

**Міністерство освіти і науки України
Державний вищий навчальний заклад
«Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»
Інститут природничих наук
Кафедра неорганічної та фізичної хімії**

Л.Я. Мідак

**Методичні вказівки та інструкції
до виконання лабораторних робіт
з курсу «Фізична хімія»**

«Електрохімія»

Затверджено
на засіданні кафедри
неорганічної та фізичної хімії
(протокол №1 від 30.01.2013 р.)

Івано-Франківськ, 2013

ВИМОГИ ДО ОФОРМЛЕННЯ ЗВІТУ ДО ЛАБОРАТОРНОЇ РОБОТИ

Звіт оформлюють на подвійному (розгорнутому) листі паперу. На титульній сторінці листа розташовують назву лабораторної роботи, вказують прізвище, номер групи, дату виконання лабораторної роботи, прізвище керівника.

У звіті вказують мету роботи, дають перелік приладів, реактивів та посуду, що застосовується при виконанні лабораторної роботи; складають схеми приладів та устаткування, на якому проводять експеримент; вказують умови, в яких виконувалася робота, описують результати дослідження та рівняння хімічних реакцій. Записи повинні бути акуратними, з широким інтервалом між рядками та полями. Рівняння для розрахунків величин, що визначаються в досліді, наводять у загальному вигляді та з підставленими даними. Звіт закінчується висновками та відповідями на запитання, які були поставлені до кожного досліду і лабораторної роботи.

1. ЗАГАЛЬНІ ПРАВИЛА РОБОТИ В ХІМІЧНІЙ ЛАБОРАТОРІЇ

З перших днів роботи в лабораторії студент повинен привчити себе до акуратності та уваги, відсутність яких часто буває причиною недостовірності результатів експерименту, а також може привести до нещасних випадків.

Під час роботи в хімічній лабораторії необхідно знати і виконувати наступні правила:

1. Перед приходом на заняття слід ознайомитися з темою за методичним посібником, підручником та конспектом лекцій.
2. Перед виконанням лабораторної роботи потрібно прочитати відповідний опис, підготувати всі прилади та реактиви, необхідні для проведення дослідів, та з'ясувати всі незрозумілі питання у викладача.
3. Потрібно дотримуватися всіх заходів безпеки, що вказані в спеціальній інструкції з техніки безпеки та методичному посібнику.
4. На робочому місці потрібно підтримувати чистоту і порядок, не загромождувати сторонніми предметами. Всі предмети повинні знаходитися в певному порядку,

так, щоб було зручно їх брати. Штатив з пробірками та набором реактивів потрібно ставити перед собою, справа від нього залишити вільне місце для лабораторного журналу і методичного посібника.

5. Методичний посібник і книги під час виконання лабораторних робіт потрібно оберігати від попадання на них води і хімічних реактивів. Забороняється ставити склянки з реактивами на книги і зошити.
6. При використанні реактивів необхідно дотримуватися наступних правил:
 - Під час виконання роботи потрібно користуватися незабрудненими реактивами.
 - Не можна брати реактиви і крапельні піпетки з інших штативів. Якщо деякі реактиви і лабораторне обладнання відсутні, потрібно звернутися до інженера лабораторії.
 - Склянки з реактивами загального користування повинні знаходитися на означеному місці, їх не можна переносити на робочі столи.
 - Перш ніж брати реактив з полицки, потрібно уважно прочитати етикетку з назвою реактиву, після виконання досліду повернути реактив на те ж місце.
 - Усі склянки з реактивами потрібно тримати закритими і відкривати їх тільки під час досліду; закривати не плутаючи корки, оскільки реактиви при цьому забруднюються.
 - Сухі реактиви відбирати чистим шпателем.
 - Реактиви, що не були використанні в досліді, не можна знову висипати в склянку з чистим реактивом. Їх потрібно передати інженеру лабораторії.
 - Дорогі та отруйні реактиви (сполуки срібла, ртуті та ін.) після проведення дослідів не можна виливати в раковину. Їх потрібно зливати в окремі склянки.
7. Без дозволу викладача не можна виконувати досліди, яких немає у відповідному посібнику.

2. ЗАХОДИ БЕЗПЕКИ

1. Усі роботи з отруйними речовинами, речовинами, що мають сильний запах, а також з кислотами, що випаровуються, і кислими розчинами потрібно проводити у

втяжній шафі. При виконанні дослідів потрібно використовувати тільки розчини з вказаною концентрацією і дотримуватися рекомендованого дозування.

2. Досліди з легкозаймистими рідинами (вуглеводні, ацетон, діетиловий етер та інші) проводити у втяжній шафі. Категорично забороняється використання відкритого вогню або електронагрівальних приладів з відкритою спіраллю.

3. Розжарені предмети потрібно ставити тільки на азбестовий картон.

4. При роботі з металічним натрієм або іншими лужними металами потрібно остерігатися попадання на них води (можливий вибух!). Зберігати лужні метали потрібно під шаром гасу або вазелінової олії. Різати лужні метали повинен лаборант, і ні в якому разі, не можна кидати обрізки у смітник або раковину.

5. Під час нагрівання розчинів в пробірці потрібно користуватися пробіркотримачем, спрямовуючий отвір пробірки у протилежний від студента та його сусіда напрямок.

6. Не нахилитися над киплячою рідиною або речовинами, що можуть розплавлятися, для запобігання попадання речовини в обличчя.

7. Запах речовин слід визначати обережно, не нахилиючись над пробіркою і не вдихаючи на повні груди. Направляти пару речовини легким рухом руки.

8. Під час роботи з твердими лугами (подрібненні великих шматків, виготовленні сумішей для плавлення) обов'язково потрібно надягати захисні окуляри. Брати луги потрібно тільки щипцями або пінцетом. Необхідно ретельно прибрати залишки лугу з робочого столу.

9. Під час розбавлення кислот, особливо сірчаної (сульфатної), кислоту потрібно вливати обережно, невеликими порціями, до води, а не навпаки.

10. Якщо під час роботи кислота або луг потрапили на тіло, потрібно змити їх сильним потоком води і звернутися до лаборанта або викладача за допомогою.

11. У лабораторії категорично забороняється палити або споживати їжу.

12. Не можна кидати у водопровідні раковини папір, бите скло, залишки металів.

13. У разі нещасного випадку необхідно миттєво звернутися до інженера лабораторії або викладача!

ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

Лабораторна робота №17

Тема: Електроліз.

Мета: Дослідити вплив температури на якість і вихід за струмом міді.

Знати:

- причини нерівноважних електрохімічних процесів;
- теоретичні основи та суть процесу електролізу;
- основні поняття електрохімічної кінетики (закони Фарадея, вихід за струмом, число Фарадея);
- експериментальні методи контролю.

Вміти:

- скласти коло для проведення процесу електролізу;
- визначати практичний вихід металу у процесі електролізу;
- визначати теоретичний вихід металу у процесі електролізу;
- визначати вихід за струмом;
- проводити статистичну обробку експериментальних результатів.

Самостійна робота на занятті:

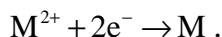
1. Виконання тестових завдань (перевірка домашньої самопідготовки).
2. Обговорення основних питань теми та складання алгоритму роботи.
3. Виконання лабораторної роботи.
4. Обговорення та математична обробка експериментальних результатів.
5. Формулювання висновків та оформлення протоколу (залік лабораторної роботи).

Теоретичні відомості

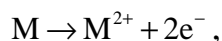
Електроліз – це виникнення хімічного перетворення в електрохімічному ланцюгу під час пропускання через нього електричного струму від зовнішнього джерела струму.

Під час електролізу на негативно зарядженому електроді (катоді) протікають

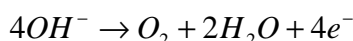
процеси відновлення, наприклад:



На позитивно зарядженому електроді (аноді) відбуваються процеси окиснення, характер яких залежить від того, чи здатний розчинятися металевий анод в даних умовах електролізу. Для розчинного аноду характерна реакція:



для інертного – розряд аніонів або інші окисно-відновні реакції, наприклад:



До інертних анодів належать залізні і нікелеві в лужному середовищі, і платинові в більшості середовищ.

У процесі електролізу кількісною характеристикою електрохімічної реакції є сила струму, що протікає в ланцюгу. Для окиснення слабого відновника необхідно створити на аноді велику напругу, а отже більшу силу струму і навпаки.

Процес електролізу може відбуватися лише при достатній напрузі електричного струму. Мінімальну напругу зовнішнього джерела струму, необхідна для процесу електролізу даної речовини, називають напругою розкладу речовини і позначають через E_p .

Величину напруги розкладу обчислюють, віднімаючи потенціал катіона від потенціалу аніона. Так, напруга розкладу 1н розчину кадмій хлориду дорівнює:

$$E_p = +1,3583 - (-0,402) = 1,7603 \text{ в}$$

Обчислена напруга розкладу уявляє собою ЕРС гальванічного елемента, електродами якого є продукти електролізу (для нашого прикладу ЕРС кадмієвого і хлорного електродів). Практично напруга розкладу завжди є більшою від теоретичної.

Крім того, величина напруги розкладу повинна збільшуватись у тих випадках, коли процес електролізу супроводжується певною перенапругою (як для водню і кисню).

Таким чином, обчислена напруга розкладу є тією граничною напругою, нижче якої процес електролізу даної речовини відбуватися не може.

На процес електролізу суттєво впливає густина струму, тобто величина струму, що припадає на одиницю робочої поверхні електроду. Вихід за струмом обчислюють за формулою:

$$\eta = \frac{m_{\text{пр}}}{m_{\text{теор}}} 100\% \quad (1)$$

Процеси, що протікають при електролізі можна розділити на три групи:

- 1) електроліз, що супроводжується механічним розкладом електроліту;
- 2) електроліз, що супроводжується хімічним перетворенням;
- 3) електроліз, в якому беруть участь компоненти електроліту і розчинник.

Прилади та реактиви: установка для електролізу, розчин електроліту (150 – 250 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 50 – 70 г/л H_2SO_4), мідні пластинки.

Зміст роботи

У кулонометр залити електроліт. Мідну пластинку зважити, закріпити в затискачах струмовідводу електролізера та занурити **разом з катодом** в електролізер. Ввімкнути зовнішній ланцюг.

Електроліз проводять за катодної густини струму 200 А/м^2 протягом 20-40 хв. Потім витягнувши зразки із електролізера, промити їх проточною водою, просушити фільтрувальним папером і зважити.

Повторити аналогічний дослід за температури 80°C .

Результати дослідів оформити у вигляді табл. 1. Обчислити теоретичний та практичний вихід металу, а також вихід за струмом.

Таблиця 1

Результати проведення процесу електролізу

№	Сила струму, I, А	Кількість електрики, Q, К	Температура, °С	Маса зразку, г			Вихід за струмом, η
				до міднення	після міднення	зміна маси	

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. Поясніть суть процесу електролізу, що супроводжується механічним розкладом електроліту. Приведіть приклади.
2. Поясніть суть процесу електролізу, що супроводжується хімічним перетворенням. Приведіть приклади.
3. Поясніть суть процесу електролізу, в якому беруть участь компоненти електроліту і розчинник. Приведіть приклади.

4. Запишіть основні реакції. Що відбуваються на електродах під час електролізу розчинів купрум(II) сульфату, натрій хлориду, алюміній хлориду, алюміній сульфату, цинк сульфату.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Сформулюйте закони Фарадея. Дайте визначення електрохімічному еквіваленту.
2. Що називають напругою розкладу речовини?
3. Що таке перенапруга?
4. Що таке вихід за струмом? Як залежить електрохімічна реакція від сили струму?
5. У яких випадках електролізу водних розчинів солей на катоді виділяється водень, а на аноді – кисень ?
6. Чи всі елементи можна одержати шляхом електролізу водних розчинів їх солей?
7. Приведіть приклади практичного застосування електролізу у промисловості.

Лабораторна робота № 18

Тема: Потенціометричне титрування. Визначення константи дисоціації оцтової кислоти.

Мета: Засвоїти теоретичні основи методу потенціометричного титрування. На практиці методом потенціометричного титрування визначити константу дисоціації слабкої кислоти.

Знати:

- теоретичні основи та суть методу потенціометрії;
- типи електродів, які використовують у кислотно-основному, осаджувальному, комплексонометричному та окисно-відновному титруваннях;
- способи представлення кривих потенціометричного титрування;
- методику визначень концентрації речовин, добутку розчинності важкорозчинних речовин, констант стійкості комплексних сполук та констант дисоціації слабких електролітів методом потенціометричного титрування.

Вміти:

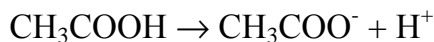
- скласти гальванічний елемент $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}(\text{нас.})||\text{H}^+||\text{скло}|0,1\text{ M HCl}|\text{AgCl},\text{Ag}$;
- зібрати установку для потенціометричного титрування;
- правильно виконати потенціометричні дослідження;
- графічно представити результати потенціометричного титрування в інтегральній та диференціальній формах;
- провести графічну обробку інтегральної кривої потенціометричного титрування в координатах $\text{pH}(\text{V})$ або $\text{E}(\text{V})$ та визначити точку еквівалентності;
- за даними потенціометричного титрування визначити константу дисоціації слабкого електроліту.

Самостійна робота на занятті

1. Виконання тестових завдань (перевірка домашньої самопідготовки).
2. Обговорення основних питань теми та складання алгоритму роботи.
3. Виконання лабораторної роботи.
4. Обговорення та математична обробка експериментальних результатів.
5. Формулювання висновків та оформлення протоколу (залік лабораторної роботи).

Теоретичні відомості

Метод потенціометричного титрування успішно використовують для визначення констант дисоціації слабких кислот. Процес дисоціації слабкої кислоти, наприклад оцтової, можна представити наступним рівнянням:



Згідно закону діючих мас, константу дисоціації можна записати у вигляді рівняння:

$$K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (1)$$

де $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ – рівноважна концентрація ацетат-йонів у водному розчині;

$[\text{H}^+]$ – рівноважна концентрація йонів гідрогену;

$[\text{CH}_3\text{COOH}]$ – рівноважна концентрація молекул недисоційованої кислоти.

З рівняння (1) концентрація йонів гідрогену виражається наступним рівнянням:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_d [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (2)$$

або у логарифмічній формі

$$\text{pH} = \text{p}K_d - \lg \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (3)$$

де $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$; $\text{p}K_d = -\lg K_d$.

У процесі титрування CH_3COOH лугом, наприклад NaOH , утворюється повністю дисоційована сіль – CH_3COONa . Таким чином, у результаті титрування утворюється буферна суміш $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$. Для слабкої оцтової кислоти ($\text{p}K_d = 4,75$) можна прийняти, що в ході титрування концентрація недисоційованих молекул дорівнює загальній концентрації невідтитрованої кислоти:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{C_0 V_0 - C_1 V_1}{V_0 + V_1} \quad (4)$$

де C_0 – концентрація оцтової кислоти в аліквоті, відібраній для титрування, моль/л;

V_0 – об'єм аліквоти оцтової кислоти, мл;

C_1 – концентрація титранту (NaOH), моль/л;

V_1 – об'єм прилитого титранту, мл.

Враховуючи, що CH_3COONa повністю дисоційований електроліт, концентрація ацетат-йонів у результаті його дисоціації значно перевищує рівноважну концентрацію CH_3COO^- , що утворюється за рахунок дисоціації оцтової кислоти. Виходячи з цього, в першому наближенні можна припустити, що концентрація ацетат-йонів рівна концентрації натрій ацетату, утвореного в результаті титрування:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{C_1 V_1}{V_0 + V_1} \quad (5)$$

Комбінуючи вирази (4) і (5), рівняння (3) можна записати наступним чином:

$$\text{pH} = \text{p}K_d - \lg \frac{C_0 V_0 - C_1 V_1}{V_0 + V_1} \quad (6)$$

Рівняння (6) лежить в основі методу визначення величини константи дисоціації з допомогою потенціометричного титрування. Вимірявши pH розчину

після приливання певного об'єму титранту (V_1) до розчину оцтової кислоти, з допомогою рівняння (6) можна обчислити значення K_d .

Прилади та реактиви: скляний (індикаторний) електрод, хлорсрібний електрод (електрод порівняння), рН-метр-мілівольтметр рН-150м, магнітна мішалка, хімічний стакан на 100 мл, стандарт-титр CH_3COOH 0,1 М, стандарт-титр NaOH 0,1 М, колба на 1000 мл, бюретка для титрування. піпетки на 10 мл.

Зміст роботи

Зібрати установку для потенціометричного титрування, зображену на рис. 1. (як індикаторний електрод використовують скляний електрод ЭСЛ-43-07, як електрод порівняння – хлорсрібний, заповнений насиченим розчином KCl (ЭВЛ-1МЗ). Електрохімічне коло – $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}(\text{нас.})||\text{H}^+||\text{скло}|0,1\text{ М НСl}|\text{AgCl},\text{Ag}$.

Потенціометричні вимірювання проводять з допомогою рН-метра-мілівольтметра рН-150м, налаштованого з допомогою буферних розчинів на вимірювання водневого показника.

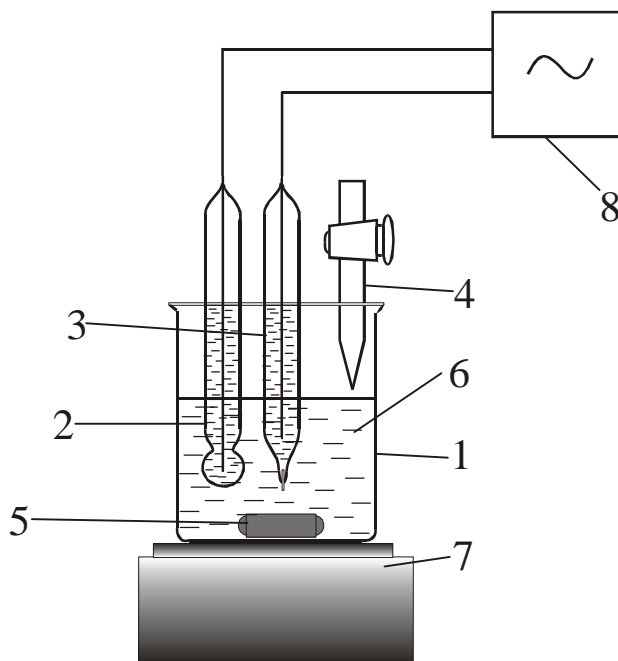


Рис. 1: Схема установки для потенціометричного титрування:

1 - стакан для титрування; 2 - індикаторний електрод; 3 - електрод порівняння; 4 - бюретка; 5 - перемішувач; 6 - досліджуваний розчин; 7 - магнітна мішалка; 8- рН-метр-мілівольтметр.

Використовуючи стандарт-титри, у колбах на 1000 мл приготувати розчини NaOH та CH_3COOH з концентрацією 0,1 моль/л ($C_0=C_1=0,1$ моль/л). З приготовленого розчину CH_3COOH (0,1 М) відібрати піпеткою аліквотну частину об'ємом 10 мл ($V_0=10$ мл). Перенести її в стакан для титрування, додати 60 мл дистильованої води, внести магнітний перемішувач і помістити на столик магнітної мішалки. Приготувати до роботи електроди: добре промити дистильованою водою і висушити фільтрувальним папером. Після цього їх занурити у розчин з оцтовою кислотою.

Бюретку для титрування заповнити розчином титранту та ввімкнути магнітну мішалку. Титрант приливати повільно у процесі безперервного перемішування порціями **по 1 мл**. Після кожної приливої порції титранту (через 1 мл) вимкнути магнітну мішалку, ввімкнути рН-метр, задаючи режим вимірювання рН і кімнатну температуру і записати значення рН розчину. Титрування завершити після приливання до вихідного розчину кислоти **16-17 мл титранту**.

Експериментальні результати вносять у табл. 1.

Таблиця 1

Результати потенціометричного титрування розчину оцтової кислоти 0,1 М (10 мл + 60 мл H_2O) розчином натрій гідроксиду 0,1 М.

V_1 , мл					
рН					
K_d					

Використовуючи експериментальні дані побудувати криву потенціометричного титрування в координатах рН – V_1 . Визначити точку еквівалентності. Для кожної пари значень рН – V_1 , які відповідають ділянці кривої, що знаходиться **до точки еквівалентності**, за рівнянням (6) обчислити величину константи дисоціації K_d . Визначити середнє значення константи дисоціації оцтової кислоти. Одержане значення порівняти із відповідним значенням, наведеним у довідниковій літературі.

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. Дайте загальну характеристику методу потенціометричного титрування. Вкажіть види потенціометричного титрування.

2. Приведіть приклади кривих потенціометричного титрування, їх характеристику та способи представлення. Графічна обробка кривих потенціометричного титрування та визначення точки еквівалентності.
3. У чому полягає суть кислотно-основного потенціометричного титрування. Індикаторні електроди в кислотно-основному потенціометричному титруванні.
4. У чому полягає суть осаджувального потенціометричного титрування. Індикаторні електроди в осаджувальному потенціометричному титруванні.
5. У чому полягає суть окисно-відновного потенціометричного титрування. Індикаторні електроди в окисно-відновному потенціометричному титруванні.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. У чому суть методу потенціометрії? Які його кількісні характеристики?
2. Вкажіть переваги та недоліки прямої потенціометрії.
3. У чому полягає суть потенціометричного титрування? Які переваги даного методу перед класичним титруванням?
4. У яких координатах представляють криву потенціометричного титрування за методом Грана?
5. Як встановити точку еквівалентності за методом потенціометричного титрування?
6. Як з допомогою потенціометричного титрування визначити константу дисоціації оцтової кислоти?

Лабораторна робота №19

Тема: Метод потенціометрії. Пряма потенціометрія. Визначення термодинамічних характеристик реакцій. Визначення рН та кількісна оцінка кислотності розчинів.

Мета: Засвоїти основи потенціометрії, як ефективного методу аналізу та фізико-хімічних досліджень. Проаналізувати та обґрунтувати області застосування потенціометрії для визначення рН водних розчинів.

Знати:

- теоретичні основи методу потенціометрії, методи вимірювання ЕРС гальванічних елементів;

- основні індикаторні електроди та електроди порівняння, що використовують для визначення рН;
- суть потенціометричного визначення термодинамічних характеристик електродних реакцій;
- основи потенціометричного визначення кислотності водних та неводних розчинів.

Вміти:

- скласти гальванічний елемент $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl} || \text{H}^+ || \text{HCl} | \text{AgCl} | \text{Ag}$;
- підготувати рН-метр-мілівольтметр до роботи;
- приготувати стандартні буферні розчини з рН в межах 1-13;
- провести потенціометричні вимірювання та побудувати калібрувальний графік;
- визначити, користуючись графіком, рН досліджуваного об'єкту.

Самостійна робота на занятті

1. Виконання тестових завдань (перевірка домашньої самопідготовки).
2. Обговорення основних питань теми та складання алгоритму роботи.
3. Виконання лабораторної роботи.
4. Обговорення та математична обробка експериментальних результатів.
5. Формулювання висновків та оформлення протоколу (залік лабораторної роботи).

Теоретичні відомості

Основу потенціометричного (електрометричного) методу визначення рН розчинів становить вимірювання ЕРС гальванічного елемента, один з електродів якого (індикаторний) є чутливий до зміни концентрації йонів гідрогену у розчині.

У даній лабораторній роботі використовується гальванічний елемент, що складається з хлорсрібного електроду порівняння та індикаторного скляного електроду:



Потенціал хлорсрібного електроду (φ_{xc}), згідно рівняння Нернста, можна записати у вигляді:

$$\varphi_{\text{xc}} = \varphi_{\text{xc}}^{\circ} - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (1)$$

де $\varphi_{\text{хс}}^{\circ}$ - стандартний потенціал пари AgCl/Cl^- хлорсрібного електроду;

a_{Cl} - активність йонів хлору в насиченому розчині KCl .

Потенціал хлорсрібного електроду в даному колі зберігає постійне значення – 201 мВ (25°C).

Потенціал скляного електроду можна виразити рівнянням (2):

$$\varphi_{\text{с}} = \varphi_{\text{с}}^{\circ} + 0,059 \lg a_{\text{H}^+} = \varphi_{\text{с}}^{\circ} - 0,059 \text{pH} \quad (2)$$

де $\varphi_{\text{с}}^{\circ}$ - стандартний скляного електроду – величина, яка залежить від конструкції електроду та сорту скла, з якого виготовлена мембрана;

a_{H^+} - активність йонів гідрогену в досліджуваному розчині;

pH – водневий показник розчину.

ЕРС (E) хлорсрібно-скляного кола рівна різниці потенціалів електродів:

$$E = \varphi_{\text{с}} - \varphi_{\text{хс}} = \varphi_{\text{с}}^{\circ} - 0,059 \text{pH} - \varphi_{\text{хс}} = \varphi_{\text{с}}^{\circ} - \varphi_{\text{хс}} - 0,059 \text{pH} \quad (3)$$

За деякого значення pH потенціали електрода порівняння та індикаторного електрода вирівнюються, а ЕРС кола дорівнює нулю ($E=0$). Розчин з pH, для якого виконується умова $E=0$ називають *ізопотенціальним*, відповідне значення водневого показника – *ізопотенціальною точкою* (pH_i). В ізопотенціальній точці рівняння (3) перетворюється у вираз:

$$\varphi_{\text{с}}^{\circ} - \varphi_{\text{хс}} = 0,059 \text{pH}_i \quad (4)$$

З урахуванням цього рівняння (3) для ЕРС кола з розчином, pH якого відмінне від pH_i можна переписати в наступній формі:

$$E = 0,059 \text{pH}_i - 0,059 \text{pH} = 0,059(\text{pH}_i - \text{pH}) \quad (5)$$

Рівняння (5) лежить в основі потенціометричного визначення pH водних розчинів. Знаючи величину pH_i скляного електроду і вимірявши ЕРС кола із досліджуваним розчином, за рівнянням (5) можна обчислити pH цього розчину. Величина pH_i є індивідуальною характеристикою скляного електроду, і залежить від його конструкційних особливостей та матеріалу мембрани.

Оскільки в ізопотенціальній точці E_i може дещо відрізнятись від нульового значення, більш коректним є визначення pH з допомогою калібрувального графіка E -pH. З цією метою готують серію стандартних буферних розчинів ($\text{pH}=1\dots 10$) і визначають ЕРС хлорсрібно-скляного кола для кожного з розчинів. За одержаними результатами будують калібрувальний графік.

Прилади та реактиви: рН-метр-мілівольтметр рН-150м, скляні електроди ЭСЛ-43-07СР, хлорсрібний електрод порівняння ЭВЛ-1МЗ, хімічний стакан ємністю 50 мл, стандартні буферні розчини з рН=1...10, дистильована вода, колба на 1000 мл, лійка.

Зміст роботи

У колбі місткістю 1 л готують буферні розчини, використовуючи фіксанали (ампула з точною наважкою речовини) (табл. 1):

Таблиця 1

рН стандартних буферних розчинів за 25⁰С

№	Буферний розчин	рН
1.	0,05 М розчин калій тетраоксалату	1,68
2.	насичений розчин калій гідрогентартрату	3,56
3.	0,05 М розчин калій гідрогенфталату	4,01
4.	0,025 М розчин калій дигідрогенфосфіту і 0,025 М розчин натрій гідрогенфосфату	6,86
5.	0,01 М розчин натрій тетраборату	9,18

Підготувати до роботи скляний та хлор срібний електроди: перед початком роботи скляний електрод витримують у воді або слабкому розчині кислоти; хлорсрібний електрод заповнюють попередньо приготовленим насиченим розчином КСІ.

Під'єднати електроди до рН-метра і мілівольтметра. Електроди ретельно промити дистильованою водою і висушити фільтрувальним папером. У стакан на 50 мл (100 мл) налити буферний розчин (~30 мл) з найменшим значенням рН. Занурити у нього електроди і термометр. Ввімкнути прилад. Кнопкою «режим» і ручкою «руч. темп» встановити на індикаторі приладу температуру розчину. Кнопкою «режим» встановити режим вимірювання ЕРС (mV). Через 3 хв. після встановлення рівноваги між розчином і мембраною, записати значення ЕРС в мВ. Після вимірювань, вийняти електроди і термометр з розчину, електрод промити великою кількістю дистильованої води і ретельно висушити фільтрувальним папером. Хімічний стакан промити водою і налити ~30 мл наступного буферного розчину. Занурити електроди і виміряти ЕРС кола з даним буферним розчином.

Провести аналогічні вимірювання ЕРС для всіх буферних розчинів у порядку зростання рН.

Результати вимірювань заносять в табл. 2.

Таблиця 2

Результати вимірювань ЕРС хлорсрібно-скляного кола
в буферних розчинах за заданої температури

№	Буфер	рН	Е, мВ
1.			
2.			
3.			
4.			
5.			
	Водопровідна вода		

За результатами вимірювань побудувати калібрувальний графік, відкладаючи по осі ординат значення ЕРС в мВ, а по осі абсцис – рН. За калібрувальним графіком визначити координати ізопотенціальної точки pH_i та E_i . Порівняти одержані дані з відповідними паспортними даними скляного електроду.

Визначення рН водопровідної води. В стакан налити пробу води, для якої необхідно визначити рН. Електроди промити дистильованою водою, надлишок води усунути фільтрувальним папером. Занурити електроди в досліджувальний розчин і виміряти ЕРС. За калібрувальним графіком визначити рН взятої проби води.

Як правило, водопровідна вода має слабо лужну реакцію середовища, що зумовлено вмістом аніонів HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- .

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. Привести класифікацію електродів та гальванічних елементів.
2. Дати означення поняттю ЕРС гальванічних елементів. Методи вимірювання ЕРС.
3. Привести загальну характеристику методу потенціометрії, прийоми потенціометрії. Области використання потенціометрії у фізичній хімії.

4. Привести приклади застосування методу потенціометрії для визначення фізико-хімічних величин: визначення термодинамічних характеристик електро-хімічних реакцій (зміни енергії Гіббса, константи рівноваги, зміни ентропії та теплового ефекту), визначення коефіцієнту активності електролітів, константи дисоціації слабких електролітів, йонних добутоків розчинників.
5. Пояснити потенціометричне визначення рН з допомогою гальванічних елементів: водневого, воднево-хлорсрібного, хінгідронно-хлорсрібного, подвійного хінгідронного, хлорсрібно-скляного, скляного.
6. Привести методику потенціометричних вимірювань для визначення рН водних розчинів. Основні етапи аналізу та розрахунки.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Дайте визначення нормальному потенціалу електрода і редокс-потенціалу?
2. Що таке ЕРС гальванічного елемента? Який фізичний зміст цього поняття?
3. Охарактеризуйте будову та принципи роботи електродів: хінгідронний, водневий, скляний. Вкажіть їх переваги та недоліки
4. Які фізико-хімічні характеристики можна визначити методом прямої потенціометрії?
5. Чому в прямій потенціометрії надають перевагу використанню кіл без переносу?
6. Які вимоги повинні задовольняти індикаторні електроди в методі прямої потенціометрії?
7. Запропонуйте методику визначення рН водного розчину електроліту з допомогою хлорсрібно-скляного кола.

Лабораторна робота №20

Тема: Електрична провідність розчинів електролітів. Кондуктометричне титрування суміші хлоридної та ацетатної кислот.

Мета: З'ясувати електричні властивості водних розчинів електролітів різної сили. Встановити кількісну залежність між електричною провідністю розчинів та їх концентрацією для сильних та слабких електролітів. Провести аналіз суміші сильної та слабкої кислот методами кондуктометричного титрування.

Знати:

- визначення понять питомої та еквівалентної електричної провідності, взаємозв'язок між ними, їх одиниці вимірювання;
- фізичний зміст кондуктометричної сталої електролітичної комірки вимірювальних приладів;
- залежність електропровідності від концентрації електроліту, закон Кольрауша;
- суть релаксаційного та електрофоретичного ефектів у розчинах електролітів, ефектів Віна;
- визначення понять: рухливість йонів, число переносу йонів, йонна провідність розчинів;
- основи методу кондуктометрії та його використання для визначення характеристик електролітів, аналізу сумішей електролітів;

Вміти:

- визначати кондуктометричну сталу вимірювального приладу, використовуючи стандартні розчини KCl;
- визначати питому провідність досліджуваних розчинів, користуючись кондуктометром;
- скласти установку для кондуктометричного титрування;
- виконати кондуктометричне титрування суміші сильної і слабкої кислот лугом;
- побудувати криву кондуктометричного титрування і визначити точки еквівалентності;
- розрахувати концентрації кислот, взятих для аналізу.

Самостійна робота на занятті

1. Виконання тестових завдань (перевірка домашньої самопідготовки).
2. Обговорення основних питань теми та складання алгоритму роботи.
3. Виконання лабораторної роботи.
4. Обговорення та математична обробка експериментальних результатів.
5. Формулювання висновків та оформлення протоколу (залік лабораторної роботи).

Теоретичні відомості

Метод кондуктометричного титрування, як метод визначення точки еквівалентності за зміною електропровідності розчину, має велике практичне значення. Він є особливо зручним під час титрування забарвлених або мутних розчинів, коли неможливо використати індикаторне титрування, а також для аналізу сумішей електролітів.

Характер зміни електропровідності у процесі титрування зумовлений заміщенням одних йонів іншими. У результаті титрування, наприклад, хлоридної кислоти їдким натром, відбувається заміщення рухливих йонів гідрогену менш рухливими йонами натрію, оскільки йони гідрогену з гідроксильними йонами утворюють практично недисоційовану воду.

Під час титрування суміші сильної і слабкої кислот (рис. 1) у першу чергу в реакцію з лугом вступає сильна кислота, і тільки після її нейтралізації відтитровується слабка. Нейтралізація сильної кислоти зумовлює пониження питомої електропровідності (ділянка *ab*), внаслідок титрування слабкої кислоти електропровідність зростає за рахунок утворення повністю дисоційованої солі слабкої кислоти (ділянка *bc*). Спостережуване збільшення електропровідності після другої точки еквівалентності (ділянка *cd*) зумовлене надлишком гідроксильних йонів. Таким чином, точки *b* і *c* (рис.1) є точками еквівалентності у процесі титрування суміші сильної і слабкої кислот.

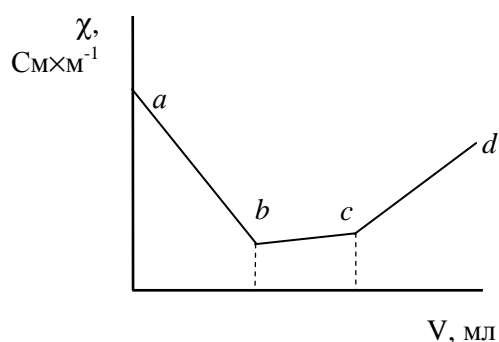


Рис.1: Криві кондуктометричного титрування (кондуктограми) суміші сильної і слабкої кислот лугом.

Прилади та реактиви: установка для титрування, кондуктометр «Mini Digi ОК-113», кондуктометричний електрод ОК-0907Р, розчин хлоридної кислоти 0,1 н,

розчин ацетатної кислоти 0,1 н, мірні колби на 50 мл – 2 шт., стандартний розчин NaOH 0,1 н, стандартні розчини KCl 0,01 М та 0,1 М, магнітна мішалка, хімічні стакани ємністю 100 мл, градуйовані піпетки на 10 мл.

Зміст роботи

Для проведення досліду скласти установку, зображену на рис. 2. Як титрант використовують стандартний розчин NaOH 0,1 н. Об'єктом дослідження служить суміш хлоридної та ацетатної кислот.

У хімічному стакані (4), ємністю 100 мл, приготувати суміш розчинів хлоридної та ацетатної кислот у пропорціях, вказаних викладачем (5-9 мл 0,1 н HCl + 5-9 мл 0,1 н CH₃COOH). До приготовленої суміші кислот додати 60 мл води, і занурити магнітний перемішувач. Помістивши на магнітну мішалку (3), у стакан занурити електрод (2) кондуктометра (1), підготовленого до вимірювання питомої електричної провідності розчинів і закріпленого у штативі (6). На 1-2 хв. ввімкнути магнітну мішалку. Після перемішування ввімкнути кондуктометр і виміряти питому провідність приготованого розчину.

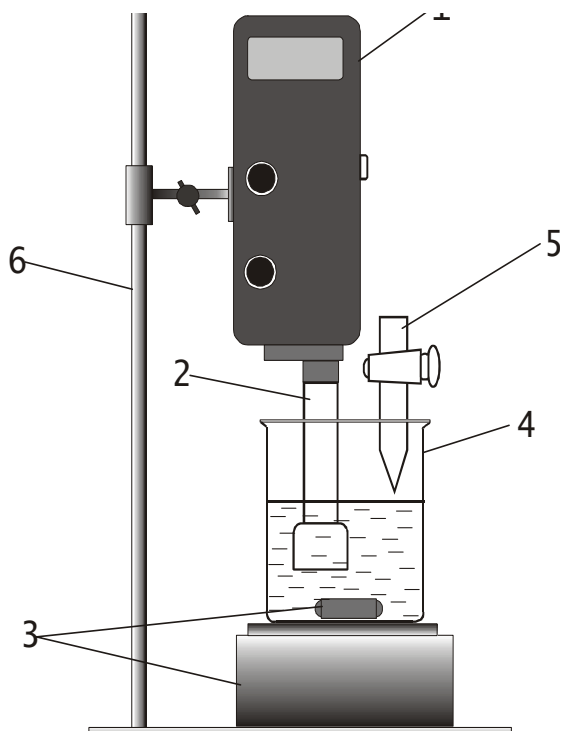


Рис.2. Установка для кондуктометричного титрування: 1 – кондуктометр “Mini Digi ОК-113”; 2 – кондуктометричний електрод ОК-0907Р; 3 – магнітна мішалка; 4 – хімічний стакан з досліджуваним розчином; 5 – титрувальна установка; 6 – штатив кондуктометра.

Після вимірювання питомої електричної провідності вихідного розчину кислот ввімкнути магнітну мішалку (3) і при перемішуванні прилити із бюретки титриметричної установки (5) 1 мл титранту. Через деякий час вимкнути магнітну мішалку і провести вимірювання питомої провідності розчину у стакані (4). Цю процедуру слід повторити кожен раз після приливання до досліджуваного розчину кислот чергової порції (1 мл) титранту. Вимірювання завершують після додавання до досліджуваного розчину **17-20 мл титранту** – 0,1 н розчину NaOH. Результати вимірювань записують у табл. 1.

Таблиця 1

Результати кондуктометричного титрування суміші хлоридної та ацетатної кислот розчином натрій гідроксиду

Об'єм титранту, мл	Питома провідність ($\chi \times 10^3 \text{ См} \times \text{см}^{-1}$)	Об'єм титранту, мл	Питома провідність ($\chi \times 10^{-3} \text{ См} \times \text{см}^{-1}$)
1		11	
2		12	
3		13	
4		14	
5		15	
6		16	
7		17	
8		18	
9		19	
10		20	

За результатами кондуктометричного титрування будують кондуктограму – залежність питомої провідності від об'єму прилитого титранту. З графіка визначають об'єм розчину титранту затраченого на титрування хлоридної (V_1) та оцтової кислот (V_2) відповідно (за положення точок перегину залежності $\chi=f(V)$). Розраховують концентрації кислот, взятих для титрування, використовуючи формулу:

$$N_2 = N_1 \frac{V_1}{V_2} \quad (1)$$

де N_1 , V_1 – нормальність титранту та його об'єм, затрачений на його титрування, відповідно;

N_2 , V_2 – нормальність кислоти та об'єм її аліквоти, взятої для титрування, відповідно.

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. У чому полягають переваги кондуктометричного титрування перед класичним титруванням?
2. Чим зумовлена висока рухливість йонів гідроксонію та гідроксилу, порівняно з іншими йонами? Який механізм електричної провідності цих йонів?
3. Яка основна умова визначає можливість роздільного визначення кислот у сумішах методом кондуктометричного титрування?
4. Проаналізуйте кондуктограму титрування суміші слабкої та сильної кислот лугом.
5. Запишіть рівняння Кольрауша для електричної провідності розчинів електролітів.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Що називають рухливістю йона? Яка розмірність цієї величини? Яке співвідношення між рухливістю та йонною електричною провідністю?
2. Дайте визначення питомої та еквівалентної електричної провідності. Наведіть формули для їх розрахунку.
3. Від яких факторів залежить величина питомої та еквівалентної провідності розчинів?
4. Чим пояснити залежність еквівалентної електричної провідності від концентрації розчину для сильних електролітів? Для слабких електролітів?
5. Чи можна графічно визначити величину граничної еквівалентної провідності для сильних електролітів? Для слабких електролітів?
6. Чи змінюється питома електрична провідність зі збільшенням температури? Чому?
7. У чому полягає фізичний зміст кондуктометричної сталої електролітичної комірки? В яких одиницях вона вимірюється?
8. У чому полягає суть методу кондуктометричного титрування? Які переваги даного методу, порівняно з індикаторним титруванням?

Лабораторна робота №22

Тема: визначення рН утворення гідроксидів металів.

Мета: Засвоїти основи потенціометрії, як ефективного методу аналізу та фізико-хімічних досліджень. Методом потенціометричного титрування визначити рН утворення гідроксиду металу, розрахувати добуток розчинності та активну концентрацію йонів металу в розчині.

Знати:

- основи методу потенціометрії та методи вимірювання ЕРС гальванічного елемента;
- основні індикаторні електроди та електроди порівняння, що використовуються для визначення рН;
- суть потенціометричного визначення термодинамічних характеристик електродних реакцій;
- визначення йонного добутку розчинника за допомогою кіл без переносу;
- основи потенціометричного визначення рН утворення гідроксидів металів.

Вміти:

- скласти гальванічний елемент;
- підготувати рН-метр-мілівольтметр до роботи;
- приготувати розчин солі двовалентного металу;
- провести потенціометричне вимірювання;
- побудувати графік залежності рН від кількості прилитого реагенту;
- визначити рН утворення гідроксиду металів;
- розрахувати добуток розчинності гідроксиду металу.

Самостійна робота на занятті

1. Виконання тестових завдань (перевірка домашньої самопідготовки).
2. Обговорення основних питань теми та складання алгоритму роботи.
3. Виконання лабораторної роботи.
4. Обговорення та математична обробка експериментальних результатів.
5. Формулювання висновків та оформлення протоколу (залік лабораторної роботи).

Теоретичні відомості

Основу потенціометричного (електрометричного) методу визначення рН розчинів становить вимірювання ЕРС гальванічного елемента, один з електродів якого (індикаторний) є чутливий до зміни концентрації йонів гідрогену у розчині. У даній лабораторній роботі використовується гальванічний елемент, що складається з хлорсрібного електроду порівняння та індикаторного скляного електроду:

Ag|AgCl|KCl (насичений)||Досліджуваний розчин||скло|0,1 н HCl|AgCl|Ag

Кількісно завдання визначення рН утворення гідроксидів металів може бути вирішене тільки для розведених розчинів. Існує лінійна залежність між активністю металу в розчині та значенням рН середовища. Якщо припустити, що недисоційований гідроксид металу $Me(OH)_n$ в розчині знаходиться в рівновазі із йонами за схемою:



то

$$ДР = [Me^{n+}] [OH^-]^n = [Me^{n+}] \left(\frac{K_w}{[H^+]} \right)^n = K \quad (1)$$

Активність йонів OH^- може бути виражена

$$a_{OH^-} = \frac{K_w}{a_{H^+}} \quad (2)$$

Для переходу від концентрацій до активностей та логарифмуючи (1), одержуємо:

$$\lg \frac{ДР}{a_{Me^{n+}}} = n \lg a_{OH^-} = n \lg \frac{K_w}{a_{H^+}} \quad (3)$$

$$\lg ДР - \lg a_{Me^{n+}} = n \lg K_w + n pH \quad (4)$$

При $n=2$ із (4) одержуємо:

$$pH = \frac{1}{2} \lg ДР - \frac{1}{2} \lg a_{Me^{n+}} - \lg K_w \quad (5)$$

Прилади та реактиви: рН-метр-мілівольтметр рН-150м, скляні електроди ЭСЛ-43-07СР, хлорсрібний електрод порівняння ЭВЛ-1МЗ, хімічний стакан ємністю 50 мл, розчин солі двовалентного металу, розчин натрій гідроксиду 0,1 М, дистильована вода, колба на 1000 мл, лійка.

Зміст роботи

Підготувати до роботи скляний електрод: перед початком роботи скляний електрод витримують у воді або слабкому розчині кислоти; хлорсрібний електрод заповнюють попередньо приготовленим насиченим розчином КСІ.

Під'єднати електроди до рН-метра і мілівольтметра. Електроди ретельно промити дистильованою водою і осушують фільтрувальним папером.

У стакан налити 5 мл розчину солі двовалентного металу, розвести водою до 50 мл та занурити в розчин скляний електрод. Кулька скляного електрода повинна бути повністю занурена в досліджувану рідину. Потім з'єднати скляний електрод із хлорсрібним електродом та зібраний гальванічний елемент ввімкнути в потенціометричну схему (рН-метр). З бюретки (на 25 мл) при безперервному помішуванні магнітною мішалкою додавати в стакан по 0,1 мл 0,1н. розчину лугу і після кожної доданої порції реагенту вимірювати рН.

Кількість доданого реагенту повинна в 2 рази перевищувати кількість взятого для дослідження розчину. На основі одержаних даних побудувати графік залежності рН від кількості прилитого реагенту. За кривою титрування визначити рН початку утворення гідроксиду та концентрацію йонів металу.

За активністю йонів металу та рН утворення гідроксиду металу розраховувати добуток розчинності гідроксиду металу за рівнянням:

$$\lg DP = 2pH + \lg a_{M^{n+}} + 2\lg K_w \quad (6)$$

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. За допомогою яких електродів можна виміряти рН потенціометричним методом?
2. У чому суть потенціометричного методу вимірювання рН?
3. Чи можна ЕРС гальванічного елемента вимірювати за допомогою вольтметра? Якщо ні, то чому?
4. Приведіть класифікацію електродів та гальванічних елементів.
5. Дайте загальну характеристику методу та прийомам потенціометрії.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Що таке гальванічний елемент? Як вимірювати ЕРС гальванічного елемента?

2. Для чого застосовують елемент Вестона? Яка його будова?
3. Чим відрізняється концентрація розчину від активності? Коли ці поняття є тотожними?
4. Назвіть типи електродів. Які з них є індикаторними, а які електродами порівняння?
5. Який електрод називають стандартним?
6. Які елементи називають окисно-відновними?
7. Що називають стандартним окисно-відновним потенціалом?
8. У чому полягає суть потенціометричного титрування?

ПЕРЕЛІК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ТА ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Балезин С.А. Практикум по физической и коллоидной химии. – М.: Просвещение, 1972. – 275 с.
2. Білий О.В., Біла Л.М. Фізична і колоїдна хімія. - К.: Вища школа, 1981.-128 с.
3. Глазов В.М. Основы физической химии. - М.: Высшая школа, 1981. - 456 с.
4. Гомонай В.І. Фізична та колоїдна хімія. – Підручник. – Вінниця: Нова книга, 2007. – 496с.: іл. (93 рис.). – Табл. 26. – Бібліогр.: с. 486 (18 назв). – Предмет. покажчик: с. 477-485. – Додаток: с. 473-476 (5 табл.). – ISBN 978-966-382-056-9.
5. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Физическая химия. – М.: Издательство Московского университета, 1986. – 263 с.
6. Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1990.
7. Кабачний В.І., Осіпенко Л.К., Грицан Л.Д. та ін. Фізична та колоїдна хімія. – Харків: Прапор, 1999. – 368 с.
8. Каданер Л.І. Фізична і колоїдна хімія. – К.:Вища школа, 1983. – 287 с.
9. Киреев В.А. Курс физической химии. – М.: Химия, 1975. – 776 с.
10. Киселева Е.В., Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии.- М.: Высшая школа, 1970. – 456 с.
11. Костржицький А.І., Калінков О.Ю., Тіщенко В.М., Берегова О.М. Фізична та колоїдна хімія. Навч. пос. – К.: Центр учбової літератури, 2008. – 496 с.
12. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.
13. Курс физической химии: В 2 т./ Под ред. Я. Й. Герасимова. – М.: Химия, 1964-66. - Т. 1 – 624с.; Т. 2 – 656с.
14. Лебідь В.І. Фізична хімія: Підручник. – Харків: Фоліо, 2005. – 480с.: іл. (125 рис.). – Табл. 18. – Контрол. запит.: після гл. – Предмет. покаж.: с. 470-477. – Бібліогр.: с. 478 (21 назва). – ISBN 966-03-2751-X.
15. Маршев П.М. Практикум по физической и коллоидной химии. – М.: Высшая школа, 1967. – 151 с.
16. Мороз А.С., Ковальова А.Г. Фізична та колоїдна хімія. – Львів: Світ, 1994. – 270 с.

17. Николаев Л.А., Тулупов В.А. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1967. – 523 с.
18. Практикум по физической химии. /Под ред. В.В. Буданова. – М.: Химия, 1986. – 352с.
19. Практикум по физической химии/ Под редакцией С.В. Горбачева – М.: Высшая школа, 1974. – 496 с.
20. Практикум по физической химии./ Под ред. С.В.Горбачева. - М.: Химия, 1982. – 400с.
21. Практикум по физической химии./Под ред. И.В. Кудряшова. – М.: ВШ, 1986. – 495 с.
22. Практические работы по физической химии/ Под редакцией К.П. Мищенко, А.А. Равделя. – Л.: Химия, 1967. – 346 с.
23. Практические работы по физической химии./ Под ред. К.В. Мищенко. – Л.: Химия, 1982. – 400 с.
24. Стромберг А.Т., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1988. – 496 с.
25. Физическая химия в вопросах и ответах. Кинетика. Электрохимия./ Под ред. К.В. Гопчиевой. – М.: Изд-во Москв. ун-та, 1981. – 264 с.
26. Физическая химия. /Под ред. Б.П. Никольского. – Л.: Химия, 1987. – 880 с.
27. Цветкова Л.Б. Фізична хімія: теорії і задачі: Навч. посібник. – Львів: «Магнолія 2006», 2008. – 415 с.
28. Чумак В.Л., Иванов С.В. Фізична хімія: Підручник. – К.: Книжкове вид-во НАУ, 2007. – 648 с. – ISBN 978-966-598-403-0.
29. Эткинс П. Физическая химия. – М.: Мир, 1980. I том – 580 с., II том – 584 с.