы, взятые из книги. Следует помнить, что работа над конспектом только тогда будет творческой, когда она не ограничена текстом изучаемого произведения. Нужно дополнять конспект данными из другими источниками.

В конспекте необходимо выделять отдельные места текста в зависимости от их значимости. Можно пользоваться различными способами: подчеркиваниями, вопросительными и восклицательными знаками, репликами, краткими оценками, писать на полях своих конспектов слова: «важно», «очень важно», «верно», «характерно».

В конспект могут помещаться диаграммы, схемы, таблицы, которые придадут ему наглядность.

Составлению **тематического конспекта** предшествует тщательное изучение всей литературы, подобранной для раскрытия данной темы. Бывает, что какая-либо тема рассматривается в нескольких главах или в разных местах книги. А в конспекте весь материал, относящийся к теме, будет сосредоточен в одном месте. В плане конспекта рекомендуется делать пометки, к каким источникам (вплоть до страницы) придется обратиться для раскрытия вопросов. Тематический конспект составляется обычно для того, чтобы глубже изучить определенный вопрос, подготовиться к докладу, лекции или выступлению на семинарском занятии. Такой конспект по содержанию приближается к реферату, докладу по избранной теме, особенно если включает и собственный вклад в изучение проблемы.

Следующим методом самостоятельной работы с книгой является **реферирование** на определенную тему. Слово реферат употребляется в двух различных значениях:

1. Краткое изложение содержания книги, научной работы;
2. Доклад за заданную тему на основе критического образа литературных источников.

7. Реферат – это один из самых сложных видов самостоятельной работы с книгой, а для этого следует овладеть более простыми приемами работы – разработкой плана, составлением тезисов и конспектов. Подготовка реферата и выступление с его изложением углубляет знания, расширяет кругозор, приучает логически, творчески мыслить, развивать культуру речи.

При просмотре литературы намечается ориентировочный план реферата, в который включается обычно 3-4 основных вопроса или раздела. Каждом из разделов формулируются подвопросы, помогающие последовательно раскрыть содержание проблемы.

В процессе изучения материала формулировки подвопросов и разделов обычно уточняются. При реферировании следует делать выписки, записывать мысли,

возникающие при чтении; следует также точно записывать и определения тех понятий, которые будут использованы в реферате. Из прочитанной литературы нужно заимствовать не буквальный текст, а важнейшие мысли, идеи, теоретические положения; можно цитировать небольшие отрывки, приводить диаграммы, схемы, чертежи, но главное – высказывать собственные соображения по вопросам реферата. Приведенные выше советы следует рассматривать как примерные, предполагающие и другие подходы, поскольку у каждого человека вырабатываются свои приемы и навыки составления рефератов. Большую помощь в работе над рефератом оказывают предисловия к монографиям и сборникам. В них можно найти сведения о цели издания, а также о существующих пробелах в исследовании.

При разработке плана реферата важно учитывать, чтобы каждый его пункт раскрывал одну из сторон избранной темы, а все пункты в совокупности охватывали тему целиком. Различают несколько композиционных решений реферата: во-первых, хронологическое, когда тема раскрывается в исторической последовательности; во-вторых, описательное, при котором тема расчленяется на составные части, в целом раскрывающие определенное явление; в-третьих, аналитическое, когда тема исследуется в ее причинно-следственных связях и взаимозависимых проблемах. Важно следить за тем, чтобы каждый пункт плана был соотнесен с главной темой и не содержал повторения в других пунктах. Важными разделами реферата является вступление и заключение. Во вступлении надо обосновать актуальность темы, обозначить круг составляющих ее проблем, четко и кратко определить задачу своей работы. В заключении делаются краткие выводы, подводятся итоги. В конце реферата должен быть приложен список литературы.

Поиск информации в Интернете лучше всего начинать с работы в **Интернет-каталоге**.

Один из наиболее полных и хорошо систематизированных каталогов в русскоязычном секторе Интернета. Есть много других Интернет-каталогов: www.yandex.ru, www.list.ru, www.rambler.ru (русскоязычные), www.altavista.com (англоязычный) и др. Выбор каталога зависит от вкусов пользователя, степени проработанности его тематической структуры, скорости доступа к ресурсам каталога и т.д.

2. Чтобы попасть на эту страничку, вам надо вписать URL(адрес) данного сайта в адресную строку вашего Интернет-обозревателя (браузера), которая находится в верхней части окна.

3. Перед вами откроется главная страница поисковой системы, например «Апорт».

4. Находим на этой странице ссылку на подкаталог «Наука и образование» и кликаем на ней мышью. Теперь мы попадаем на следующую страницу каталога, где пользователю предлагается выбрать интересующую его рубрику.

5. Ищем на этой странице ссылку на рубрики. Кликаем на нее. Загружается следующая страница, на которой будут ссылки на подрубрики. Под списком рубрик появятся ссылки на конкретные Интернет-ресурсы. Вы выбираете интересующий вас ресурс (при этом можно пользоваться краткой аннотацией, рейтингом популярности сайта, информацией о времени его последнего обновления) и кликаете на его ссылке. Откроется новое окно браузера, в которое будет загружен выбранный вами сайт.

Помимо **тематического поиска** в любом Интернет-каталоге есть **контекстный поиск**. Попробуем по Интернет-каталогу найти **ссылки** на газету «Нанотехнологии».

1. Набираем в окне браузера адрес любого из русскоязычных каталогов.

2. В появившемся поисковом окне набираем целиком словосочетание, например «газета Нанотехнологии», если система может работать со словосочетаниями, или слово «газета», а потом во втором поиске «география», если такой функции в системе не предусмотрено. Не забудьте только при втором поиске напротив поискового окна поставить галочку «Искать в найденном».

3. Через несколько секунд на экране вашего компьютера появятся первые десять или двадцать ссылок на Интернет-страницы, где поисковая система нашла указанные вами слова. При необходимости после просмотра первой порции ссылок на Интернет-ресурсы можно перейти к следующим. Ссылки на них вы найдете внизу экрана.

4. Для сохранения интересующих вас Интернет-страниц достаточно кликнуть мышкой на меню «файл» (оно находится в самой верхней части браузера) и выбрать пункт «сохранить как».

5. Появится диалоговое окно, где вам нужно будет указать папку для сохранения данной страницы, вписать имя, под которым она будет сохранена (по умолчанию страница сохраняется под тем же именем, что она имеет в Интернете).

6. Если все указано правильно, смело нажимайте на «ОК», в противном случае выбирайте «Отмену».

Часто бывает так, что всю страницу сохранять необязательно, так как интерес вызывают лишь отдельные ее элементы. Текстовая часть страницы без графики и

средств мультимедиа сохраняется как файл языка HTML. Часто имеет смысл сохранять только текст, так как любые графические объекты занимают много места на дискетах и жестких дисках компьютера.

Если вам необходимо сохранить только графические элементы страницы (рисунки, фотографии и т.д.), достаточно кликнуть на интересующей вас картинке правой клавишей мыши. Появится диалоговое окно, в котором следует выбрать пункт «Сохранить рисунок как».

Следует помнить, что вы не сможете редактировать составленные в формате HTML Интернет-страницы. В случае если вам по каким-то причинам нужно **внести** в них **правку**, дополнить своими материалами, включить в готовый текстовый документ, то нужно:

1. Выделить мышью в окне браузера необходимый фрагмент текста (весь текст выделяется после нажатия на команды меню «правка» и «выделить все»);
2. Копировать его (команда «копировать» на вкладке «Правка» / «edit»);
3. Вставить в нужный текстовый файл в программе Word (команда «Вставить» / «Paste»).

Вы также можете **распечатать** нужные вам страницы:

1. Одновременно нажмите клавиши ctrl и P или выберите команду «Печать» / «Print» на вкладке «Файл».
2. Если вам не нужно распечатывать всю страницу, то вы можете распечатать ее фрагмент. Для этого вы выделяете интересующий участок страницы мышью, а в диалоговом окне печати, указывая диапазон печати, выберите пункт «Выделенный фрагмент».
3. Если вы хотите вернуться на предыдущую страницу, достаточно кликнуть мышкой кнопку «Назад», которая находится в левом верхнем углу окна вашего браузера. Обратный шаг можно сделать, нажав на стрелку «Вперед».

Для того чтобы в следующий раз точно попасть на нужную вам страницу Интернета, совсем не обязательно переписывать ее адрес, часто громоздкий и сложный. Достаточно всего лишь добавить ссылку на страницу в папке «Избранное» (она расположена вверху экрана, на рабочей панели браузера).

Если вы хотите запомнить много страниц и к тому же систематизировать их, то направляйтесь на специальный сайт www.zakladki.ru, где вы сможете сохранить гиперссылку на любую Интернет-страницу. В этом случае вы сможете работать не

только со ссылками, подобранными вами, но и другими пользователями (при условии, что доступ к ним не закрыт паролем).

В первую очередь нужно обращать внимание на собственно научные труды признанных авторов, которые посоветовали вам преподаватели. Нередко в Интернете выкладываются материалы конференций. Полезным будет поискать специализированные Интернет-журналы и электронные библиотеки. Отсутствие фамилии автора у материала и грамматические ошибки в статье должны насторожить. Используйте подобные материалы как вспомогательные и иллюстративные, но не как основные.

Оформление Интернет-информации:

Как и другие источники информации, сайты обязательно должны быть указаны в списке использованной литературы.

Согласно принятым стандартам оформляется Интернет-источник таким образом:

Ссылка на ресурс (не общая ссылка на портал, а именно на страницу с использованным текстом); фамилия и инициалы автора; заглавие статьи, эссе или книги.

Например:

1. www.ntmdt.ru официальный сайт компании NT-MDT здесь можно ознакомиться с каталогами продукции для зондовой микроскопии, установками для исследования лэнгмюровских пленок а так же найти научные публикации.

Иногда преподаватели просят указывать подобные источники отдельным списком, после «традиционных» источников. Например, под заглавием «Ресурсы Интернет».

Разумеется, сайты, где выложены коллекции бесплатных рефератов и готовых студенческих работ, не могут быть вписаны как Интернет-источники. Это вторичная информация, уже переработанная кем-то до вас. Достоверность и актуальность ее под сомнением.