

ПРАКТИКУМ ІЗ ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ ПРОЦЕСІВ

для студентів хімічного факультету

О.В. Іщенко, Н.І. Усенко, С.В. Гайдай, В.Є. Діюк, О.С. Роїк,
А.В. Яцимирський, О.Ю. Болдирева, О.А. Беда

ЗМІСТ	Стор.
1. ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ	3
1.1. Вивчення швидкості інверсії сахарози	
2. КІНЕТИКА РЕАКЦІЙ У ГОМОГЕННИХ СИСТЕМАХ	
2.1. Вивчення константи швидкості реакції гідратації	
2.2. Вивчення кінетики реакції йодування ацетону	
3. ГОМОГЕННИЙ ТА ГЕТЕРОГЕННИЙ КАТАЛІЗ	
3.1. Вивчення кінетики омилення естерів у присутності іонів гідроксилу	
3.2. Встановлення кінетичних параметрів реакції мутаротації глюкози	
4. ФІЗИЧНА ХІМІЯ МІЖФАЗНИХ ЯВИЩ	
4.1. Визначення питомої поверхні твердого тіла за адсорбцією з розчину	
4.2. Визначення питомої поверхневої енергії (поверхневого натягу) рідини сталагмометричним методом	
5. ЕЛЕКТРОХІМІЧНА РІВНОВАГА	
5.1. Визначення електрорушійної сили (ЕРС) гальванічних елементів та їхні електродні потенціали	
5.2. Визначення стандартного окисно-відновного потенціалу	
5.3. Визначення коефіцієнта активності електроліту методом вимірювання ЕРС	

5.4. Напряга розкладу розчинів електролітів	
5.5. Потенціометричне титрування та визначення рН розчинів	
6. СТАТИСТИЧНА ТЕРМОДИНАМІКА	
6.1. Статистичний розрахунок термодинамічних властивостей ідеальних газів та констант рівноваги реакцій за їх участю	

1. ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ

Основні поняття хімічної кінетики. Механізм реакції, прості та складні реакції. Швидкість реакції. Кінетичні криві. Кінетичні рівняння. Порядок реакції та методи його визначення. Константа швидкості реакції. Період напівперетворення. Молекулярність елементарних реакцій та її зв'язок з порядком реакції. Інтегрування кінетичних рівнянь для реакцій різних порядків.

Складні реакції. Паралельні реакції. Оборотної реакції. Зв'язок між константами швидкості та константою рівноваги хімічної реакції. Послідовні (консекутивні) реакції. Метод стаціонарного стану. Поняття лімітуючої стадії.

Молекулярно-кінетична теорія газів. Розподілення Максвелла-Больцмана. Середня та середньо-квадратична швидкості. Переріз зіткнення. Фактор зіткнення. Частота зіткнень. Довжина вільного пробігу.

Явища переносу в газах. Дифузія, теплопровідність, в'язкість газів. Ефузія.

Теорія зіткнень у хімічній кінетиці. Активні зіткнення. Теорія Арреніуса. Залежність константи швидкості від температури, енергія активації хімічної реакції та її експериментальне визначення.

Теорія перехідного стану (активного комплексу). Поверхня потенціальної енергії. Правило Поляні. Трансмісійний коефіцієнт. Статистичний розрахунок константи швидкості. Термодинамічний аспект теорії активного комплексу, ентропія активації.

Лабораторна робота № 1.1

Вивчення швидкості інверсії сахарози

Мета роботи. Визначити швидкість інверсії сахарози і обчислити константу швидкості реакції.

Теоретичні відомості

Швидкість хімічної реакції визначається зміною концентрації реагентів та вимірюється зміною концентрації в одиниці об'єму реагенту за одиницю часу:

$$r = \pm \frac{dC}{dt} \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \times \text{С}} \right] \text{ або } \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^3 \times \text{С}} \right]. \quad (1.1.1)$$

Знак «+» ставитися до продуктів реакції, знак «-» до вихідних речовин.

Швидкість реакції залежить від різних факторів: природи реагуючих речовин, їх концентрації, температури, наявності каталізаторів тощо. Залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин визначається законом діючих мас, згідно з яким при постійній температурі швидкість реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин.

Для реакції: $aA + bB = cC + dD$ справедливим є таке кінетичне рівняння:

$$r = kC_A^a C_B^b \quad (1.1.2)$$

де А та В – речовини, що реагують; k – константа швидкості реакції. Константа швидкості реакції не залежить від концентрації речовин, але залежить від їх хімічної природи та температури реакції. Значення k чисельно дорівнює швидкості реакції при концентрації реагентів, що дорівнюють одиниці. Розмірність константи швидкості відрізняється для реакцій, які належать до різних типів, і в цілому визначається виглядом кінетичного рівняння, що описує певну конкретну реакцію. Залежно від кількості частинок, що беруть участь в елементарному акті, хімічним реакціям притаманна різна молекулярність. Розрізняють мономолекулярні, бімолекулярні та тримолекулярні реакції, що є основою для їх класифікації. Реакції більш високих порядків є вкрай маловірогідними. В кінетичних рівняннях показники ступеня, в який треба підводити концентрації реагентів, не завжди співпадають з їх молекулярністю. Тому, існує класифікація реакцій за більш формальною ознакою, ніж молекулярність – за порядком реакції. Порядок реакції n дорівнює сумі показників ступенів при концентраціях реагентів, що наведені у кінетичному рівнянні. Для реакції, що описується рівнянням (1.1.2), порядок реакції розраховують наступним чином: $n = a + b$. Швидкість реакції різного порядку описується диференціальними рівняннями:

$$\text{1-го порядку} \quad -\frac{dC}{dt} = kC \quad (1.1.3)$$

$$\text{2-го порядку} \quad -\frac{dC}{dt} = kC^2, \text{ при } C_{A0} = C_{B0} = C. \quad (1.1.4)$$

Після інтегрування рівнянь (1.1.3) або (1.1.4) отримуємо рівняння, які доцільно використовувати для розрахунку констант швидкості (k) реакцій 1-го та 2-го порядків:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{(C_0 - x)}, \quad (1.1.5)$$

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right), \quad (1.1.6)$$

де C_0 – початкова концентрація; C – концентрація речовини на момент часу t ; x – концентрація речовини, що прореагувала до моменту часу t . З рівняння (1.1.5) видно, що для розрахунку константи швидкості реакції 1-го порядку досить використати будь-яку фізико-хімічну характеристику реагуючої речовини, що є пропорційною до її концентрації, а саме: тиск, електропровідність, кут обертання площини поляризації оптично-активної речовини, оптичну щільність та т. інш. Для довільного порядку n кінетичне рівняння має вигляд:

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n. \quad (1.1.7)$$

Інтегрування цього рівняння дає вираз для константи швидкості:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \right). \quad (1.1.8)$$

Іншою важливою кінетичною характеристикою реакції є **період напівперетворення** $\tau_{1/2}$. Періодом напівперетворення називається час, протягом якого реагує половина від початкової кількості речовини. З рівнянь (1.1.5) та (1.1.6) випливає:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}, \quad (1.1.9)$$

тобто для реакцій 1-го порядку величина $\tau_{1/2}$ не залежить від вихідної концентрації. Для реакції 2-го порядку:

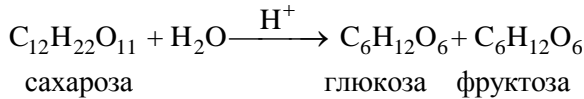
$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k \cdot C_0}. \quad (1.1.10)$$

Для реакції n -го порядку:

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1) \cdot C_0^{n-1}}. \quad (1.1.11)$$

Методика проведення експерименту

Інверсія тростинного цукру є реакцією гідролізу сахарози, яку каталізують кислоти, а продуктами реакції є моносахариди – глюкоза та фруктоза. Ця реакція широко використовується в промисловому виробництві. Рівняння реакції має наступний вигляд:



Реакція є практично незворотною, а за своїм механізмом, як видно з рівняння, є бімолекулярною. Отже, її швидкість може бути розрахована з кінетичного рівняння:

$$-\frac{dC}{d\tau} = k C_{\text{сахар.}} \cdot C_{H_2O}. \quad (1.1.12)$$

Однак, реакція перебігає у водному розчині, де концентрація води значно перевищує концентрацію сахарози. Тому витратою води (тими молекулами H_2O , що задіяні в реакції) можна знехтувати та вважати концентрацію води постійною. Тоді є справедливим рівняння:

$$-\frac{dC}{d\tau} = k' C_{\text{сахар.}}, \quad (1.1.13)$$

тобто реакція, хоча є бімолекулярною, фактично описується кінетичним рівнянням для реакції першого порядку. Константа швидкості реакції може бути розрахована з рівняння:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}. \quad (1.1.14)$$

Молекули моносахаридів, сахарози, глюкози та фруктози включно, містять асиметричний атом вуглецю. Це обумовлює оптичну активність цукрів та їх здатність обертати площину

поляризації поляризованого світла, що проходить крізь розчини. Ця властивість дозволяє реєструвати процес перебігу реакції гідролізу безпосередньо під час поляриметрії. Відомо, що кут обертання площини поляризації α є прямо пропорційним концентрації C та товщині шару розчину l :

$$\alpha = \pm[\alpha] \cdot C \cdot l, \quad (1.1.15)$$

де $[\alpha]$ – питоме обертання, тобто обертання при товщині шару $l = 1$ дм і концентрації речовини $C = 1$ г/мл. Знаки «+» та «-» вказують на праве та ліве обертання, відповідно.

Розчин сахарози обертає площину поляризації поляризованого світла вправо (питоме обертання $[\alpha]$ сахарози становить $+66,55^\circ \cdot \text{мл/дм} \cdot \text{г}$), а суміш продуктів гідролізу сахарози – вліво ($[\alpha]$ глюкози дорівнює $+52,56^\circ \cdot \text{мл/дм} \cdot \text{г}$, а $[\alpha]$ фруктози, відповідно, $-91,90^\circ \cdot \text{мл/дм} \cdot \text{г}$). При інверсії сахарози та накопиченні фруктози та глюкози, кут обертання площини поляризації світла для реакційної суміші зменшується до 0° , після чого величина кута стає негативною, надалі вона наближається до граничного значення α_∞ , що відповідає закінченню реакції інверсії.

Якщо кут обертання в початковий момент становить α_0 , а в момент часу τ від початку реакції дорівнює α_τ , то різниця $(\alpha_0 - \alpha_\infty)$ пропорційна початковій концентрації сахарози, а різниця $(\alpha_\tau - \alpha_\infty)$ пропорційна концентрації сахарози в момент часу τ . Отже, константа швидкості реакції визначається за формулою:

$$k = -\frac{1}{t} \ln \frac{(\alpha_0 - \alpha_\infty)}{(\alpha_\tau - \alpha_\infty)}. \quad (1.1.16)$$

Таким чином, константу можна розрахувати експериментально, визначивши значення α_τ і α_∞ та побудувавши графік з отриманих даних, з якого можна знайти величину α_0 .

Для визначення кута обертання площини поляризації світла використовують напівтіньовий поляриметр типу СУ-2, схема якого зображена на рис. 1.1.1.

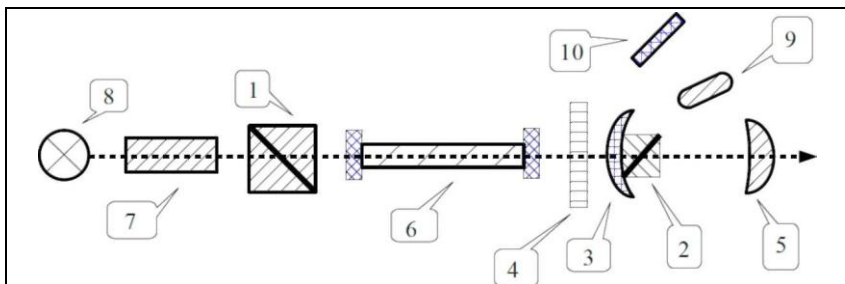


Рис. 1.1.1. Схема напівтіньового поляриметра:

- 1 – поляризатор; 2 – аналізатор; 3 – покажчик; 4 – лімба;
 5 – окуляр; 6 – поляриметрична трубка; 7 – світлофільтр;
 8 – джерело світла; 9 – лупа; 10 – дзеркальце.

Основними частинами поляриметра є поляризатор 1, проходячи через який, промінь стає плоскополяризованим, та аналізатор 2, що вимірює кут обертання площини поляризації. Поляризатор 1 складається з двох призм Нікола, причому, менша призма перекриває половину поля зору. Площини поляризації цих двох призм знаходяться під деяким кутом одна до одної, тому поле зору, що спостерігається в окулярі 5, розділене на 2 частини, які розрізняються за кольором та яскравістю освітлення. Поляризатор в приладі закріплений жорстко, він є нерухомим. Аналізатор (або призма Нікола) може обертатися навколо оптичної осі приладу.

У напівтіньовій поляриметрії положення площини поляризації світла, що проходить крізь рідину, визначається по настанню рівномірної слабкої освітленості в окулярі приладу для всього поля зору (установка на півтінь). Таке положення називається напівтіньовим і приймається за нульове положення приладу (положення б на рис. 1.1.2).

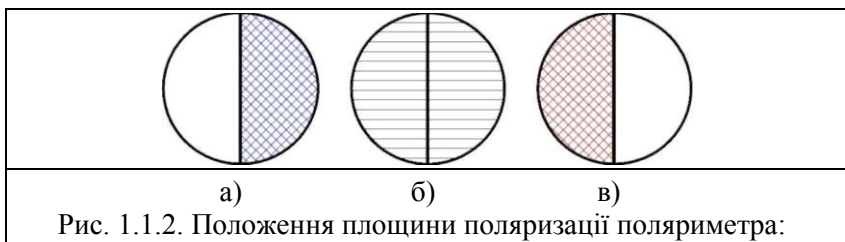


Рис. 1.1.2. Положення площини поляризації поляриметра:

У правильно знайденому напівтіньовому положенні подальший найменший поворот аналізатора, вправо або вліво, призводить до порушення рівномірності освітлення обох половинок поля зору (див. рис. 1.1.2а і 1.1.2в). Тому, якщо між поляризатором та аналізатором помістити поляриметричну трубку 6, заповнену розчином оптично-активної речовини, то відбудеться зміна площини поляризації світлових променів, що проходять крізь розчин. Для повернення до нульового (напівтіньового) положення поляриметра слід повернути аналізатор на кут, рівний куту обертання площини поляризації досліджуваної речовини.

Кут обертання зазвичай відраховують за розташованою на покажчику 3 нижньою частиною шкали (лімба), яка рухається при обертанні аналізатора відносно нерухомої верхньої частини шкали (ноніусу), як це зображено на рис. 1.1.3. Точність реєстрації кута становить $0,05^\circ$. Нуль ноніуса вказує число градусів із точністю до $\pm 1^\circ$. Десяткові частки градуса вираховують за поділкою ноніуса, яка збігається із однією з поділок шкали. На рис. 3 положення лімба відповідає значенню кута $+21^\circ$. Дев'ята від нуля поділка ноніуса точно збігається із однією з поділок шкали лімба, це означає, що показники приладу відповідають значенню кута $+20,9^\circ$. Якщо ж цифри за шкалою зростають зліва направо, то і за ноніусом потрібно шукати поділку праворуч від нуля та додавати знайдені десяті долі градуса до цілих значень. В розглянутому випадку кут обертання позитивний, однак, якщо положення шкали відносно нуля ноніуса таке, що цифри на шкалі зростають вліво від нуля, то у цьому випадку кут обертання буде негативним, зі знаком мінус. При визначенні чисельного значення такого кута за ноніусом знаходять число поділок вліво від нуля (що збігається зі шкалою ділення) та додають аналогічно знайдені десяті долі градуса до цілих.



Рис. 1.1.3. Відлік за шкалою поляриметра

Послідовність виконання роботи

1. Готують 20 мл водного 10–20 мас.% розчину сахарози. Зважену сахарозу переносять в мірну колбу, додають дистильовану воду, розчиняючи в ній сахарозу. Якщо розчин каламутний, його необхідно профільтрувати. До одержаного розчину додають 20 мл 3 н розчину соляної кислоти. Момент вливання кислоти відзначають за допомогою годинника, він є початком реакції.

2. Суміш ретельно перемішують круговими рухами колби та швидко заливають у попередньо промиту дистильованою водою поляриметричну трубку, а потім переливають назад в колбу, весь час помішуючи. Ця процедура необхідна для промивання поляриметричної трубки досліджуваним розчином. Після чого розчин заливають в трубку, стежачи, щоб у трубці не залишалося бульбашок повітря. Для цього її наповнюють до країв таким чином, що рідина утворює опуклий меніск. Потім, зверху, обережно підносять скельце та опускають його точно на торець трубки.

3. Трубку вставляють в поляриметр та проводять перший вимір. Наступні вимірювання проводять через 5, 10, 15, 20 та 25 хв. Всього треба зробити 10–20 вимірів. Кут обертання визначають, знаходячи напівтіньове положення поляриметра.

4. Результати спостережень заносять в таблицю 1.1.1.

Таблиця 1.1.1

Результати кінетичного експерименту

№ досліду	Момент відліку		Кут обертання, α_t , град.	$(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	k, c
	За годинник	Від початку реакції, хв.				

Обробка результатів

1. На основі одержаних даних кута обертання α_t та врахувавши, що α_∞ дорівнює $-12,8^\circ$ розраховують значення $(\alpha_t - \alpha_\infty)$ і $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$. Результати заносять в табл. 1.1.1.

2. Будують графік залежності $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = f(t)$. З графіка залежності $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ від t визначають значення кута обертання α_t , що відповідає моменту початку реакції (α_0). Величину $\ln(\alpha_0 - \alpha_\infty)$ знаходять екстраполяцією, до перетину графіка з віссю ординат (ОУ), що відповідає початковому моменту часу $t = 0$.

3. Обчислюють константу швидкості реакції для кожного моменту часу за рівнянням (1.1.16). Розраховують значення $k_{сер}$, як середнє арифметичне всіх значень k_i .

4. Знаходять константу швидкості реакції інверсії сахарози k з графіка $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = f(t)$, як тангенс кута нахилу прямої до осі абсцис взятий із протилежним знаком.

5. Порівнюють величини констант швидкості досліджуваної реакції, які одержано графічним та аналітичним методами.

Література

1. Лабораторний практикум з фізичної хімії для студентів хімічного факультету / упоряд. В. К. Яцимирський, Б. В. Єременко та ін. – К.: ВПЦ "Київський університет", 1999. – С. 71–74.

2. Практикум по физической химии / под ред. С. В. Горбачева. – М.: Высшая школа, 1974. – С. 322–338, 354–360.

Контрольні питання

1. Що таке порядок реакції, чим він відрізняється від молекулярності? Що таке період напівперетворення?
2. Що таке інверсія сахарози?
3. Чому неможливо визначити α_0 експериментально?
4. Як розраховується константа швидкості для реакції першого порядку?

2. КІНЕТИКА РЕАКЦІЙ У ГОМОГЕННИХ СИСТЕМАХ

Бімолекулярні реакції в газах. Застосування теорії зіткнень. Реакції у молекулярних пучках. Реакції за участю складних молекул, стеричний фактор. Застосування теорії активного комплексу для бімолекулярних реакцій в газах.

Мономолекулярні реакції в газах. Застосування теорії активного комплексу до мономолекулярних реакцій. Теорія Ліндемана.

Тримолекулярні реакції з позицій теорії зіткнень та активного комплексу.

Ланцюгові процеси. Нерозгалужені ланцюгові реакції, довжина ланцюга. Механізм та кінетика нерозгалужених ланцюгових реакцій. Розгалужені ланцюгові реакції, теорія Семенова – Хіншельвуда. Період індукції, граничні явища в розгалужених ланцюгових процесах.

Реакції у розчинах неелектролітів. Вплив розчинника, комірковий ефект. Ланцюгові реакції полімеризації у неводних розчинах.

Реакції у розчинах електролітів. Сольові ефекти. Вплив полярного розчинника на швидкість реакції.

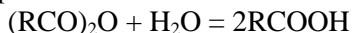
Лабораторна робота № 2.1

Вивчення константи швидкості реакції гідратації ангідриду карбонової кислоти

Мета роботи. визначити середню константу швидкості реакції гідратації ангідриду карбонової кислоти методом вимірювання електропровідності.

Методика роботи

В роботі вивчається кінетика реакції гідратації ангідриду карбонової кислоти:



Кількість утвореної кислоти в розчині оцінюють за електропровідністю розчину. Електропровідність для розведеного розчину кислоти вважають пропорційною концентрації.

Опір розчину вимірюють компенсаційним методом за допомогою містка Кольрауша. Електропровідність розчину є обернено пропорційною до виміряного опору R :

$$\kappa = \text{const}_1/R, \quad (2.1.1)$$

де const_1 – деяка стала посудини, що під час проведення вимірювань залишається незмінною.

Для реакції першого порядку за ангідридом

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}. \quad (2.1.2)$$

Повна зміна електропровідності розчину за час проведення реакції $(\kappa_\infty - \kappa_0)$ пропорційна загальній кількості кислоти, що утворюється і, відповідно, початковій кількості ангідриду, тобто C_0 . Концентрація ангідриду в певний момент часу

$$C = C_0 - x, \quad (2.1.3)$$

де x – кількість ангідриду, що прореагувала. Остання відповідає поточній концентрації утвореної кислоти та пропорційна поточній зміні електропровідності $(\kappa_t - \kappa_0)$. Тоді:

$$C = \text{const}_2 \cdot (\kappa_\infty - \kappa_0) - \text{const}_2 \cdot (\kappa_t - \kappa_0) = \text{const}_2 \cdot (\kappa_\infty - \kappa_t). \quad (2.1.4)$$

Підстановка в кінетичне рівняння дає

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\kappa_\infty - \kappa_0}{\kappa_\infty - \kappa_t} = \frac{1}{t} \ln \frac{\frac{1}{R_\infty} - \frac{1}{R_0}}{\frac{1}{R_\infty} - \frac{1}{R_t}}. \quad (2.1.5)$$

(константи пропорційності const_1 та const_2 скорочуються).

Таким чином, отримані експериментальні дані мають вкладатися на пряму в координатах $\ln(\frac{1}{R_\infty} - \frac{1}{R_t})$ від t , нахил прямої дорівнюватиме константі швидкості k . При цьому опір на початку реакції R_0 неможливо виміряти експериментально, він визначатиметься за відрізком, що відтинається прямою, який дорівнює $\ln(\frac{1}{R_\infty} - \frac{1}{R_0})$. За опір в кінці реакції R_∞ приймають значення опору, яке встановилося в кінці дослідів та надалі залишається практично незмінним в часі.

Послідовність виконання роботи

1. Розрахувати необхідну кількість ангідриду для приготування 50 мл розчину у концентрації, вказаній викладачем (0,01–0,05 моль/л).

Ангідрид: _____ Молярна маса, г/моль: _____
 Густина, г/см³: _____ (не вказується для твердих ангідридів).

Необхідна кількість, мл: _____ та маса, г: _____

2. Після приготування розчину у мірній колбі (момент початку змішування є моментом початку реакції, в цей момент запускається відлік часу) розчин наливають у посудину для вимірювання електропровідності. Електроди повинні бути повністю занурені у досліджуваний розчин.

3. Через певні проміжки часу вимірюють опір розчину та фіксують його значення. Експеримент закінчується, коли значення практично перестане змінюватися. Останнє значення обирають як R_{∞} .

Результати заносять до таблиці 2.1.1:

Таблиця 2.1.1

Результати кінетичного експерименту з вимірювань електропровідності

№	t , хв	R_t , Ом	$1/R_t$, Ом ⁻¹	$1/R_{\infty} - 1/R_t$, Ом ⁻¹	$\ln(1/R_{\infty} - 1/R_t)$

Значення, обране як R_{∞} : _____ Ом. $1/R_{\infty}$: _____ Ом⁻¹

4. Будують графік у координатах $\ln(\frac{1}{R_{\infty}} - \frac{1}{R_t})$ від t , обробляють його за методом найменших квадратів, знаходять значення k . Шляхом статистичної обробки даних оцінюють довірчий інтервал для значення k .

Результат роботи записують у вигляді: $k = \text{_____} \pm \text{_____} \text{ хв}^{-1}$.

Література

1. Лабораторний практикум з фізичної хімії для студентів хімічного факультету/ упоряд. В. К. Яцимирський, Б. В. Єременко та ін. – К.: ВПЦ "Київський університет", 1999. – С. 74–76.

2. Практикум по физической химии. / под ред. С. В. Горбачева. – М.: Высшая школа, 1974. – С. 268–280, 322–354.

Контрольні питання

1. Чому в кінетичне рівняння не входить концентрація води, хоча вона також є реагентом у цій реакції?

2. Ступінь дисоціації кислоти залежить від її концентрації, тому прямої пропорційності між концентрацією кислоти в розчині та концентрацією утворених іонів (а отже і електропровідністю розчину) не має спостерігатися. Чому цим нехтують в рамках даної роботи та вважають пряму пропорційність наявною?

3. Чому в роботі не можна використовувати більш концентровані розчини ангідриду?

Лабораторна робота № 2.2

Вивчення кінетики реакції йодування ацетону

Мета роботи. Визначити середню константу швидкості реакції йодування ацетону.

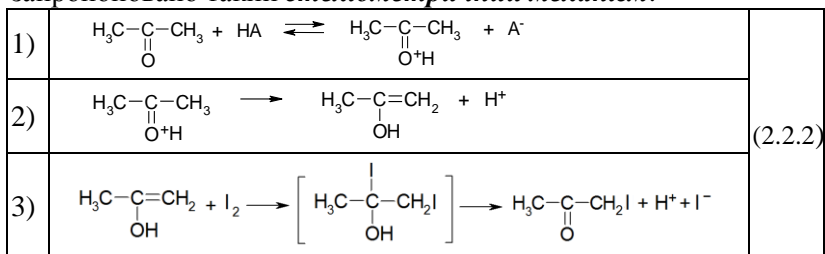
Теоретичні відомості

Йодування ацетону у водному розчині перебігає за простим стехіометричним рівнянням:



Однак, даний процес відноситься до *складних реакцій* і його стехіометричне рівняння не може бути використано для запису кінетичного рівняння, як це прийнято при описанні *елементарних процесів*. Численні дослідження кінетики цієї реакції за різних умов вказують на незалежність швидкості її перебігу від концентрації йоду. Більше того, визначені *константи швидкості* галогенування значної кількості карбонільних сполук хлором, бромом та йодом є практично однаковими, що дозволяє зробити висновок про незалежність швидкості галогенування від реакційної здатності галогену. Виявляється, що подібні значення константи швидкості мають і інші процеси за участю карбонільних сполук такі як рацемізація, дейтерообмін, окиснення та деякі інші. Наведені факти вказують на складний механізм перебігу даних процесів, а їх близькі за значенням константи швидкості було пояснено однаковою *лімітуючою стадією* – утворенням *енольної форми*

карбонільної сполуки. Енольна форма є активною проміжною сполукою, яка бере участь у всіх вище згаданих процесах перетворення карбонільних сполук. На основі одержаних експериментальних даних, для йодування ацетону (2.2.1) було запропоновано такий **стехіометричний механізм**:



Перша стадія – протонування ацетону перебігає за участі сполук (НА), які мають кислотні властивості. Ця стадія є рівноважною і при сталій температурі концентрація протонованої форми ацетону суттєво залежить від рН середовища. Чим більшою буде концентрація протонованої форми, тим легше буде перебігати друга (лімітуюча) стадія – енолізація ацетону. Енольна форма ацетону є менш вигідною енергетично (на 55–70 кДж/моль), ніж кетонна форма, тому її утворення ускладнене. Наприклад, за нейтрального рН концентрація енольної форми в ацетоні не перевищує 2–3 ppm. Необхідно зазначити, що за відсутності йоду, друга стадія є оборотною, причому рівновага і першої і другої стадій зміщена вліво, в бік утворення кетонної форми ацетону. Третя стадія – приєднання йоду є швидкою і необоротною.

Згідно запропонованої кінетичної схеми (2.2.2), із застосуванням квазістаціонарного наближення для протонованої форми ацетону і його енольної форми, швидкість йодування ацетону (r) у водному розчині можна описати за допомогою **диференціального рівняння**:

$$r = kC_{\text{A}}C_{\text{HA}}, \quad (2.2.3)$$

де k – константа швидкості йодування ацетону, C_{A} – концентрація ацетону, C_{HA} – загальна концентрація сполук, які можуть брати участь в протонуванні ацетону (перша стадія схеми (2.2.2)). Практично, C_{HA} складається лише з внеску

сильних кислот, які були присутні в реакційній суміші на початку реакції, та HI, яка є продуктом йодування ацетону (2.2.1). Слід пам'ятати, що в загальному випадку k – є ефективною константою, яка наближено дорівнює константі швидкості другої стадії схеми (2.2.2).

Реакція йодування ацетону формально належить до реакцій загального кислотно-основного каталізу і прискорюється під дією сполук, що мають як кислотні, так і основні властивості. Рівняння (2.2.3) цілком узгоджується з результатами експериментальних досліджень та наведеним механізмом (2.2.2). Зокрема, з погляду хімічної кінетики, незалежність швидкості складного процесу від концентрації одного з реагентів (йоду), вказує на те, що він не бере участі в лімітуючій стадії. Як впливає з наведеної кінетичної схеми (2.2.2) та рівняння (2.2.3), йодування ацетону є прикладом автокаталітичного процесу, оскільки утворення продукту реакції (йодацетону) супроводжується утворенням сполуки HI, яка прискорює подальше йодування ацетону. По мірі перебігу йодування, швидкість реакції пройде через максимум за рахунок збільшення концентрації кислоти та зменшення концентрації ацетону (рис. 2.2.1).

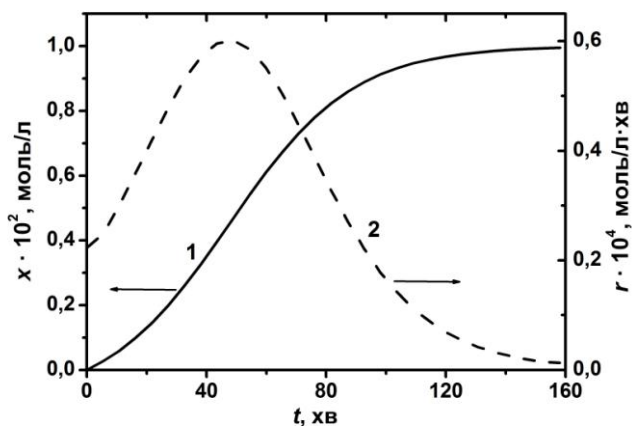


Рис.2.2.1. Типові залежності концентрації йодацетону (1) та

швидкості йодування ацетону (2) від часу.

Для одержання *інтегральної форми* рівняння (2.2.3), позначимо поточну концентрацію продукту реакції як x і запишемо загальне рівняння швидкості (2.1.3) у вигляді:

$$r = \frac{dx}{dt} = k(C_0 - x)(C_{\text{H}^+} + x), \quad (2.2.4)$$

де C_0 та C_{H^+} – вихідні концентрації ацетону та протонів (сильної кислоти), відповідно.

Розв'язок диференціального кінетичного рівняння (2.2.4) дозволяє одержати інтегральне кінетичне рівняння:

$$\ln \frac{C_0(C_{\text{H}^+} + x)}{C_{\text{H}^+}(C_0 - x)} = (C_0 + C_{\text{H}^+})kt, \quad (2.2.5)$$

на основі якого можна визначити константу швидкості реакції йодування ацетону.

Послідовність виконання роботи

1. Підготовка до досліджень. Приготувати чисті і сухі піпетки на 10 та 25 мл, мірну колбу об'ємом 250 мл, 0,1 н розчин йоду в 4% розчині KI, розчин HCl (концентрація задається викладачем), 0,1 н розчин ацетону, 0,1 н розчин NaHCO₃, 0,01 н розчин Na₂S₂O₃, розчин крохмалю, дистильовану воду. Якщо реакція буде перебігати за кімнатної температури (без додаткового термостатування), треба переконатися, що всі компоненти мають однакову температуру. При необхідності проводити реакцію за інших температур, всі компоненти треба помістити в термостат за 15–20 хв. до приготування реакційної суміші.

2. Приготування реакційної суміші. В мірну колбу об'ємом 250 мл налити 25 мл 0,1 н розчину йоду в 4% розчині KI, 1 н розчин HCl (об'єм задається викладачем) і приблизно 165–170 мл води (в мірній колбі має залишитися 30–35 мл до мірної позначки). Долити в мірну колбу 25 мл 0,1 н розчину ацетону або 2 г ацетону (наважку брати на аналітичних терезах в закритому бюксі). Після вливання ацетону реакційний об'єм довести до 250 мл та ретельно перемішати. За початок реакції прийняти момент вливання ацетону в реакційну суміш.

3. Одержання кінетичних даних. Після приготування реакційної суміші відразу відібрати аліквоту (10 мл), відмічаючи цей момент за годинником як час t_1 . Аліквоту перенести в колбу (стакан) для титрування, в якій міститься 25 мл 0,1 н розчину NaHCO_3 і титрувати 0,01 н розчин $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ у присутності крохмалю. Значення об'єму 0,01 н розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, що пішов на титрування (V_{t_1}) заносять у таблицю.

За ходом реакції необхідно слідкувати за результатами аналізу проб, які треба відбирати через певні інтервали часу. Наприклад, другу пробу можна відібрати через 5–10 хв. після першої. За результатами перших двох титрувань встановити, через який інтервал часу належить відбирати наступні проби. Цей інтервал визначається так, щоб витрата розчину тіосульфату натрію на кожен наступну пробу зменшувалась на 1–3 мл. Залежно від того, як проходить реакція, час між послідовним відбиранням проб необхідно поступово збільшувати (наприклад, перші три титрування проводять через 5–10 хв, потім два – через 15 хв, ще два – через 20 хв і одне титрування – через 25 хв). Для одержання надійних результатів необхідно відібрати не менше семи–дев'яти проб.

4. Поточні розрахунки. Концентрацію продукту реакції (x) в момент часу t визначають за формулою:

$$x = \frac{V_0 - V_t}{V} \cdot \frac{N(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{2}, \quad (2.1.7)$$

де V_0 і V_t – об'єми (мл) розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, витрачені на титрування проби V (мл) в момент часу $t=0$ і t , відповідно. $N(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – нормальність розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (моль-екв/л). Величину V_0 можна визначити двома способами. Перший спосіб полягає у титруванні 10 мл розчину, який складається з 25 мл 0,1 н розчину йоду в 4% розчині KI , певного об'єму 1 н розчину HCl та води до 250 мл. Другий спосіб визначення V_0 полягає у побудові графіку $V_t = f(t)$ та екстраполяції цього графіку на $t=0$.

5. Визначення константи швидкості. Константу швидкості йодування ацетону визначають двома методами. Перший (розрахунковий) метод полягає в обчисленні константи швидкості для кожної експериментальної точки за рівнянням

(2.2.5). Одержані значення заносять до таблиці і визначають середнє значення константи швидкості. За другим (графічним) методом будують залежність в координатах рівняння (2.2.5). За МНК проводять лінійну апроксимацію даних та визначають константу швидкості з тангенсу кута нахилу.

6. Якщо проводили декілька дослідів, необхідно визначити k за різних температур, а потім визначити енергію активації з графіку в координатах $\ln k - 1/T$ за МНК.

7. Провести порівняння одержаних констант швидкості з довідниковими та обчислити похибку експерименту.

Отримані дані записати в таблицю 2.2.1.

Таблиця 2.2.1

Результати дослідження кінетики йодування ацетону

Вихідні умови: Температура досліду, °C =					
Об'єм 1 н розчину HCl, мл =					
C_0 та C_{H^+} , моль/л =					
V_0 , мл =					
№	Час вимірювання (за годинником)	Час від початку реакції, хв	Об'єм 0,01 н розчину $Na_2S_2O_3$, мл	Концентрація продукту, моль/л	Константа швидкості, л/моль·хв
1.					
2.					

Література

1. Лабораторний практикум з фізичної хімії для студентів хімічного факультету / упоряд. В. К. Яцимирський, Б. В. Єременко та ін. – К.: ВПЦ "Київський університет", 1999. – С. 76–79.

2. Практикум по физической химии / под ред. И. В. Кудряшова. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1986. – С. 319–345.

3. Практические работы по физической химии / под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. – М.: Химия, 1967. – С. 217–225.

4. Яцимирський В.К. Фізична хімія / В. К. Яцимирський – К.; Ірпінь: ВТФ «Перун», 2007. – С. 356–357.

Контрольні питання

1. Що таке стехіометричний механізм реакції?
2. Чому швидкість йодування ацетону не залежить від концентрації йоду?
3. Як за допомогою метода «квазістаціонарних концентрацій» одержати рівняння швидкості йодування ацетону?
4. Що таке «квазірівноважне наближення»? Як воно використовується при виведенні загального рівняння швидкості?
5. Що таке лімітуюча стадія? Як пов'язані між собою швидкість (константа швидкості) лімітуючої стадії та швидкість (константа швидкості) складного процесу?
6. Чим кінетика автокаталітичної реакції відрізняється від кінетики інших складних реакцій?

3. ГОМОГЕННИЙ ТА ГЕТЕРОГЕННИЙ КАТАЛІЗ

Визначення каталізу. Загальні принципи каталізу. Різниця між каталізмом та ініціюванням хімічних реакцій. Роль каталізу в промисловості та живій природі. Класифікація каталізаторів та каталітичних реакцій: гомогенний, гетерогенний та ферентативний каталіз.

Гомогенний каталіз. Каталіз у газовій фазі. Теорія проміжних сполук у каталізі. Каталіз у розчинах. Кислотно-основний каталіз, загальний та специфічний. Рівняння Бренстеда. Механізми кислотно-основного каталізу, пуш-пульний механізм.

Каталіз окисно-відновних реакцій у розчинах. Каталіз комплексними сполуками перехідних металів. Коливальні каталітичні реакції. Визначення швидкості гетерогенно-каталітичної реакції та питома активність каталізатора, правило Борескова. Активність та селективність гетерогенних каталізаторів. Дифузійна та кінетична області проходження гетерогенно-каталітичних процесів. Кінетика гетерогенно-каталітичних реакцій на однорідних поверхнях, стадії каталітичних процесів. Кінетика реакцій на неоднорідних поверхнях. Механізми деяких гетерогенно-каталітичних процесів. Нестационарні явища у гетерогенному каталізі.

Гетерогенні каталізатори. Кислотно-основні каталізатори. Каталізатори окисно-відновних реакцій. Активні центри гетерогенних каталізаторів. Каталітичні властивості металів. Нанесені металічні каталізатори, роль носія. Розведені шари, теорія ансамблів Кобозева. Роль структурного фактора в каталізі на металах, структурно-чутливі та структурно-нечутливі реакції. Каталіз на металічних монокристалах. Промотори та їх роль в гетерогенному каталізі. Отруєння каталізаторів. Проблеми каталізу в реакціях за участю складних молекул. Теорія мультиплетів Баландіна.

Лабораторна робота № 3.1

Вивчення кінетики омилення естерів у присутності іонів гідроксилу.

Мета роботи. Визначити константу швидкості реакції омилення естеру в присутності OH^- іонів.

Методика роботи

Реакцію омилення естерів проводять у водному розчині у надлишку лугу, наприклад:



Ця реакція перебігає за другим порядком, тож константу швидкості для неї можна розрахувати за наступним рівнянням:

$$k = \frac{V}{(a-b)\tau} \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a}, \quad (3.1.2)$$

де a і b – початкові кількості реагентів, x – кількість естеру, що прореагувала до моменту часу τ .

Кількості реагентів через певні інтервали часу визначають шляхом титрування однакових об'ємів (по 5 мл суміші) розчином кислоти концентрації C_K .

Позначимо через V_0 , V_τ і V_∞ об'єми кислоти (в мл), що йдуть на нейтралізацію лугу у пробі в початковий момент часу, в момент часу τ та в кінці реакції, відповідно. Тоді початкову кількість лугу у пробі можна розрахувати за формулою:

$$a = V_0 C_K \cdot 10^{-3} \quad (3.1.3)$$

Так як естер з лугом при омиленні реагують у співвідношенні 1:1, то початкову кількість молів естеру в пробі визначають за різницею між початковою і кінцевою кількістю лугу:

$$b = (V_0 - V_\infty) C_K \cdot 10^{-3}. \quad (3.1.4)$$

Відповідно,

$$a - b = V_\infty C_K \cdot 10^{-3}. \quad (3.1.5)$$

Число молей лугу у пробі у момент часу τ дорівнює

$$a - x = V_\tau C_K \cdot 10^{-3}. \quad (3.1.6)$$

Тоді

$$x = (V_0 - V_\tau) C_K \cdot 10^{-3}. \quad (3.1.7)$$

Число молей естеру в пробі в момент часу τ дорівнює

$$b - x = (V_\tau - V_\infty)C_K \cdot 10^{-3}. \quad (3.1.8)$$

Таким чином, підставляючи отримані співвідношення в рівняння для константи швидкості, отримаємо:

$$k = \frac{5}{V_\infty C_K \tau} \ln \frac{(V_0 - V_\infty)V_\tau}{(V_\tau - V_\infty)V_0}. \quad (3.1.9)$$

Це рівняння можна переписати в лінеаризованій формі:

$$\ln \frac{V_\tau}{V_\tau - V_\infty} = \ln \frac{V_0}{V_0 - V_\infty} + \frac{kV_\infty C_K \tau}{5}. \quad (3.1.10)$$

Таким чином, константу швидкості реакції омилення естеру в присутності іонів OH^- можна знайти за тангенсом кута нахилу

лінійної залежності в координатах $\ln \frac{V_\tau}{V_\tau - V_\infty} - \tau$. З

лінеаризованої форми кінетичного рівняння можна також знайти і початковий об'єм V_0 кислоти, необхідний для

нейтралізації лугу в початковий момент часу, адже початок реакції встановити важко. Відрізок, що відсікає на осі ординат

отримана пряма буде дорівнювати $\ln \frac{V_0}{V_0 - V_\infty}$, звідки знаходять

V_0 .

Послідовність виконання роботи

1. Змішують 5 мл естеру та 50 мл 0,0025 н NaOH. Суміш доводять до об'єму 100 мл. Момент змішування розчинів є моментом початку реакції.

2. Через кожні 3–5 хв відбирають перші три проби по 5 мл та титрують HCl в присутності фенолфталеїну до появи рожевого забарвлення.

3. Наступні проби відбирають через 10–15 хв. За реакцією спостерігають 1,5 – 2 години, послідовно відбираючи для аналізу проби.

4. Результати вимірювань і розрахунків заносять у таблицю 3.1.1.

Таблиця 3.1.1

Результати дослідження кінетики омилення ацетону

Час (τ), хв	V_τ , моль/л	$(V_\tau - V_\infty)$, моль/л	$\ln \frac{V_\tau}{V_\tau - V_\infty}$	k , л·моль ⁻¹ ·хв ⁻¹

5. Будують лінійну залежність в координатах $\ln \frac{V_\tau}{V_\tau - V_\infty} - \tau$ і

знаходять константу швидкості реакції омилення за тангенсом кута нахилу прямої.

Література

1. Лабораторний практикум з фізичної хімії для студентів хімічного факультету / упоряд. В. К. Яцимирський, Б. В. Єременко та ін. – К.: ВПЦ "Київський університет", 1999. – С. 88–89.

2. Практические работы по физической химии / под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. – М.: Химия, 1967. – С. 217–242.

4. Яцимирський В. К. Фізична хімія / В. К. Яцимирський. – К.; Ірпінь: ВТФ «Перун», 2007. – С. 347–348.

Контрольні питання

1. Виведіть кінетичне рівняння реакції 2-го порядку з різними початковими концентраціями вихідних реагентів.

2. Як початкові і поточні кількості реагентів виражаються через об'єми кислоти, що пішла на титрування проб в різні моменти часу?

3. Лінеаризована форма кінетичного рівняння 2-го порядку з різними початковими концентраціями вихідних реагентів. Визначення константи швидкості реакції омилення естеру з використанням лінеаризованої форми кінетичного рівняння.

4. Чому початковий об'єм кислоти V_0 , необхідний на титрування проби на початку реакції, практично важко визначити? Як його можна знайти?

Лабораторна робота № 3.2

Встановлення кінетичних параметрів реакції мутаротації глюкози

Мета роботи. Визначити константу швидкості реакції мутаротації глюкози та встановити її залежність від рН розчину.

Теоретичні відомості

Кристалічні форми α - та β -глюкози є достатньо стійкими, проте у розчині кожна з них перетворюється на рівноважну суміш обох форм. Спостерігати за цим процесом можна, слідкуючи за зміною кута оптичного обертання: для α -мономера питоме обертання $[\alpha]$ (тобто обертання при товщині шару розчину $l = 1$ дм і концентрації речовини $C = 1$ г/мл) дорівнює $+112^\circ$, для β -мономера воно становить $+18,7^\circ$. Таким чином, при переході α -форми глюкози в β -форму буде спостерігатися зменшення кута оптичного обертання, в протилежному випадку кут обертання буде зростати. Зміна питомого обертання буде відбуватися до рівноважного значення $+52,5^\circ$ (при цьому у водному розчині в рівновазі присутні 38% α -глюкози та 62% β -глюкози). Це явище відоме під назвою **мутаротації**.

Мутаротація (від лат. *Muto* «змінюю» та лат. *Rotatio* «обертання») – самочинна зміна величини кута обертання площини поляризації світла, притаманна свіжоприготовленим розчинам деяких оптично активних сполук. Процес мутаротації каталізується як кислотами, так і основами. Найвідоміший приклад – мутаротація свіжоприготовленого розчину однієї з форм глюкози, яка пояснюється встановленням такої рівноваги:



Мутаротація глюкози – **оборотна** реакція першого порядку. Схематично її можна зобразити $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$. Тож, швидкість реакції буде визначатися за рівнянням:

$$\frac{dx}{dt} = -k_1(a - x) + k_2(b + x), \quad (3.2.1)$$

де k_1 та k_2 – константи швидкості прямої і зворотної реакції відповідно, a та b – початкові концентрації вихідних речовин і продуктів, x показує наскільки змінюється концентрація вихідної речовини і продукту реакції з часом. Інтегруючи диференціальне рівняння за умови, що відоме рівноважне значення \bar{x} , тобто наскільки змінилися концентрації a та b при досягненні рівноважного стану, можна отримати вираз для знаходження суми констант прямої і зворотної реакцій:

$$k + k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\bar{x}}{\bar{x} - x} \quad (3.2.2)$$

Коли за реакцією слідкують за допомогою поляриметра, рівняння перетворюється на наступне:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_\tau - \alpha_\infty}, \quad (3.2.3)$$

де α_0 та α_∞ – кути оптичного обертання площини поляризації на початку реакції та при повному її завершенні; α_τ – поточне значення кута оптичного обертання площини поляризації у момент часу τ .

Рівняння для знаходження суми констант прямої і зворотної реакцій можна переписати, надавши йому лінеаризованої форми:

$$\ln(\alpha_\tau - \alpha_\infty) = \ln(\alpha_0 - \alpha_\infty) - k_\Sigma \tau, \quad (3.2.4)$$

де $k_\Sigma = k_1 + k_2$. Таким чином, якщо знати, як змінюється з часом кут обертання площини поляризації світла α_τ і кут обертання площини поляризації світла в стані рівноваги α_∞ , то, побудувавши лінійну залежність в координатах $\ln(\alpha_\tau - \alpha_\infty)$ – τ , можна знайти значення k_Σ за тангенсом кута нахилу прямої до осі абсцис:

$$k_\Sigma = k_1 + k_2 = -tg\alpha. \quad (3.2.5)$$

Послідовність виконання роботи

Реакцію досліджують за допомогою поляриметра. Сумарну константу швидкості знаходять за відсутності каталізатора та у його присутності.

1. Зважити дві наважки кристалічної глюкози, кожна по 5 г.

2. Одну з наважок переносять у мірну колбу на 50 мл, яку швидко заповнюють водою. Колбу декілька разів струшують до повного розчинення глюкози. Розчин відфільтровують та виливають у поляриметричну трубку. З цього моменту починають заносити значення часу (τ) та відповідних кутів оптичного обертання площини поляризації (α_τ) до таблиці 3.2.1.

Таблиця 3.2.1

Кінетичні дані для реакції мутаротації глюкози за відсутності каталізатора

τ , хв (сек)	α_τ	$\alpha_\tau - \alpha_\infty$	$k_\Sigma = k_1 + k_2$

3. Дослід повторюють у присутності HCl, концентрацію розчину якої вказує викладач. Значення часу (τ) та відповідних кутів оптичного обертання площини поляризації (α_τ) занести до таблиці 3.2.2.

Таблиця 3.2.2

Кінетичні дані для реакції мутаротації глюкози у присутності каталізатора

$C_{H^+} =$ моль/л			
τ , хв (сек)	α_τ	$\alpha_\tau - \alpha_\infty$	$k_\Sigma = k_1 + k_2$

4. Для обох дослідів знаходять сумарні значення констант швидкості (k_Σ) з тангенсів кутів нахилу залежностей $\ln(\alpha_\tau - \alpha_\infty) = f(\tau)$.

Література

1. Лабораторний практикум з фізичної хімії для студентів хімічного факультету / упоряд. В. К. Яцимирський,

Б. В. Єременко та ін. – К.: ВПЦ "Київський університет", 1999. – С. 79–82.

2. Практикум по физической химии / под редакцией И. В. Кудряшова. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1986. Стр. 319–345.

3. Практикум по физической химии. / под ред. С. В. Горбачева. – М.: Высшая школа, 1974. – С. 195–210.

4. Яцимирський В.К. Фізична хімія / В. К. Яцимирський. – К.; Ірпінь: ВТФ «Перун», 2007. – С. 351–353.

Контрольні питання

1. Що називається мутаротацією глюкози? До яких реакцій належить мутаротація глюкози?

2. Як можна знайти сумарну константу швидкості для реакції мутаротації глюкози? Яку розмірність матиме k_{Σ} ? Чи можна знайти окремо константи швидкості прямої і зворотної реакції?

3. Як знайти суму констант прямої і зворотної реакцій, використовуючи лінеаризовану форму кінетичного рівняння?

4. Що таке \bar{x} ? Як визначити цю величину?

5. Як можна знайти точне значення α_0 , адже від початку реакції до першого вимірювання кута оптичного обертання в поляриметрі проходить певний час?

4. ФІЗИЧНА ХІМІЯ МІЖФАЗНИХ ЯВИЩ

Поверхневі явища у конденсованих фазах. Поверхнева енергія та методи її визначення. Капілярність. Поверхнева енергія монокристалів.

Поверхневі явища на межі тверде тіло – газ. Фізична та хімічна адсорбція.

Мономолекулярна адсорбція газів на однорідній поверхні, рівняння Ленгмюра. Константа адсорбції, ентальпія та ентропія адсорбції. Полімолекулярна адсорбція на однорідній поверхні, теорія БЕТ (Брунауера – Еммета – Теллера).

Термодинаміка адсорбції на неоднорідній поверхні, причини неоднорідності поверхні. Диференціальна теплота адсорбції.

Кінетика адсорбції та десорбції газів на однорідних поверхнях. Енергія активації процесів адсорбції–десорбції. Співвідношення лінійності в адсорбції. Кінетика адсорбції на неоднорідних поверхнях.

Лабораторна робота № 4.1

Визначення питомої поверхні твердого тіла за адсорбцією з розчину

Мета роботи. Вивчити адсорбцію оцтової кислоти з водних розчинів на активованому вугіллі та обчислити питому поверхню адсорбенту.

Теоретичні відомості

Адсорбцією називається збільшення вмісту речовини на межі поділу фаз порівняно з її вмістом в об'ємі фази. Адсорбція спостерігається на межі поділу тверде тіло – газ, тверде тіло – рідина, рідина – газ. Найбільш важливими з практичної точки зору є процеси адсорбції на межі поділу тверде тіло – газ і тверде тіло – рідина (розчин), які широко використовуються при очищенні газів та рідин. Причиною адсорбції є ненасиченість поверхневого потенціалу на межі поділу фаз. При адсорбції величина поверхневого потенціалу зменшується, що приводить до зменшення енергії системи в цілому.

Речовина, на поверхні якої відбувається адсорбція частинок, називається *адсорбентом*. Речовина, яка адсорбується,

називається **адсорбатом**. Залежно від природи взаємодії адсорбенту і адсорбату розрізняють **фізичну** і **хімічну** адсорбцію. Фізична адсорбція обумовлена слабкими силами міжмолекулярної взаємодії. Фізична адсорбція оборотна і визначається невеликим тепловим ефектом (до 20 кДж/моль). При хімічній адсорбції (**хемосорбції**) між адсорбатом і адсорбентом утворюються хімічні зв'язки. Хімічна адсорбція практично необоротна, її тепловий ефект (до 100 кДж/моль) є типовим для теплових ефектів хімічних реакцій. Незалежно від природи речовин і типу взаємодії між ними, при адсорбції ентропія системи зменшується, тому адсорбція є екзотермічним процесом. Таким чином, при зменшенні температури буде зростати адсорбція, а при збільшенні температури буде переважати зворотній процес – **десорбція**.

Кількісною характеристикою адсорбції є **питома адсорбція** (**a**), яка визначається як кількість адсорбату, що адсорбується одиницею площі поверхні (або маси) адсорбенту. Найчастіше адсорбцію вимірюють у моль/г (або моль/м²). Інколи використовують інші одиниці: г/г або см³/г. Величина питомої адсорбції залежить від природи адсорбенту і адсорбату (їх спорідненості), температури і концентрації адсорбату. Процес адсорбції, як правило, описується рівновагою, яка зміщується при зміні концентрації адсорбату:



де A – частинка адсорбату, [] – вільне місце на поверхні адсорбенту (адсорбційний центр), [A] – адсорбована частинка.

Залежність питомої адсорбції від рівноважної концентрації адсорбату при сталій температурі називається **ізотермою адсорбції**. Ізотерми адсорбції можуть дуже сильно відрізнятися одна від одної, що пов'язано із різними механізмами адсорбції (моно-, або багаточарова адсорбція, адсорбція в мікро- або мезопорах, капілярна конденсація тощо), а також із різною спорідненістю між адсорбентом та адсорбатом. Типовий вигляд ізотерми адсорбції оцтової кислоти на активованому вугіллі наведено на рис. 4.1.1.

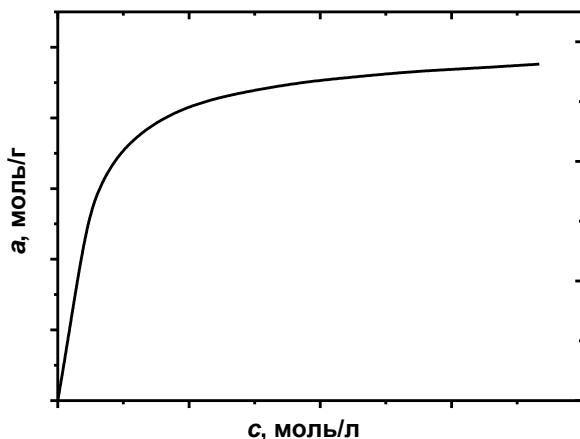


Рис. 4.1.1. Типова ізотерма адсорбції оцтової кислоти на активованому вугіллі.

Існує декілька теорій, що описують процес адсорбції і можуть бути використані для аналізу експериментальних ізотерм. Якщо поверхня адсорбенту є енергетично однорідною, адсорбція обмежена лише моношаром і взаємодією частинок адсорбату між собою можна знехтувати, то такі адсорбційні ізотерми добре описуються **рівнянням Ленгмюра**:

$$a = a_m \frac{KC}{1 + KC}, \quad (4.1.2)$$

де a_m – максимальна адсорбція (**ємність моношару**), K – константа адсорбційної рівноваги (рівн. 4.1.1), C – рівноважна концентрація адсорбату.

Рівняння Ленгмюра можна лінеаризувати:

$$\frac{C}{a} = \frac{1}{a_m K} + \frac{1}{a_m} C. \quad (4.1.3)$$

Із залежності $c/a = f(C)$ визначають параметри a_m і K .

За ємністю моношару можна визначити **питому поверхню** ($S_{\text{пит.}}$) адсорбенту:

$$S_{\text{пит.}} = a_m \cdot N_A \cdot \omega, \quad (4.1.4)$$

де N_A – число Авогадро, ω – площа, яку займає частинка в адсорбованому шарі (**посадковий майданчик**). Посадковий

майданчик для молекули оцтової кислоти можна розрахувати використавши значення мольного об'єму V_m оцтової кислоти:

$$\omega = \left(\frac{V_m}{N_A} \right)^{2/3} = \left(\frac{M_r}{\rho \cdot N_A} \right)^{2/3}, \quad (4.1.5)$$

де M_r – молярна маса оцтової кислоти (60 г/моль), ρ – густина оцтової кислоти (1,0491 г/см³).

З урахуванням рівняння (4.1.5) питому поверхню можна розрахувати за формулою:

$$S_{\text{пит.}} = \frac{a_m \cdot N_A^{1/3} \cdot M_r^{2/3}}{\rho^{2/3}}. \quad (4.1.6)$$

Слід відзначити, що ленгмюрівська адсорбція обумовлена силами, які є близькими до хімічних, вона локалізована, відбувається на активних центрах – особливих ділянках поверхні адсорбенту. Активні центри незалежні, причому на одному активному центрі може адсорбуватися лише одна частинка адсорбату. Стану заповнення поверхні адсорбенту моношаром адсорбованих частинок відповідає гранична питома адсорбція a_m . Ленгмюрівська адсорбція оборотна і характеризується константою адсорбційної рівноваги K .

На жаль далеко не всі експериментальні ізотерми можна задовільно описати рівнянням Ленгмюра, що пов'язано з неоднорідною поверхнею більшості адсорбентів та суттєвою взаємодією адсорбованих частинок між собою. Проаналізувавши велику кількість даних з адсорбції, Фрейндліх запропонував доволі просте емпіричне рівняння для описання експериментальних ізотерм:

$$a = kC^{1/n}, \quad (4.1.7)$$

де k і n – деякі емпіричні константи. Для визначення k і n експериментальні дані аналізують в координатах логарифмічної форми **рівняння Фрейндліха**:

$$\ln a = \ln k + \frac{1}{n} \ln C. \quad (4.1.8)$$

Стала k залежить від природи адсорбенту і адсорбату, вона дорівнює величині адсорбції за одичинної рівноважної концентрації. Значення величини $1/n$ знаходиться в межах $0,1 \div 1$

і залежить від температури і природи адсорбату. Як правило, в області середніх концентрацій рівняння Фрейндліха краще описує експериментальні дані, ніж рівняння Ленгмюра. Основний недолік рівняння Фрейндліха полягає у неможливості за значеннями параметрів k і n розрахувати питому поверхню та визначити інші характеристики адсорбенту. Тому рівняння Фрейндліха застосовується лише для порівняння різних ізотерм адсорбції в області середніх концентрацій.

Методика проведення експерименту

При проведенні адсорбції оцтової кислоти на активованому вугіллі визначають початкові та рівноважні концентрації оцтової кислоти в розчині. Концентрації розчинів оцтової кислоти визначають титруванням лугом у присутності фенолфталеїну. За одержаними даними будують ізотерму адсорбції, яку аналізують з використанням рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха.

Послідовність виконання роботи

1. Приготувати по 100 мл розчинів оцтової кислоти у воді різної концентрації: 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3 моль/л. В колби зі шліфами відібрати по 50 мл приготованих розчинів і додати попередньо висушені наважки (1 г) активованого вугілля. Колби щільно закрити і поставити в апарат для струшування на 45–50 хв. Цей час є достатнім для встановлення рівноваги між адсорбційним шаром та об'ємом розчину.

2. Вихідні розчини, що залишилися, використовують для встановлення точної концентрації оцтової кислоти. Для цього відбирають по 10 мл розчину, який титрують 0,05 моль/л розчином NaOH у присутності фенолфталеїну. Титрування повторюють три рази.

3. Після встановлення адсорбційної рівноваги, вугілля відокремлюють від розчину, та визначають рівноважну концентрацію оцтової кислоти в розчині вказаним вище способом (триразове титрування аліквоти 10 мл 0,05 моль/л розчином NaOH у присутності фенолфталеїну). Дані титрування вихідних та рівноважних розчинів заносять в таблицю 4.1.1.

Таблиця 4.1.1

Дані експерименту з визначення адсорбції оцтової кислоти на активованому вугіллі

№	V_0 , мл	V_p , мл	C_0 , моль/л	C_p , моль/л	a , моль/г	C_p/a , г/л	$\ln C_p$	$\ln a$
1.								
2.								

4. Вихідну (C_0) і рівноважну (C_p) концентрацію (моль/л) оцтової кислоти визначають за формулою:

$$C_0 = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_0}{V_a}, \quad (4.1.9)$$

де C_{NaOH} і V_0 – концентрація (моль/л) і об'єм лугу (мл), використаного для титрування, відповідно, V_a – об'єм аликвоти (10 мл) розчину кислоти, взятої для титрування.

5. Кількість оцтової кислоти (a , моль/г), адсорбованої в поверхневому шарі вугілля, обчислюють за рівнянням:

$$a = \frac{C_0 - C_p}{1000 \cdot g} \cdot V, \quad (4.1.10)$$

де C_0 і C_p – вихідна і рівноважна концентрації оцтової кислоти (моль/л), відповідно, V – об'єм з якого відбувалася адсорбція (50 мл), g – наважка вугілля (1 г). Всі розраховані в пп. 4 і 5 величини заносять в таблицю 4.1.1.

6. Побудувати експериментальну ізотерму адсорбції в координатах $a = f(C_p)$, не забуваючи додати до експериментальних даних точку (0,0). Побудувати експериментальні дані в координатах лінеаризованих форм рівнянь Ленгмюра (рівняння 4.1.3) та Фрейндліха (рівняння 4.1.8). Провести обробку цих графічних залежностей за допомогою МНК, встановити відповідність цих рівнянь експериментальним даним та визначити параметри рівнянь Ленгмюра і Фрейндліха.

7. Використовуючи визначену ємність моношару a_m (моль/г), розрахувати питому поверхню вугілля (m^2/g) за рівнянням (4.1.6) та обчислити похибку експерименту.

Література

1. Лабораторний практикум з фізичної хімії для студентів хімічного факультету / упоряд. В. К. Яцимирський, Б. В. Єременко та ін. – К.: ВПЦ "Київський університет", 1999. – С. 82–84.
2. Практические работы по физической химии / под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. – М.: Химия, 1967. – С. 217–242.
3. Яцимирський В.К. Фізична хімія / В. К. Яцимирський – К.; Ірпінь: ВТФ «Перун», 2007. – С. 432–435.

Контрольні питання

1. Що таке ізотерма адсорбції?
2. В чому відмінність фізичної та хімічної адсорбції?
3. Які фактори впливають на адсорбцію газів (рідин) твердими адсорбентами?
4. Чи є адсорбція самочинним процесом? Якщо так, то чому?
5. Який фізичний зміст констант в рівняннях Ленгмюра та Фрейндліха?
6. Які величини треба знати для обчислення питомої поверхні адсорбенту?

Лабораторна робота № 4.2

Визначення питомої поверхневої енергії (поверхневого натягу) рідин сталагмометричним методом

Мета роботи. Визначити поверхневі натяги розчинів двох рідин різного складу сталагмометричним методом.

Теоретичні відомості

Розглянемо сили міжмолекулярного притягання, що діють на молекули, які знаходяться в глибині рідини і на її поверхні. Схематично вони зображені на рис.4.2.1.

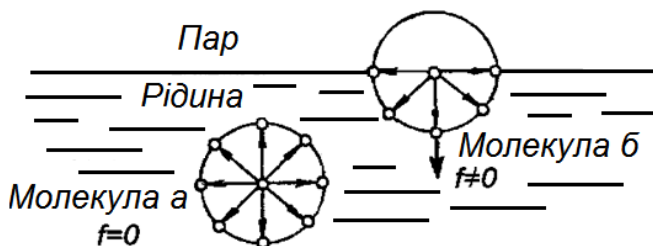


Рис. 4.2.1. Молекули в глибині рідини (а) та на поверхні (б).

Рівнодіюча всіх сил міжмолекулярної взаємодії f для молекули, що знаходиться в глибині (на відстані кількох своїх ефективних діаметрів від поверхні рідини) в середньому дорівнює нулю. Молекули поверхневого шару рідини, що межує з іншим середовищем, на відміну від молекул в глибині, оточені молекулами тієї ж рідини не з усіх боків. Частина «сусідів» – це молекули середовища, що межує з рідиною. Наприклад, це молекули насиченого пару цієї рідини, іншого газу, іншої рідини тощо. Середовище, яке межує з рідиною, може відрізнятися як природою частинок, так і щільністю та силами міжмолекулярної взаємодії.

Тому, молекула на поверхні рідини знаходиться під дією сили f , відмінної від нуля і спрямованої перпендикулярно поверхні розділу середовищ або в сторону об'єму рідини, або в бік об'єму середовища, що межує з нею. Наприклад, на межі розділу з насиченим власним паром ця сила спрямована всередину рідини. При переміщенні молекули з поверхневого шару всередину рідини молекула здійснює позитивну роботу, поверхня скорочується, система переходить в стан, що характеризується меншою енергією. Навпаки, перехід молекул з об'єму на поверхню супроводжується негативною роботою, тобто для збільшення поверхні потрібно витратити зовнішню енергію.

Робота зміни площі поверхні dW пропорційна величині цієї поверхні dS :

$$dW = \sigma dS, \quad (4.2.1)$$

де σ – коефіцієнт пропорційності, називається **поверхневим натягом рідини** на межі з даним середовищем, залежить від природи контактуючих середовищ, температури, концентрації домішок тощо.

Поверхневий натяг чисельно дорівнює роботі зміни площі поверхні рідини на одиницю поверхні

$$\sigma = -\frac{dW}{dS}, \quad (4.2.2).$$

В системі СІ коефіцієнт поверхневого натягу вимірюється в Дж/м² або в Н/м.

Робота dW витрачається на збільшення внутрішньої енергії dU молекул, що переходять на поверхню рідини:

$$dW = -dU = -\sigma dS. \quad (4.2.3)$$

Та частина енергії системи, яка за даних умов може бути використана для перетворення в механічну роботу, називається вільною енергією. Система не може виконати роботу, що перевищує її вільну енергію dF . Таким чином, надлишкова потенціальна енергія поверхні рідини є вільною енергією поверхні:

$$dW = -dF. \quad (4.2.4)$$

Поверхневий натяг – це **вільна енергія одиниці площі** цієї поверхні. Будь-яка система в стані рівноваги характеризується мінімальним значенням потенціальної енергії, тобто рідина в рівновазі повинна мати мінімально можливу поверхню. Зі збільшенням температури внесок сил міжмолекулярної взаємодії зменшується порівняно з кінетичною енергією теплового руху молекул, тому в індивідуальних рідинах із зростанням температури поверхневий натяг також зменшується. При критичній температурі зникає міжфазна поверхня розділу «Рідина – Газ» і поверхневий натяг перетворюється на 0. В першому наближенні, для температур, далеких від критичної температури, залежність $\sigma = f(t)$ можна представити у наступному вигляді:

$$\sigma = \sigma_0 - \alpha t, \quad (4.2.5)$$

де σ_0 – коефіцієнт поверхневого натягу при деякій температурі t_0 , α – температурний коефіцієнт поверхневого натягу.

Поверхневий натяг можна вимірювати безпосередньо тільки в умовах оборотної зміни поверхні розділу фаз, тобто, при достатній рухливості цієї поверхні, наприклад на межі розділу рідина – пара.

Методи вимірювання поверхневого натягу можна підлити на статичні або напівстатичні (при нерухомих поверхнях поділу або таких, що повільно утворюються) і динамічні (при рухомих поверхнях поділу та поверхнях поділу, що безперервно оновлюються). Статичні та напівстатичні методи базуються на визначенні швидкості капілярного підняття, встановлення максимального тиску в бульбашках та краплях, а також визначення сил відриву кільця та краплі. Останні досліджуються методами тензіометрії та сталагмометрії, відповідно, і ці методи є найбільш широкоживаними з статичних та напівстатичних методів вимірювання поверхневого натягу.

Методика проведення експерименту

Сталагмометр – це скляна трубка з розширенням посередині, що закінчується капіляром, як це зображено на рис. 4.2.2. Іноді трубка має горизонтальну частину, в яку впаяно тонкий капіляр з метою уповільнення витікання рідини. Вище і нижче розширення трубки нанесено позначки, мітки А та В, що обмежують об'єм V . Вони дозволяють точно визначити об'єм рідини, що витікає із сталагмометра.

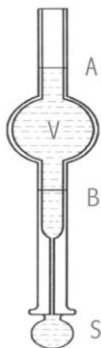


Рис. 4.2.2. Сталагмометр

Якщо із сталагмометра краплями витікає рідина, то в момент відриву краплі рідини від нижнього кінця вертикальної трубки її вага P врівноважується силою поверхневого натягу F_σ , яка діє уздовж периметра шийки краплі і перешкоджає її відриву. У першому наближенні можна вважати, що

$$P = 2\pi R\sigma, \quad (4.2.6)$$

де R – внутрішній радіус капіляра.

Внаслідок ускладнень, що виникають при точному вимірюванні радіуса капіляра, який використовують для визначення значення σ сталагмометричним методом, додатково використовують стандартну рідину із відомим значенням поверхневої енергії σ_0 , що утворює краплі об'ємом близьким до крапель досліджуваної рідини, тоді функції, які враховують вплив радіусу та об'єму краплі будуть для обох рідин однаковими. Це дозволяє припустити, що будуть справедливі наступні твердження. Оскільки в момент відриву $F_\sigma = P$, то, визначивши вагу краплі P , можна обчислити поверхневий натяг. Якщо при витіканні об'єму рідини V утворилося n крапель, то вага однієї краплі P дорівнює $\rho Vg/n$, де ρ – густина рідини, g – прискорення вільного падіння. При відриві краплі, виконується рівняння:

$$\frac{V\rho g}{n} = 2\pi R\sigma. \quad (4.2.7)$$

Для стандартної рідини є справедливим:

$$\frac{V\rho_0 g}{n_0} = 2\pi R\sigma_0. \quad (4.2.8)$$

Поділивши один вираз на інший, отримаємо

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{\rho n_0}{\rho_0 n},$$

звідки
$$\sigma = \sigma_0 \frac{\rho n_0}{\rho_0 n}, \quad (4.2.9)$$

де σ_0 , ρ_0 , n_0 – відповідно, поверхневий натяг, густина та кількість крапель стандартної рідини, а σ , ρ , n – відповідні величини для досліджуваної рідини.

Таким чином, підрахувавши кількість крапель n та n_0 , що утворюються при витіканні із сталагмометра об'єму V досліджуваної та стандартної рідин, можна визначити поверхневий натяг досліджуваної рідини.

В роботі поверхневі натяги вимірюють для двокомпонентних розчинів різного складу. Для таких розчинів поверхневий натяг можна дослідити експериментально, а потім порівняти отримані значення із значеннями розрахованими за рівнянням Жуховицького–Гугенхейма.

Для двокомпонентної системи поверхневу енергію можна оцінити з рівняння Жуховицького–Гугенхейма таким чином:

$$\sigma = \sigma_1 - \frac{RT}{A} \cdot \ln(1 - x_2 + x_2 K), \quad (4.2.10)$$

де x_2 – мольна частка другого компонента, σ – поверхневий натяг розчину, σ_1 – поверхневий натяг першого компонента, A – площа, яку займає розташований у вигляді моношару 1 моль частинок, молекул, атомів тощо. Згідно з розглядуваною моделлю A можна виразити через площу ω , що припадає на одну частинку («посадковий майданчик») як $A = \omega N_A$. Враховуючи, що в розчині присутні молекули двох видів, посадковий майданчик ω оцінюють через середній об'єм v однієї частинки як $\omega = v^{2/3}$. Середній об'єм однієї частинки, в свою чергу, пов'язаний із середнім мольним об'ємом V_m як $v = V_m/N_A$. Середній мольний об'єм V_m знаходять через мольні об'єми V_1 та V_2 першого та другого компонентів: $V_m = (V_1 + V_2)/2$. Мольні об'єми компонентів знаходять як $V_i = M_i/\rho_i$, де M_i – молекулярна маса, а ρ_i – густина окремої індивідуальної речовини. Константа K в рівнянні (4.2.10) виражається через поверхневі натяги чистих компонентів σ_i як:

$$K = \exp\left(\frac{(\sigma_1 - \sigma_2)A}{RT}\right). \quad (4.2.11)$$

Послідовність виконання роботи

1. Готують серію досліджуваних розчинів різної концентрації (за вказівкою викладача) об'ємом 15 мл кожен.

2. Сталагмометр закріплюють у вертикальному положенні на штативі. Досліджувану та стандартну рідини набирають за

допомогою гумовою груші, надітої на верхній кінець сталагмометра. Рівень рідини встановлюють вище рівня А (причому, в трубці не повинно бути бульбашок повітря).

3. Спочатку проводять дослід зі стандартною рідиною. Доводять рівень рідини до мітки А та починають відлік крапель. Коли рівень рідини досягне рівня В, відлік припиняють. Дослід повторюють три рази. Різниця між окремими дослідями не повинна перевищувати 1–2 краплі. Результати вимірів записують в таблицю 4.2.1.

4. Аналогічно визначають кількість крапель для досліджуваних рідин.

5. Записують температуру t , при якій відбувався дослід.

Таблиця 4.2.1.

Дані з визначення поверхневого натягу рідин сталагмометричним методом

Об'єм компоненту		Мольна частка компоненту		Кількість крапель			Середнє значення, n	Поверхневий натяг, σ , 10^3 Н/м
1-ий, V_1 , мл	2-ий, V_2 , мл	1-ий, x_1	2-ий, x_2	1	2	3		

Для подальшої обробки результатів слід використовувати дані з температурної залежності поверхневого натягу для різних рідин, наведені в кінці протоколу у таблиці 4.2.2, та дані з густини рідких розчинів, подані на рисунках 4.2.3 та 4.2.4.

Обробка результатів

1. За даними таблиці 4.2.2 за рівнянням (4.2.9) розраховують поверхневий натяг стандартної рідини при температурі дослідів t .

2. З рис. 4.2.3 або рис. 4.2.4 визначають густину стандартної та досліджуваних рідин.

3. Використовуючи формулу (4.2.9) за відомими значеннями поверхневого натягу σ_0 , густини ρ_0 , кількості крапель n_0 для стандартної рідини, густини ρ , кількості крапель n досліджуваної рідини, обчислюють поверхневий натяг досліджуваної рідини σ .

4. Розраховують мольну частку кожного компонента в розчині. Дані записують в таблицю.

5. За експериментальними даними будують графік залежності $\sigma = f(x_2)$.

6. За рівнянням (4.2.10) розраховують поверхневий натяг розчину σ при різних значеннях мольної частки (x_2). У формулі (4.2.11) використовують значення σ_2 , розраховане за рівнянням (4.2.5).

7. На графік залежності $\sigma = f(x_2)$ наносять значення поверхневого натягу розчинів, розрахованих за рівнянням (4.2.10).

Таблиця 4.2.2.

Поверхневий натяг рідини (σ_0) при 0°C та температурний коефіцієнт (α) поверхневого натягу

Рідина	σ_0 , мН/м	α , Н/(м×°С)
Ацетон	0,0261	0,000124
Бензол	0,0315	0,000127
Вода	0,0762	0,000173
1,2-дихлоретан	0,0350	0,000137
Толуол	0,0307	0,000113
Хлороформ	0,0299	0,000136
Тетрахлорметан	0,0293	0,000120
Етанол	0,0241	0,000087

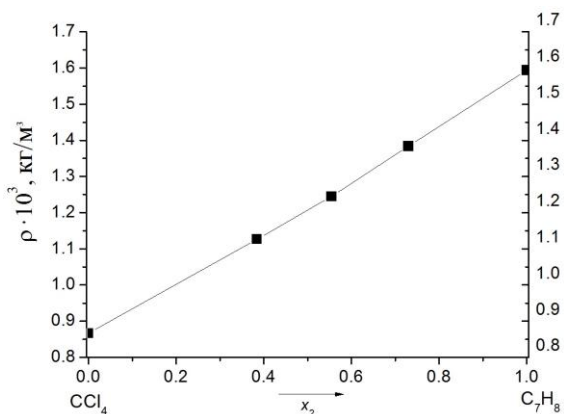


Рис. 4.2.3. Залежність густини розчину від мольної частки C_7H_8 .

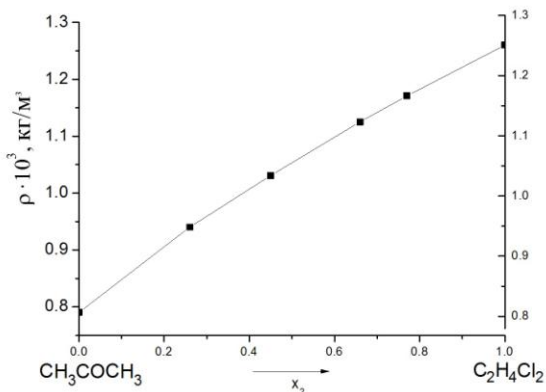


Рис. 4.2.4. Залежність густини розчину від мольної частки C₂H₄Cl₂.

Література

1. Яцимирський В. К. Фізична хімія / В. К. Яцимирський – К.; Ірпінь: ВТФ «Перун», 2007. – С. 425–445.
2. Айвазов Б. В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции / Б. В. Айвазов. – М.: Высш. школа», 1975. – С. 5–25.
3. Краткий справочник физико-химических величин. Издание девятое / Под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. СПб.: Специальная Литература, 1998. –С. 16–17, 20–21.
4. Jasper J. J. The Surface Tension of Pure Liquid Compounds. / J. J. Jasper. // J. Phys. Chem. Ref. Data – 1972. – Vol. 1, No. 4. – P. 841–1009.

Контрольні питання

1. Що називається поверхневим натягом рідини?
2. В яких одиницях вимірюється поверхневий натяг?
3. Чому крапля рідини малого об'єму приймає сферичну форму?
4. Як залежить поверхневий натяг від температури?
5. Які методи визначення коефіцієнта поверхневого натягу ви знаєте?
6. В чому полягає сталагмометричний метод вимірювання поверхневої енергії?

7.Що описує рівняння Жуховицького-Гугенхейма?

5. ЕЛЕКТРОХІМІЧНА РІВНОВАГА

Термодинаміка гальванічного елементу. Визначення термодинамічних параметрів хімічної реакції, що іде в гальванічному елементі. Класифікація електродів (I та II роду, газові, окисно-відновні) та електрохімічних ланцюгів (хімічні, концентраційні). Залежність електрорушійної сили (е.р.с.) та потенціалів електродів від концентрації (активності) потенціалвизначних іонів, рівняння Нернста.

Електричні ланцюги з переносом та без переносу іонів. Дифузійний потенціал. Визначення коефіцієнтів активності електроліту методом е.р.с.. Розрахунок констант рівноваги окисно-відновних реакцій за даними е.р.с. . Потенціометричне титрування.

Процеси при електролізі, види електродної поляризації. Перенапруга розкладу водню, рівняння Тафеля. Теорія повільної рекомбінації, теорія повільного розряду.

Лабораторна робота № 5.1

Визначення електрорушійної сили (ЕРС) гальванічних елементів та їхні електродні потенціали

Мета роботи. Виміряти ЕРС гальванічних елементів складених з цинкового, мідного, кадмієвого, свинцевого та хлор срібного електродів за допомогою компенсаційної схеми. Обчислити стандартний потенціал цих електродів з використанням хлор-срібного електроду як електроду порівняння.

Теоретичні відомості

З відомого рівняння ізотерми хімічної реакції, яке дозволяє розрахувати енергію Гіббса ΔG певної хімічної реакції за даних температури T та активностей (концентрацій) a_i компонентів реакційної суміші:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{(a_i)_{\text{продукти}}^{v_i}}{(a_j)_{\text{реагенти}}^{v_j}}, \quad (5.1.1)$$

розділивши його на $-zF$, можна отримати **рівняння Нернста** для визначення електрорушійної сили гальванічного елементу, в якому перебігає ця реакція:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_i)_{\text{продукти}}^{v_i}}{(a_j)_{\text{реагенти}}^{v_j}} = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_j)_{\text{реагенти}}^{v_j}}{(a_i)_{\text{продукти}}^{v_i}}, \quad (5.1.2.)$$

де z – кількість електронів, що приймає участь у реакції, F – стала Фарадея. Величина E° має назву стандартної ЕРС, тобто, це значення E при активностях (тисках, концентраціях) всіх учасників реакції, що дорівнюють одиниці. Реакція, що перебігає в гальванічному елементі складається з пів-реакцій, що перебігають на окремих електродах, записуються ці реакції завжди в бік відновлення, тобто:



де Ox та Red – це окиснена та відновлена форма речовин, що приймають участь у процесі на електроді. Так, для електрода з металу Me, оборотного по відношенню до іонів Me^{z+} , реакція, що перебігає на ньому, записується як $\text{Me}^{z+} + ze \rightarrow \text{Me}^0$, а відповідне рівняння Нернста для електродного потенціалу цього електрода матиме вигляд:

$$\varphi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}} \quad (5.1.4)$$

Оскільки потенціал кожного окремого електрода безпосередньо виміряти неможливо, його вимірюють відносно стандартного електрода, за який взято так званий **стандартний водневий електрод**. За значення потенціалу електрода приймається ЕРС гальванічного елемента, складеного з цього електрода та стандартного водневого електрода. Нулем відліку для електродних потенціалів вважають стандартний потенціал останнього, тобто $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} = 0$.

ЕРС гальванічного елемента виражається через різницю потенціалів електродів, які складають гальванічний елемент таким чином:

$$E = \varphi_{\text{прав.}} - \varphi_{\text{лів.}} = \varphi_{\text{катод}} - \varphi_{\text{анод}} \quad (5.1.5)$$

Стандартний водневий електрод не зручно використовувати на практиці для вимірювання потенціалів інших електродів. Для цього слугують так звані *електроди порівняння*. Це, як правило, електроди *другого роду*, наприклад, хлор-срібний (записується як $\text{Ag}|\text{AgCl}_{(\text{тв})}|\text{KCl}_{(\text{розчин})}$) або каломельний ($\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2_{(\text{тв})}|\text{KCl}_{(\text{розчин})}$), які складаються з металічної пластинки, вкритої шаром нерозчинної солі відповідного металу, зануреної в розчин електроліту, що містить той самий аніон, що й аніон нерозчинної солі. Електроди другого роду мають стабільне значення електродного потенціалу, яке слабо залежить від температури. Рівняння Нернста для електроду другого роду записують таким чином:

$$\varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = \varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (5.1.6)$$

Методика проведення експерименту

Вимірювання ЕРС гальванічного елемента бажано проводити в умовах, коли через нього проходить нескінченно малий струм. Саме ця умова дозволяє уникнути поляризації електродів та звести до мінімуму падіння напруги на внутрішньому опорі елемента, тобто виключити дію тих факторів, що викривлюють результати вимірювань рівноважних значень потенціалів електродів. Тому вимірювання ЕРС гальванічного елемента зазвичай проводять в такий спосіб, що виключає проходження струму в електричному ланцюгу. Останнє реалізується в рамках *компенсаційного методу* вимірювання ЕРС. На рис.5.1.1 представлена типова компенсаційна схема, яку використовують для визначення ЕРС.

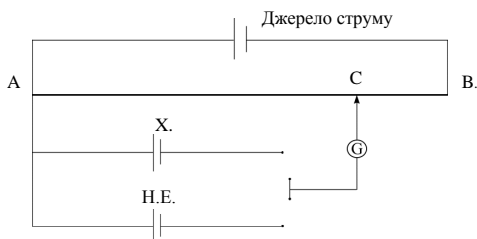


Рис. 5.1.1. Електрична схема реалізації вимірювання ЕРС компенсаційним методом.

Згідно зі схемою, прилад для вимірювань ЕРС компенсаційним методом складається з джерела струму, яке поєднано з однорідним провідником АВ, якому притаманний високий опір. Невідомий елемент Х приєднується до провідника АВ тим самим полюсом, що і джерело струму, підключення елементу Х проводять в точці А. Другий електрод елементу Х через гальванометр приєднується до контакту С, що переміщується вздовж провідника АВ. Знаходиться таке положення контакту С, в якому струм не проходить. Гальванометр G при цьому показує нуль. Це значить, що потенціал між точками під'єднання А та С компенсує ЕРС елементу Х, тобто дорівнює E_X . Після цього невідомий елемент замінюють елементом з точно відомими значенням ЕРС, як правило, використовують *нормальний елемент* Вестона, який позначено на схемі літерами Н.Е. Рухомий контакт переміщують до нової точки С', де значення струму буде дорівнювати нулю, а ЕРС від джерела струму повністю компенсує ЕРС нормального елементу $E_{н.е.}$.

В результаті можемо записати:

$$\frac{E_X}{E_{н.е.}} = \frac{AC}{AC'},$$

$$\text{або } E_X = E_{н.е.} \frac{AC}{AC'}. \quad (5.1.7)$$

Нормальний елемент Вестона має високий ступінь відтворюваності ЕРС, його ЕРС є стабільною протягом довго часу, а температурна залежність ЕРС мала. Нормальний елемент Вестона, зображено на рис. 5.1.2. Перший електрод (напівелемент) містить 12,5% амальгаму кадмію (Cd/Hg) в насиченому розчині $CdSO_4$, другий електрод складається з Hg та твердої солі Hg_2SO_4 в насиченому розчині $CdSO_4$. у відповідності до наступної схеми елементу:

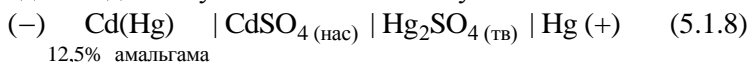




Рис. 5.1.2. Нормальний елемент Вестона

Окрім інших переваг, елемент Вестона не містить сольового містка, натомість, рідина переміщується завдяки скляній перемичці. Завдяки цій конструкційній особливості склянки, в який розміщено електроди, в елементі Вестона відсутній дифузійний потенціал.

Температурна залежність ЕРС елементу Вестона описується степеневу функцією температури t (°C):

$$E = 1,0183 - 4,06 \cdot 10^{-5}(t - 20) - 9,5 \cdot 10^{-7}(t - 20)^2 + 1 \cdot 10^{-8}(t - 20)^3$$

З цієї формули видно, що елементу Вестона притаманна висока температурна стабільність.

Послідовність виконання роботи

1. Виміряти ЕРС акумулятора. Записати значення АС'.
2. Приготувати ряд електродів першого роду, використовуючи 1 н розчини солей Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} та відповідні металічні електроди.

3. З приготованих електродів та хлор-срібного електроду скласти елементи типу $\text{Me} | \text{Me}^{z+} || \text{KCl}_{(\text{розчин})} | \text{AgCl} | \text{Ag}$.

4. Під'єднати кожен з них до компенсаційної схеми, виміряти довжини плечей реохорду АС згідно зі схемою 5.1.1. Записати ці дані до таблиці 5.1.1.

5. З приготованих електродів першого роду також скласти почергово різні елементи виду $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$, $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Cd}^{2+} | \text{Cd}$, $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Pb}^{2+} | \text{Pb}$, $\text{Cd} | \text{Cd}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$ тощо.

6. Під'єднати кожен з них до компенсаційної схеми, виміряти довжини плечей реохорду. Записати ці дані до таблиці 5.1.1.

7. Обрахувати ЕРС за рівнянням (5.1.7).

8. Обрахувати значення потенціалів електродів, що досліджувалися, виходячи зі стандартного значення хлор-срібного електроду ($\varphi_{\text{AgCl/Ag}}^{\circ} = 0,222 \text{ В}$).

9. Результати, отримані для потенціалів електродів та ЕРС відповідних елементів, порівняти із значеннями потенціалів, наведеними в таблиці стандартних електродних потенціалів та розрахованими на їх основі значеннями ЕРС відповідних гальванічних елементів.

Таблиця 5.1.1

Результати вимірювання довжини плечей реохорду.

Схема елементу	АС, см	E_X , В

Література

1. Лабораторний практикум з фізичної хімії для студентів хімічного факультету / упоряд. В. К. Яцимирський, Б. В. Єременко та ін. – К.: ВПЦ "Київський університет", 1999. – С. 105–112.

2. Яцимирський В. К. Фізична хімія / В. К. Яцимирський – К.; Ірпінь: ВТФ «Перун», 2007. – С. 112–114, 117–122.

3. Глесстон С. Введение в электрохимию / С. Глесстон – М.: ИЛ, 1951. – 768 с.

4. Atkins P. Physical Chemistry / P. Atkins J. de Paula. – Oxford University Press, 2006. – 1053 p.

5. Яцимирський А. В. Фізична хімія. Електрохімія / А. В. Яцимирський, О. Ю. Болдирева, О. С. Роїк. – К.: LAT & K, 2015. – 38 с.

Контрольні питання

1. Що таке стандартний потенціал? Який електрод вибирається за стандартний?

2. Що таке електроди першого та другого роду? Як для них записується рівняння Нернста?

3. Що таке електрод порівняння? Які електроди як правило вибираються за електроди порівняння?

4. В чому полягає сутність вимірювання ЕРС гальванічного елементу компенсаційним методом?

Лабораторна робота № 5.2

Визначення стандартного окисно-відновного потенціалу

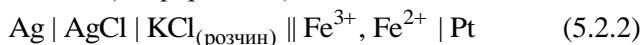
Мета роботи. Визначити потенціал системи $\text{Pt} | \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ за різних концентрацій іонів заліза у розчині та обчислити стандартний окисно-відновний потенціал.

Теоретичні відомості

Назва *окисно-відновні електроди* (або *редокс-електроди*) закріпилася за такими електродами, для яких обидві форми потенціал визначальної речовини, як окиснена, так і відновлена, знаходяться у розчині, а електрод з інертного металу забезпечує можливість обміну електронами між ними. Прикладами окисно-відновних електродів є $\text{Pt} | \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$, $\text{Pt} | \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}$, $\text{Pt} | [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ тощо. Розглянемо окисно-відновний електрод $\text{Pt} | \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$, на якому перебігає реакція: $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$. Виходячи з рівняння Нернста (5.1.2), електродний потенціал такого електроду знаходиться за формулою

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}. \quad (5.2.1)$$

Для визначення потенціалу редокс-електроду $\text{Pt} | \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ складають гальванічний елемент з досліджуваного електроду та електроду порівняння (хлорсрібного)



ЕРС цього елемента вимірюють при різних співвідношеннях концентрацій іонів Fe^{3+} та Fe^{2+} компенсаційним методом (див. лабораторну роботу 5.1). ЕРС такого елемента є різницею потенціалів його електродів

$$E = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - \varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}} \cdot \quad (5.2.3)$$

З рівняння та (5.2.3), вимірявши ЕРС та знаючи потенціал електрода порівняння (0,222 В), можемо знайти потенціал редокс-електрода, а також з рівняння (5.2.1) розрахувати стандартний потенціал $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ}$ системи $\text{Pt} | \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$.

З рівняння (5.2.1), вважаючи коефіцієнти активностей іонів близькими до одиниці і тому замінюючи активності на концентрації йонів, c_i маємо:

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}} \cdot \quad (5.2.4)$$

Методика проведення експерименту

Визначення концентрацій йонів $c_{\text{Fe}^{3+}}$ та $c_{\text{Fe}^{2+}}$ проводять титриметричним методом. Вміст іонів Fe^{2+} у досліджуваному розчині визначають титруванням розчином калій перманганату у присутності реактиву Цимермана-Рейнгарда (розчин, що містить суміш MnSO_4 , H_2SO_4 та H_3PO_4). Фосфорна кислота зв'язує йони Fe^{3+} , що надають розчину жовтого забарвлення, у безбарвний комплекс. Це полегшує візуальні спостереження зміни забарвлення розчину на рожеву після досягнення точки еквівалентності внаслідок появи надлишку перманганату. Йони Fe^{2+} також можуть індукувати побічну реакцію окиснення перманганатом іонів Cl^- , що присутні у розчині. Хлор, що при цьому утворюється, частково окиснює Fe^{2+} до Fe^{3+} , а частково вивільняється з розчину, випаровуючись. Ця побічна реакція спотворює результати титрування, викликаючи перевитрату розчину перманганату. Йони Mn^{2+} інгібують небажану реакцію окиснення Cl^- , усуваючи проміжні сполуки, що спричиняють цей процес.

Для визначення вмісту іонів Fe^{3+} до досліджуваного розчину додають надлишок сухого калій йодиду, а йод, що виділився внаслідок реакції $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- = 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$, відтитрують розчином натрій тіосульфату у присутності крохмалю.

Послідовність виконання роботи

1. Приготувати слабко підкислені 0,05 н розчини солей FeCl_2 та FeCl_3 .

2. Приготувати розчини сумішей солей Fe^{2+} та Fe^{3+} з різним співвідношенням окисненої та відновленої форм:

FeCl_2 , мл	10	20	30	40	90
FeCl_3 , мл	40	30	20	30	10

Після чого для кожної суміші солей FeCl_2 та FeCl_3 почергово провести наведені нижче кроки (3 – 6):

3. Готують окисно-відновний електрод. Для цього підготовлену суміш наливають у скляну посудину і занурюють у неї попередньо промитий платиновий електрод.

4. Збирають гальванічний елемент (5.2.2) і вимірюють його ЕРС. Для кожної приготовленої суміші вимірювання проводять декілька разів через 5–10 хв до встановлення постійних значень. Записують отримані рівноважні значення ЕРС у таблицю (5.2.1).

5. Встановлюють вміст іонів Fe^{2+} . Для цього аліквоту 10 мл титрують розчином 0,1 н розчином KMnO_4 у присутності реактиву Цимермана-Рейнгарда, який додають до досліджуваного розчину. Титрування проводять 2–3 рази. Середнє значення отриманих результатів заносять до таблиці.

6. Встановлюють вміст іонів Fe^{3+} . Для цього до аліквоти 10 мл додають 1,5–2 г KI . Йод, що виділився титрують 0,1 н розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ у присутності крохмалю. Титрування проводять 2–3 рази. Середнє значення отриманих результатів заносять до таблиці.

7. Для кожної суміші з отриманих даних ЕРС за рівнянням (5.2.3) розраховують потенціал $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ редокс-електрода, отримані значення записують у таблицю (5.2.1).

Враховуючи, що нормальні концентрації розчинів перманганату та тіосульфату рівні, рівняння (5.2.4) набуває вигляду:

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{V_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}. \quad (5.2.5)$$

8. З рівняння (5.2.5) розраховують стандартний потенціал $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ}$ редокс-електрода. Результати порівнюють з довідниковими даними.

Для більшої точності результатів обрахунків, слід враховувати коефіцієнти активності іонів Fe^{2+} та Fe^{3+} , які можна оцінити використовуючи рівняння теорії сильних електролітів Дебая-Хюккеля.

Таблиця 5.2.1.

Результати вимірювань для визначення стандартного окисно-відновного потенціала.

Склад суміші $V_{\text{Fe}^{2+}} / V_{\text{Fe}^{3+}}$	ЕРС гальванічного елемента, В	V_{KMnO_4} , мл	$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$, мл	$\Phi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$, В	$\Phi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$, В

Література

1. Лабораторний практикум з фізичної хімії для студентів хімічного факультету / упоряд. В. К. Яцимирський, Б. В. Єременко та ін. – К.: ВПЦ "Київський університет", 1999. – С. 116–118.
2. Яцимирський В. К. Фізична хімія / В. К. Яцимирський. – К.; Ірпінь: ВТФ «Перун», 2007. – С. 114–115, 117–123.
3. Глестон С. Введение в электрохимию / С. Глестон – М.: ИЛ, 1951. – 768 с.
4. Atkins P. Physical Chemistry / P. Atkins, J. de Paula. – Oxford University Press, 2006. – 1053 p.
5. Яцимирський А. В. Фізична хімія. Електрохімія / А. В. Яцимирський, О. Ю. Болдирева, О. С. Роїк. – К.: LAT & K, 2015. – 38 с.

Контрольні питання

1. Як пов'язані стандартний окисно-відновний потенціал та константа рівноваги електродної реакції ?
2. Чим окисно-відновний електрод відрізняється від електродів першого та другого роду?
3. Чому електроди другого роду використовують в якості електродів порівняння?
3. Що таке стандартний потенціал електрода?

Лабораторна робота № 5.3

Визначення коефіцієнта активності електроліту методом вимірювання ЕРС

Мета роботи. Визначити середній коефіцієнт активності хлористого водню в розчинах хлоридної кислоти різної концентрації.

Теоретичні відомості

Для того, щоб узгодити термодинамічну теорію ідеальних розчинів з практикою і зберегти для розчинів електролітів прості та зручні термодинамічні рівняння, які були отримані на основі теорії електролітичної дисоціації Арреніуса, Г. Льюїс та М. Рендалл запропонували використовувати в термодинамічних співвідношеннях активності замість концентрацій. Це дозволяє формально врахувати взаємодії у реальних системах за відсутності достеменних кількісних виразів для енергії міжчастинкових взаємодій. За Льюїсом та Рендаллом, активність іона – це "ефективна" концентрація, яку використовують замість звичайної концентрації в термодинамічних рівняннях, виведених для ідеальних розчинів.

Найчастіше для термодинамічного опису розчинів електролітів використовують три шкали вираження концентрацій (та активностей, пов'язаних із ними): молярність c , молярність m та молярна частка χ . Розглянемо рівняння, пов'язані із першою шкалою. Коефіцієнт активності іона – це відношення активності іона (a) до його концентрації (c)

$$\gamma_i = a_i / c_i . \quad (5.3.1)$$

Оскільки у розчині завжди одночасно присутні катіони та аніони, то експериментально визначити активність (або коефіцієнт активності) окремого виду іонів неможливо. Тому на практиці використовують середні іонні коефіцієнти активності γ_{\pm} , які виражаються через активності окремих іонів згідно з рівнянням

$$\gamma_{\pm} = \left(\prod \gamma_i^{\nu_i} \right)^{1/\nu} , \quad (5.3.2)$$

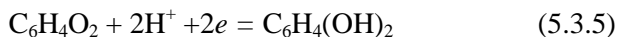
де v_i – кількість іонів даного виду в формульній одиниці електроліту, v – сумарна кількість іонів, на які дисоціює в розчині формульна одиниця електроліту. Щодо розчину HCl рівняння середнього іонного коефіцієнту активності та середньої активності електроліту мають вигляд:

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}}; \quad (5.3.3)$$

$$a_{\pm} = \sqrt{a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}} = \sqrt{c_{\text{H}^+} c_{\text{Cl}^-} \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}} = c_{\text{HCl}} \gamma_{\pm}. \quad (5.3.4)$$

Метод визначення середнього коефіцієнту активності електролітів за допомогою вимірювання ЕРС є одним із найточніших. Електрорушійна сила у електролітичній комірці являє собою різницю двох електродних потенціалів, тому при вимірюванні γ_{\pm} один із електродів повинен бути оберненим відносно аніона електроліту (активність аніону повинна бути присутня у рівнянні Нернста для вибраного електроду), а другий – оберненим відносно катіона цього електроліту. Наприклад, при вимірюванні γ_{\pm} HCl в якості електроду оберненого відносно іона хлору може бути вибраний хлор-срібний або каломельний електрод, а відносно іонів водню – водневий, хінгідронний або скляний. Також при побудові гальванічного елементу з вибраних електродів потрібно вжити заходів для уникнення дифузійного потенціалу.

В запропонованій лабораторній роботі використовують хінгідроний та хлорсрібний електроди. Хінгідроний електрод являє собою платинову дротину занурену у насичений розчин хінгідрону (ХГ) – малорозчинної еквімолекулярної сполуки хінону (X) та гідрохінону (ГХ). При розчиненні у воді вона розпадається на суміш хінону та гідрохінону. На електроді перебігає реакція відновлення хінону до гідрохінону за участі іонів водню:



Рівняння Нерста для цього електроду матиме такий вигляд:

$$\varphi_{\text{ХГ}} = \varphi_{\text{ХГ}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{X}} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{ГХ}}}. \quad (5.3.6)$$

Оскільки відношення активностей хінону та гідрохінону в насиченій еквімолярній суміші становить 1, то потенціал

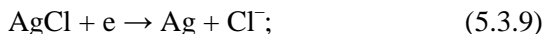
хінгідронного електроду залежить від концентрації в розчині тільки іонів водню, і рівняння (5.3.6) набуває наступного вигляду:

$$\varphi_{\text{хг}} = \varphi_{\text{хг}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \quad (5.3.7)$$

$$\text{або:} \quad \varphi_{\text{хг}} = \varphi_{\text{хг}}^{\circ} + 0,059 \lg a_{\text{H}^+} = \varphi_{\text{хг}}^{\circ} - 0,059 \text{ рН} \quad (5.3.8)$$

де стандартний потенціал $\varphi_{\text{хг}}^{\circ}$ хінгідронного електроду становить 0,6992 В при 298 К. Необхідно відзначити, що хінгідронний електрод використовують в кислих та нейтральних розчинах. У лужних розчинах порушується співвідношення активностей, $a_{\text{x}}/a_{\text{гх}}$ в них не дорівнює одиниці, і рівняння (5.3.8) не можна застосовувати.

Хлорсрібний електрод являє собою срібну дротину вкриту шаром важкорозчинної солі AgCl та занурену у насичений розчин калій хлориду. Розчин калій хлориду відділений від досліджуваного електроліту спеченим (пористим) склом. Електродна реакція та рівняння Нернста мають наступний вигляд:



$$\varphi_{\text{AgCl/Ag}} = \varphi_{\text{AgCl/Ag}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}, \quad (5.3.10)$$

де $\varphi_{\text{AgCl/Ag}}^{\circ}$ дорівнює 0,2224 В при 298 К.

Електрорушійна сила гальванічного елемента, побудованого з хінгідронного та хлорсрібного електродів дорівнює:

$$E = \varphi_{\text{хг}} - \varphi_{\text{AgCl/Ag}} \quad (5.3.11)$$

$$E = \varphi_{\text{хг}}^{\circ} - \varphi_{\text{AgCl/Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (5.3.12)$$

Вводячи позначення $E^{\circ} = \varphi_{\text{хг}}^{\circ} - \varphi_{\text{AgCl/Ag}}^{\circ}$ для стандартної ЕРС досліджуваного елемента, а також враховуючи рівняння (5.3.3) та (5.3.4), маємо:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \gamma_{+} c_{\text{H}^+} + \frac{RT}{F} \ln \gamma_{-} c_{\text{Cl}^-} = E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln (\gamma_{\pm} c_{\text{HCl}})^2 \quad (5.3.13)$$

$$E = E^{\circ} + \frac{2RT}{F}(\gamma_{\pm}c_{\text{HCl}}) = E^{\circ} + \frac{2RT}{F}\ln c_{\text{HCl}} + \frac{2RT}{F}\ln \gamma_{\pm} \quad (5.3.14)$$

Абсолютні значення активностей та коефіцієнтів активності залежать від вибору стандартного стану розчиненої речовини. Для електролітів стандартний стан обирається відповідно до вимоги, щоб активність збігалася із концентрацією для нескінченно розведеного розчину. У цьому випадку $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$, якщо $c_{\text{HCl}} \rightarrow 0$. Тоді з рівняння (5.3.14) випливає, що:

$$E_{c \rightarrow 0} = E^{\circ} + \frac{2RT}{F}\ln c_{\text{HCl}},$$

а

$$\left(E - \frac{2RT}{F}\ln c_{\text{HCl}} \right)_{c \rightarrow 0} = E^{\circ}. \quad (5.3.15)$$

Коефіцієнти активності можна також розрахувати за допомогою першого (граничного) та другого наближень теорії Дебая-Хюккеля для одно-одновалентного електроліту при 298 К як:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,5107\sqrt{I} \quad (5.3.16)$$

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-0,5107\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (5.3.17)$$

де I – це йонна сила розчину, що становить $\frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$.

З рівняння (5.3.16) випливає, що для розведених розчинів існує лінійна залежність $\lg \gamma_{\pm}$ від \sqrt{I} , а значить і від $\sqrt{c_{\text{HCl}}}$. Якщо з рівняння (5.3.14) виразити величину $E - (2RT/F)\ln c_{\text{HCl}}$, яка дорівнює $E^{\circ} + (2RT/F)\ln \gamma_{\pm}$, цей останній вираз при малих концентраціях кислоти також дасть лінійну залежність від $\sqrt{c_{\text{HCl}}}$, і графік в координатах $(E - (2RT/F)\ln c_{\text{HCl}}) - \sqrt{c_{\text{HCl}}}$, являтиме собою пряму лінію, екстраполяцією якої на нульову концентрацію можна знайти значення E° , як це показано на рис. (рис. 5.3.1)

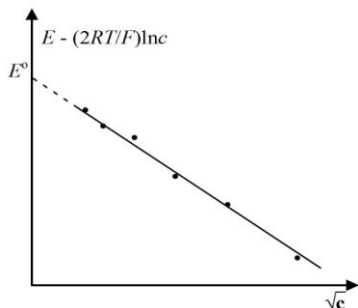


Рис. 5.3.1. Лінійна залежність $E - (2RT/F)\ln c_{\text{HCl}}$ від $\sqrt{c_{\text{HCl}}}$

Послідовність виконання роботи

1. Готують розчини соляної кислоти концентрації 0,1; 0,05; 0,01; 0,005; 0,001 і 0,0005 моль/л. По черзі, використовуючи кожен із цих розчинів, складають гальванічні елементи із хінгідронного та хлорсрібного електродів.

2. ЕРС гальванічного елемента вимірюють за допомогою потенціометра компенсаційним методом, результати вимірювань заносять у таблицю 5.3.1. З одержаних результатів розраховують величини $E - (2RT/F)\ln c_{\text{HCl}}$, які також заносять у таблицю.

3. Будується залежність величини $E - (2RT/F)\ln c_{\text{HCl}}$ від $\sqrt{c_{\text{HCl}}}$. Методом лінійної екстраполяції на вісь ординат отримують значення E^0 та порівнюють його із теоретичним. Виходячи з того, що $E^0 = \varphi_{\text{хг}}^0 - \varphi_{\text{AgCl/Ag}}^0$ теоретичне значення при 298 К повинно становити $0,6992 - 0,2224 = 0,4768$ В.

4. На основі отриманого значення E^0 для всіх досліджених розчинів розраховують коефіцієнти активності та активність кислоти за формулами:

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{F}{2RT} (E - E^0) - \ln c_{\text{HCl}} \quad (5.3.18)$$

$$\ln a_{\pm} = \frac{F}{2RT} (E - E^0) \quad (5.3.19)$$

5. Розраховують значення коефіцієнтів активності, використовуючи перше (граничне) та друге наближення теорії Дебая-Хюккеля. Порівнюють теоретичні та експериментальні значення.

Таблиця 5.3.1.

Результати вимірювань для визначення активності електроліту методом вимірювання ЕРС

$c_{\text{HCl}},$ моль/л	$E,$ В	$E - \frac{2RT}{F} \ln c_{\text{HCl}}$	$\frac{F}{2RT} (E - E^{\circ})$	$\ln \gamma_{\pm}$	γ_{\pm}	a_{\pm}

Література:

1. Лабораторний практикум з фізичної хімії для студентів хімічного факультету / упоряд. В. К. Яцимирський, Б. В. Єременко та ін. – К.: ВПЦ "Київський університет", 1999. – С.118–121

2. Егорова К. В. Физическая химия. Часть III. Электрохимия: лабораторный практикум / К. В. Егорова, С. В. Курбатова. – Самара: Универс-групп, 2006. – 108 с.

3. Миомандр Ф. Электрохимия / Ф. Миомандр, С. Садки, П. Одебер, Р. Меалле-Рено. – М.: Техносфера, 2008. – 360с.

Контрольні питання

1. Поясніть терміни активність іону, середня активність електроліту.

2. Яким чином можна уникнути появи дифузійного потенціалу?

3. Які процеси відбуваються на катоді та аноді у гальванічному елементі, запропонованому у цій роботі?

4. Поясніть будову хінгідронного та хлорсрібного електроду та запишіть відповідні рівняння Нернста.

5. Чому при знаходженні значення E° із залежності $E - (2RT/F) \ln c_{\text{HCl}}$ від $\sqrt{c_{\text{HCl}}}$ можна використовувати лінійну екстраполяцію?

6. Чому хінгідронний електрод можна застосовувати тільки у кислих та нейтральних розчинах?

Лабораторна робота № 5.4

Напруга розкладу розчинів електролітів

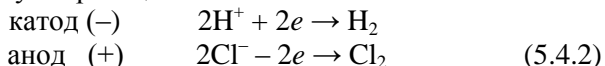
Мета роботи. Визначити напругу розкладу галогеноводневих кислот.

Теоретичні відомості.

Якщо при пропусканні постійного струму через розчини електроліту на електродах відбуваються реакції окиснення та відновлення, говорять про фарадеївські процеси. Тобто вважається, що дані процеси реалізуються у відповідності із законами Фарадея. Узагальнено їх можна записати наступною формулою:

$$v = \frac{It}{zF} \quad (5.4.1)$$

де v – кількість молів речовини, що прореагувала в електрохімічній реакції, z – число електронів, що беруть участь в електрохімічній реакції, F – стала Фарадея, 96485 Кл/моль-екв, I – сила струму (А), t – час проходження струму (с). При використанні інертних електродів на катоді (негативний електрод) відбуваються реакції відновлення катіонів, а на аноді (позитивний електрод) – окиснення аніонів. Тобто електроліт зазнає електрохімічного розкладу – електролізу. Наприклад, при електролізі розчину HCl на інертних платинових електродах відбуваються наступні реакції:



Для того, щоб почався електроліз необхідно прикласти певну напругу, яку називають **напругою розкладу**. За прикладення певної невеликої різниці потенціалів на електроди, на них починаються електрохімічні процеси розрядження іонів, присутніх у розчині, в результаті чого маємо систему, що утворює гальванічний елемент (в розглянутому прикладі з водневого та хлорного електродів). ЕРС такого елемента спрямована проти зовнішньої різниці потенціалів, що подається

на електроди. Теоретично, напруга розкладу електроліту має дорівнювати величині $E_{\text{рівн}}$ ЕРС рівноважного оборотного гальванічного елементу, який може бути побудований на електродах, занурених в досліджуваний розчин, з урахуванням виділення на них продуктів електролізу. Таким чином, в ідеальному випадку, якщо електроліз перебігає при реалізації рівноважних потенціалів електродів ($\varphi_{\text{рівн}}$), мінімальне значення напруги розкладу можна розрахувати за допомогою рівняння:

$$E_{\text{p}}^{\text{мін}} = E_{\text{рівн}} = \varphi_{\text{рівн}}(\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^-) - \varphi_{\text{рівн}}(2\text{H}^+ / \text{H}_2) \quad (5.4.3)$$

Проте реальна величина напруги (E_{p}) розкладу завжди більша, ніж теоретична, за рахунок поляризації електродів та омичних втрат. При проходженні струму I через розчин, опір якого R , омичні втрати складають IR . При рівноважних потенціалах на електродах зовнішній струм через електрод не проходить, струм йде, коли потенціали електродів відхиляються від рівноважних значень. Тож для розрахунку використовують рівняння, в яке входять нерівноважні потенціали та омичні витрати:

$$E_{\text{p}} = \varphi(\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^-) - \varphi(2\text{H}^+ / \text{H}_2) + IR \quad (5.4.4)$$

Відхилення потенціалу електроду від рівноважного значення називається *поляризацією* (або *перенапругою*) електрода, позначається як η . Потенціали електродів при певному значенні струму пов'язані з їх рівноважними значеннями наступним чином:

$$\varphi(\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^-) = \varphi_{\text{рівн}}(\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^-) + \eta_{\text{a}} \quad (5.4.5\text{a})$$

$$\varphi(2\text{H}^+ / \text{H}_2) = \varphi_{\text{рівн}}(2\text{H}^+ / \text{H}_2) + \eta_{\text{к}} \quad (5.4.5\text{б})$$

де $\eta_{\text{к}}$ та η_{a} – це поляризація катоду та аноду, відповідно. Враховуючи (5.4.5) рівняння (5.4.4) приймає такий вигляд:

$$E_{\text{p}} = E_{\text{рівн}} + (\eta_{\text{a}} - \eta_{\text{к}}) + IR. \quad (5.4.6)$$

Оскільки при електролізі $\eta_{\text{к}} < 0$, а $\eta_{\text{a}} > 0$, то $E_{\text{p}} > E_{\text{рівн}}$.

Причиною виникнення перенапруги може бути будь яка сповільнена стадія процесу електролізу. Так, наприклад, при великій силі струму, лімітуючою стадією може бути дифузія

іонів, що розряджаються на електроді, з розчину до поверхні електроду. В цьому випадку говорять про концентраційну поляризацію електродів, і перенапряга потрібна для того, щоб пришвидшити процес дифузії іонів. Причиною перенапряги може бути також повільна стадія розряду іону, або повільна стадія рекомбінації адсорбованих розряджених частинок на поверхні електроду з утворенням молекули газу, що виділяється. Перенапряга в цьому випадку знижує енергію активації відповідної стадії, що пришвидшує перебіг цієї стадії.

Відзначимо також, що за певних умов подача потенціалу на електрод і проходження мінімального струму через нього не супроводжується електрохімічними перетвореннями окиснена форма ↔ відновлена форма. Справа у тому, що границя електроліт/електрод поляризована – існує надлишок позитивно заряджених частинок з одного боку, і негативно заряджених – з іншого боку границі поділу. Цей просторовий поділ заряду на поверхні називають подвійним електричним шаром (ПЕШ). Схема будови ПЕШ за Штерном представлена на рис. 5.4.1.

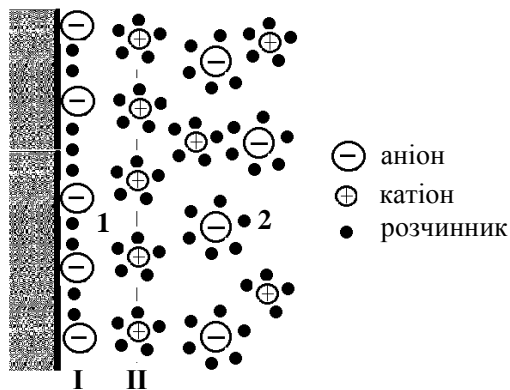


Рис. 5.4.1. Будова ПЕШ: 1 – щільний шар, 2 – дифузний шар, I, II – внутрішня та зовнішня площини Гельмгольца (див. пояснення в тексті)

Згідно моделі Штерна ПЕШ складається з щільного шару (1) між внутрішньою (I) та зовнішньою (II) площинами Гельмгольца та дифузного шару (2). Внутрішня площина Гельмгольца (I), складається із моношару специфічно

адсорбованих десольватованих іонів та молекул розчинника, які максимально близько примикають до поверхні. З водних розчинів специфічно адсорбуються, як правило, аніони, які легше поляризуються і менш гідратовані у порівнянні із катіонами. Зовнішня площина Гельмгольца (II) – це площина максимального наближення до поверхні сольватованих іонів, більша частина яких заряджені протилежно відносно шару (I), так званих протиіонів. Таким чином, прикладення до електроду певного додаткового потенціалу від зовнішнього джерела напруги може зумовити перерозподіл заряду ПЕШ та специфічну адсорбцію чи десорбцію десольватованих іонів (при цьому відбувається певна додаткова поляризація електродів). Оскільки електрохімічні перетворення окисненої та відновленої форм при цьому не відбуваються, то говорять про проходження **нефарадеївських процесів**.

Типовий вигляд залежності струму при електролізі від поданої на електроди напруги має вигляд, наведений на рисунку 5.4.2.

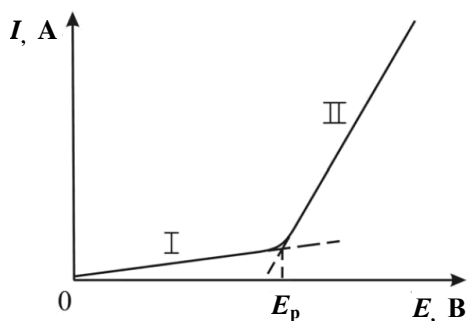


Рис. 5.4.3. Залежність сили току від напруги між електродами.

Ділянка (I), для якої спостерігаються мінімальні струми відповідає проходженню нефарадеївських процесів зарядження ПЕШ на аноді та катоді, а також мінімальному виділенню водню (та хлору) на електродах при тисках цих газів, що менші за атмосферний. Ділянка (II), для якої струм з напругою різко зростає, відповідає проходженню нормальних фарадеївських

процесів електролізу. На початку ділянки (II) досягаються такі значення потенціалів електродів, при яких починають перебігати електрохімічні реакції. З рисунку ясно, як з експериментальної залежності $I-E$ можна визначити напругу розкладу E_p . Для цього проводять дотичні до ділянок (I) і (II), і з точки їх перетину опускають перпендикуляр на вісь абсцис.

Слід відзначити, що розрядження водню та галогенів на платинових електродах не супроводжується зазвичай великими перенапругами. Крім того, при малому струмі I омичні витрати є незначними. Тож, в цьому випадку напруга розкладу близька до рівноважної ЕРС відповідного гальванічного елемента

Методика проведення експерименту

Експериментальне вимірювання напруги розкладу галогеноводневих кислот здійснюють за допомогою поляризаційного приладу, схему якого наведено на рисунку 5.4.3.



Напруга від джерела постійного струму 1 ($E_{дж}$) подається на реостат 3, який в схемі виконує функцію розподільника напруги: з нього можна знімати будь-яку різницю потенціалів у межах від 0 (рухливий контакт реостата 4 знаходиться в крайньому лівому положенні) до $E_{дж}$ (контакт 4 в крайньому правому положенні). Знята різниця потенціалів визначається за допомогою вольтметра 5 і подається на електроди робочої електролітичної комірки 6. Сила струму, що проходить через електроліт, вимірюється міліамперметром 7.

Послідовність виконання роботи

Для дослідження використовують готовий розчин хлоридної кислоти. Бромідну та йодидну кислоти готують безпосередньо перед дослідженням, використовуючи сухі солі NaBr, NaI та розчин HCl.

Для виконання експериментальних вимірювань комірку 6 заповнюють досліджуванним електролітом (галогеноводневою кислотою). Рухливі контакти реостатів 4 і 9 встановлюють в крайнє ліве положення, після чого включають вимикач 2. Експеримент проходить у два етапи: на першому етапі підбирається оптимальний опір шунта 8, на другому – вимірюється залежність сили струму в комірці від напруги подану на електроди, тобто знімаються покази для побудови $I-E$ кривої.

Вибір оптимального опору шунта. Цей етап необхідний для того, щоб при кожному вимірюванні використовувати всю шкалу міліамперметра. Пересуваючи рухливий контакт 4 праворуч, поступово збільшують напругу, поки на електродах не почнуть утворюватись бульбашки газу. Вольтметр 5 при цьому покаже наближене значення напруги розкладу E_p , а стрілочка міліамперметра залишиться практично на нульовій позначці, бо опір шунта є нульовим і увесь струм іде поза приладом. Напругу на електродах збільшують приблизно на 0,5 В порівняно з наближеним значенням E_p . Пересуваючи рухливий контакт 9 шунта до того моменту, поки стрілка міліамперметра відхилиться до крайніх правих позначок шкали.

Вимірювання $I-E$ кривої. Пересуваючи рухливий контакт 4 праворуч, поступово збільшують напругу на електродах, зупиняючись через 0,1 – 0,2 В. Інтервал зміни напруги між зупинками обирають з урахуванням раніше знайденого наближеного значення E_p таким чином, щоб одержати достатню кількість точок (7–10), для проведення початкової ділянки $I-E$ кривої. На кожній зупинці вичікують 2–3 хв, після чого відмічають показання вольтметра і міліамперметра. При наближенні до очікуваного значення напруги розкладу інтервали зміни напруги між зупинками слід зменшити, для того щоб кількість зупинок на шкалі міліамперметра (а отже, і

кількість експериментальних точок) була достатньою для побудови кінцевої ділянки $I-E$ кривої. Після закінчення експерименту рухливий контакт 4 повернути в крайнє ліве положення.

Використовуючи отримані експериментальні дані будують поляризаційні криві в координатах $I-E$ (рис.5.4.2). Провівши дотичні до ділянок (I) та (II) поляризаційної кривої і опустивши із точки перетину перпендикуляр на вісь абсцис, знаходять величину E_p для відповідної галогеноводневої кислоти.

Відзначимо, що умови проведення експерименту підібрані таким чином, що отримане значення E_p буде близьким до $E_{\text{рівн}}$.

Література:

1. Лабораторний практикум з фізичної хімії для студентів хімічного факультету / упоряд. В. К. Яцимирський, Б. В. Єременко та ін. – К.: ВПЦ "Київський університет", 1999. – С.124–129

2. Практические работы по физической химии / под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1982. – С. 180–194

3. Егорова К. В. Физическая химия. Часть III. Электрохимия: лабораторный практикум / К. В. Егорова, С. В. Курбатова. – Самара: Универс-групп, 2006. – 108 с.

4. Миомандр Ф. Электрохимия / Ф. Миомандр С. Садки, П. Одебер, Р. Меалле-Рено. – М.: Техносфера, 2008. – 360с.

Контрольні питання

1. Поясніть термін «напруга розкладу електроліту»
2. Яким чином мінімізують омичні втрати при проходженні електролізу?
3. Які процеси відбуваються на катоді та аноді при електролізі водних розчинів галогеноводневих кислот?
4. Яку будову має ПЕШ на границі поділу електрод/електроліт?
5. Поясніть терміни "фарадеевські процеси" та "нефарадеевські процеси", які відбуваються в електролітичній комірці при прикладенні напруги до її електродів.

6. Поясніть вигляд поляризаційної кривої в координатах $I-E$, яку використовують для визначення напруги розкладу електролітів.

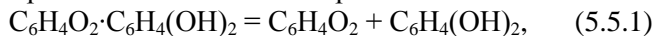
Лабораторна робота № 5.5 Потенціометричне титрування та визначення рН розчинів

Мета роботи. Опанувати методику потенціометричного титрування, визначити концентрацію розчину кислоти, розрахувати рН розчину кислоти та рН у точці еквівалентності.

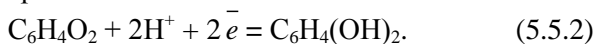
Теоретичні відомості

Перебіг багатьох процесів, що відбуваються як у природних, так і у штучних системах, визначається наявністю в розчинах іонів водню. Тому методи швидкого і точного визначення активності іонів водню мають велике значення. Найбільш зручним і точним методом є *потенціометричний метод* визначення рН, що ґрунтується на вимірюванні величини потенціалу електродів, обернених відносно іонів водню – водневого, хінгідронного, скляного.

В роботі використовується *хінгідронний* електрод. Він являє собою платинову пластинку, занурену в досліджуваний розчин, насичений хінгідромом – еквімолекулярною сполукою хінону і гідрохінону. У розчині встановлюється рівновага



а на електроді – рівновага



Рівняння Нернста для хінгідронного електрода має вигляд:

$$\varphi_{\text{ХГ}} = \varphi_{\text{ХГ}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Х}} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{ГХ}}}. \quad (5.5.3)$$

Оскільки хінон і гідрохінон утворюються в розчині внаслідок розпаду хінгідрону за рівнянням (5.5.1), їх концентрації (і активності) є рівними і у формулі (5.5.3) скорочуються. Тому вираз для електродного потенціалу хінгідронного електрода можна записати у такому вигляді (для температури 25°C):

$$\varphi_{\text{ХГ}} = \varphi_{\text{ХГ}}^{\circ} + 0,0591 \lg a_{\text{H}^+} = \varphi_{\text{ХГ}}^{\circ} - 0,059 \text{ рН}. \quad (5.5.4)$$

Потенціал хінгідронного електрода залежить, таким чином, тільки від концентрації іонів водню у розчині (тобто електрод є оберненим відносно іонів водню). Для виготовлення хінгідронного електрода у розчин, що досліджується, вносять таку кількість твердого хінгідрону, за якої частина його залишається в осаді після насичення розчину. Оскільки хінгідрон є малорозчинним у воді для насичення розчину потрібна дуже мала його кількість.

Для визначення рН розчину слід вимірювати потенціал хінгідронного електрода, який в даному випадку носить назву **індикаторного електрода**. Для цього вимірюють електрорушійну силу (ЕРС) гальванічного елемента, побудованого з індикаторного електрода та **електрода порівняння**, в даній роботі – це **хлорсрібний електрод** (див. роботу 5.1). ЕРС (E) гальванічного елемента, побудованого із хінгідронного та хлорсрібного електродів визначається таким чином:

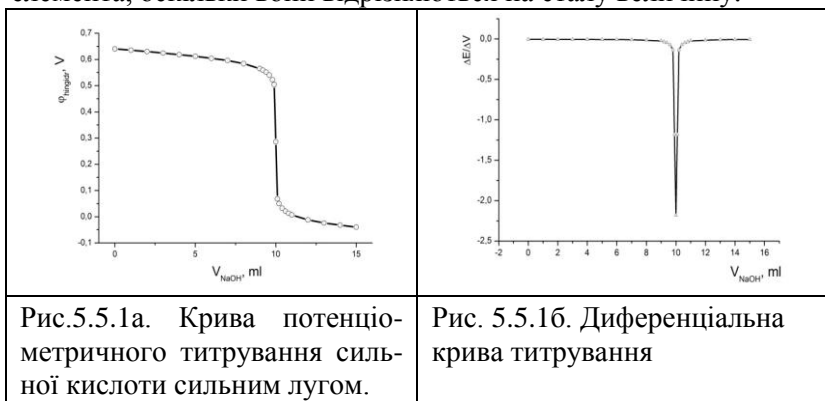
$$E = \varphi_{\text{ХГ}} - \varphi_{\text{AgCl|Ag}} = \varphi_{\text{ХГ}}^{\circ} - 0,059 \text{ рН} - \varphi_{\text{AgCl|Ag}} \cdot \quad (5.5.5)$$

Враховуючи, що стандартний електродний потенціал хінгідронного електрода $\varphi_{\text{ХГ}}^{\circ}$ при 25°C дорівнює 0,699 В, а потенціал хлорсрібного електрода, виготовленого на насиченому розчині КСІ за тих самих умов дорівнює 0,222 В, з рівняння (5.5.5) отримуємо такий вираз для рН досліджуваного розчину:

$$\text{рН} = \frac{0,477 - E}{0,059} \cdot \quad (5.5.6)$$

Потенціометричне титрування полягає у знаходженні еквівалентної точки за зміною потенціалу індикаторного електрода при поступовому додаванні розчину титранта до досліджуваного розчину. На рис.5.5.1а наведено приклад кривої титрування сильної кислоти (НСІ) розчином лугу (NaOH), яка показує зміну потенціалу індикаторного хінгідронного електрода, зануреного в розчин кислоти, від об'єму доданого розчину лугу. На початку титрування потенціал індикаторного електрода змінюється повільно, але при наближенні до точки еквівалентності швидкість зміни потенціалу зростає. В точці

еквівалентності, коли концентрація іонів водню різко зменшується і стає вкрай незначною, відбувається різка зміна потенціалу електрода. Точка еквівалентності відповідає точці перегину кривої титрування. Положення точки еквівалентності не зміниться, якщо замість величини потенціалу індикаторного електрода використовувати величину ЕРС гальванічного елемента, оскільки вони відрізняються на сталу величину.

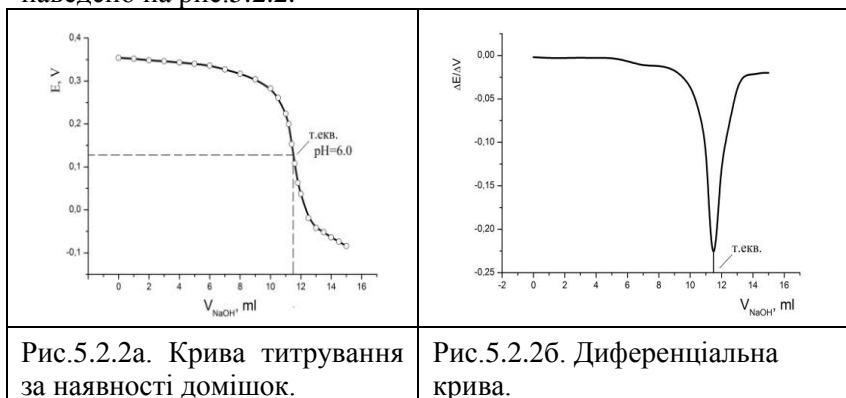


Для більш точного знаходження точки еквівалентності використовують диференціальну криву титрування. При цьому по осі ординат відкладають величину $\Delta E/\Delta V$ (відношення зміни ЕРС ΔE до об'єму порції титранту ΔV , що викликала цю зміну), а по осі абсцис, як і в попередньому випадку, об'єм титранту V . Приклад диференціальної кривої наведено на рис.5.5.1б. Точка еквівалентності відповідає вершині піку.

Крива титрування сильної кислоти сильним лугом як видно з рис.5.5.1 має різку зміну в точці еквівалентності і, відповідно гострий пік на диференціальній кривій. У точці еквівалентності розчин має рН, що дорівнює 7.

Якщо ж в якості титранту взяти розчин NaOH приготовлений задалегідь, він може містити певні домішки Na_2CO_3 внаслідок реакції з вуглекислим газом повітря. Наявність таких домішок призводить до того, що зміна потенціалу поблизу точки еквівалентності стає більш плавною, що пов'язано із наявністю рівноваги в системах $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ та $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, які відчутно

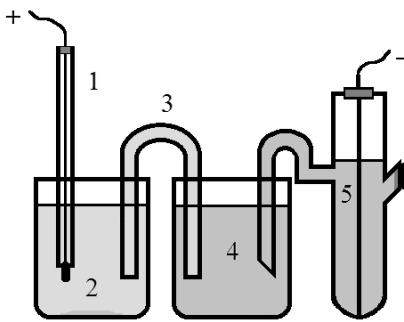
впливають на значення рН поблизу точки еквівалентності. Точка еквівалентності знаходиться за максимумом піку диференціальної кривої титрування, але рН в ній може дещо зміщуватися в бік менших від 7 значень, залежно від кількості поглинутого CO_2 . Приклад такої експериментальної кривої наведено на рис.5.2.2.



Потенціометричне титрування можна використовувати не тільки для реакцій нейтралізації, але й для інших, зокрема окисно-відновних реакцій. Метод можна використовувати для аналізу забарвлених та каламутних розчинів, його чутливість перевищує чутливість титрування з кольоровими індикаторами. Завдяки високій чутливості потенціометричне титрування використовують для визначення дуже слабких кислот та основ, сумішей кислот тощо.

Методика проведення експерименту

Під час роботи вимірюють електрорушійну силу гальванічного елемента, складеного з хінгідронного та хлорсрібного електродів, з'єднаних між собою сольовим містком як показано на рис.5.5.3. ЕРС вимірюють за допомогою потенціометра компенсаційним методом (див. роботу 5.1) для підвищення точності вимірів. Титрування робочого розчину кислоти здійснюється 0,1n розчином NaOH , який подається порціями з бюретки.



- 1 – хінгідронний електрод;
- 2 – досліджуваний розчин;
- 3 – сольовий місток;
- 4 – насичений розчин KCl;
- 5 – хлорсрібний електрод.

Рис.5.5.3. Схема гальванічного елемента для проведення потенціометричного титрування.

Послідовність виконання роботи

В роботі слід виконати спочатку тренувальну задачу, з відомою кількістю розчину HCl відомої концентрації. У разі отримання очікуваних результатів, проводять потенціометричний аналіз розчину, для якого невідомі або об'єм, або концентрація кислоти. Титрування проводять таким чином:

1. Складають гальванічний елемент з хінгідронного та хлорсрібного електродів. Для виготовлення хінгідронного електрода в склянку наливають досліджуваний розчин, додають невелику кількість хінгідрону і вміст добре розмішують. Вимірюють початкове значення ЕРС складеного елемента.

2. У досліджуваний розчин з бюретки починають додавати 0,1 н. розчин NaOH порціями по 0,5 мл. Після кожної доданої порції лугу розчин ретельно перемішують і вимірюють його ЕРС.

3. Під час титрування слідкують за зміною ЕРС гальванічного елемента. При наближенні до точки еквівалентності величина ЕРС і її похідна $\Delta E / \Delta V$ починають сильніше змінюватися. В цей час луг додають меншими порціями (по 0,1–0,2 мл).

4. Коли після проходження точки еквівалентності зміна ЕРС та її похідної починають зменшуватись, порції розчину лугу знову збільшують до 0,5 мл.

5. По мірі збільшення рН розчину, потенціал хінгдронного електроду поступово зменшується і врешті поблизу рН = 8 зрівнюється з потенціалом хлорсрібного електроду. У цей момент знак ЕРС гальванічного елемента змінюється, тож необхідно поміняти місцями кінці провідників на клеммах потенціометра. Титрування продовжують до отримання трьох-чотирьох вимірів після зміни знаку ЕРС.

Обробка результатів

Для кожної задачі (тренувальної і контрольної):

1. Будують залежність ЕРС від об'єму доданого лугу і диференціальну криву потенціометричного титрування. За розташуванням піку диференціальної кривої визначають точку еквівалентності і кількість лугу, що пішла на титрування.

2. Розрахунки кількості або концентрації розчину кислоти (залежно від того, що невідомо) проводять за рівнянням

$$C_{\text{кисл}} V_{\text{кисл}} = C_{\text{луг}} V_{\text{луг}} \quad (5.5.7)$$

3. Також розраховують рН вихідного розчину кислоти та рН в точці еквівалентності.

Література

1. Лабораторний практикум з фізичної хімії для студентів хімічного факультету / упоряд. В. К. Яцимирський, Б. В. Єременко та ін. – К.: ВЦ "Київський університет". 1999. – С. 135–143.

2. Практикум по физической химии / под ред. И. В. Кудряшова. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1986. – С. 317–319.

3. Крешков А. П. Основы аналитической химии. В 3-х томах / А. П. Крешков. – М.: Химия, 1971. Т.2. – Гл. VIII. – С. 416–418.

Контрольні питання

1. Які електроди обернені відносно іонів водню вам відомі?
2. В чому полягає метод потенціометричного титрування?
3. Поясніть переваги методу потенціометричного титрування.
4. Запишіть рівняння Нернста для хінгдронного та хлорсрібного електродів. Як ЕРС гальванічного елемента складається з потенціалів окремих електродів?

6. СТАТИСТИЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

Розподілення Больцмана за енергіями. Сума станів та її зв'язок з основними термодинамічними функціями. Молекулярні суми станів для поступального, обертального, коливального та електронного рухів.

Статистична термодинаміка ідеального газу. Статистична теорія теплоємності молекул та твердих тіл.

Розрахунок констант рівноваги хімічної реакції методом статистичної термодинаміки.

Розрахункова лабораторна робота № 6.1

Статистичний розрахунок термодинамічних властивостей ідеальних газів та констант рівноваги реакцій за їх участю

Мета роботи. Розрахувати різноманітні термодинамічні властивості ідеальних газів та провести порівняльний аналіз результатів розрахунків.

Теоретичні відомості

Статистична термодинаміка надає можливість розрахувати термодинамічні властивості різноманітних речовин, виходячи з даних про їх внутрішню будову, тобто про енергії електронних рівнів, про частоти коливань в молекулах та кристалах, про геометрію молекул тощо. Найлегше і найточніше розрахувати термодинамічні властивості можна для ідеальних газів, оскільки їх молекули між собою не взаємодіють, тож внутрішня енергія та ентропія ідеального газу не залежать від взаємного розташування часточок в просторі. Дуже часто результати теоретичного розрахунку термодинамічних властивостей ідеального газу, отримані методами статистичної термодинаміки, будуть більш точними, ніж результати ретельних експериментальних досліджень, тож з погляду витрат ресурсів теоретичні методи є вкрай привабливими та ефективними. Навіть, якщо газ не можна вважати зовсім ідеальним, відхиленнями від ідеальності в більшості випадків можна знехтувати практично без втрати точності результатів. Для того, щоб потренуватися в проведенні статистико-

термодинамічних розрахунків та інтерпретації їх результатів вам пропонується ця робота.

В таблиці 6.1.1 наведені дані для розрахунку термодинамічних властивостей водню, азоту та аміаку методом статистичної термодинаміки.

Таблиця 6.1.1.

Вихідні дані для проведення статистичних розрахунків термодинамічних властивостей відповідних молекул

Газ	Молекулярна маса M , кг/моль	Момент інерції I , кг·м ²	Числа симетрії σ	Характеристична температура θ , К
H ₂	$2,016 \cdot 10^{-3}$	$4,602 \cdot 10^{-48}$	2	6331,22
N ₂	$28,013 \cdot 10^{-3}$	$1,402 \cdot 10^{-46}$	2	3392,70
NH ₃	$17,030 \cdot 10^{-3}$	$3,298 \cdot 10^{-47}$	3	1366,85 *(1)
				2340,62 (2)
				4781,17 (1)
				4954,29 (2)

*В дужках вказана виродженість даного коливання, тобто кількість різних незалежних коливань з даною частотою, які існують в молекулі.

Для реакції утворення NH₃ при 0К $\Delta U_0^0 = -38\,950$ Дж/моль

На основі наведених даних можна виконати ряд розрахунків, таких як запропоновані нижче, або подібних. Наприклад:

1) Розрахувати поступальну, обертальну та коливальну статистичні суми при обраній викладачем температурі T , а також відповідні внески в ентропію для молекул H₂ та N₂. Порівняти ці внески для двох молекул та пояснити отриманий результат.

2) Розрахувати поступальну, обертальну та коливальну статистичні суми при обраній викладачем температурі T , а також відповідні внески в ентропію для молекул H₂ та NH₃. Порівняти ці внески для двох молекул та пояснити отриманий результат.

3) Розрахувати $\Delta(H_T^0 - U_T^0)$, ΔS_T^0 та $\Delta(G_T^0 - U_T^0)$ реакції утворення аміаку при обраній викладачем температурі T .

4) Розрахувати молекулярні статистичні суми та константу рівноваги реакції утворення аміаку при обраній викладачем температурі T .

Окремі **статистичні суми** розраховуються за формулами:

1) поступальна:

$$Q_{\text{пост}} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} v = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{kT}{p}, \quad (6.1.1)$$

де h – стала Планка, k – стала Больцмана, m – маса молекули (кг), v – об'єм (м^3), що припадає на 1 молекулу, який за тиску p може бути розрахований за формулою $v = kT/p$;

2) обертальна для лінійних молекул:

$$Q_{\text{об}} = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2}, \quad (6.1.2)$$

де I – момент інерції молекули ($\text{кг} \cdot \text{м}^2$);

3) обертальна для нелінійних молекул:

$$Q_{\text{об}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} (I_x I_y I_z)^{\frac{1}{2}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} I^{\frac{3}{2}} \quad (6.1.3)$$

де $I = \sqrt[3]{I_x I_y I_z}$ – момент інерції нелінійної молекули ($\text{кг} \cdot \text{м}^2$);

4) коливальна:

$$Q_{\text{кол}}^{\text{на 1 кол}} = \frac{1}{1 - \exp(-\theta/T)} \quad (6.1.4)$$

– на 1 коливання з характеристичною температурою θ К, або

$$Q_{\text{кол}} = \prod_{j=1}^{3n-6} Q_{\text{кол},j} = \prod_{j=1}^{3n-6} \frac{1}{1 - \exp(-\theta_j/T)} \quad (6.1.5)$$

– на всі $(3n-6)$ коливань, які є в n -атомній молекулі.

Для практичних розрахунків поступальної і оберальної статистичних сум їх краще обраховувати у вигляді натуральних логарифмів, об'єднавши всі константи в один доданок. Тоді маємо:

а) для поступальної суми

$$\ln Q_{\text{пост}} = \ln \frac{(2\pi)^{3/2} R^{5/2}}{N_A^4 h^3} + \frac{5}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln M - \ln p, \quad (6.1.6)$$

В цій формулі в знаменнику для логарифму константи з'явився множник N_A^4 , який виник внаслідок переходу від маси однієї молекули m до маси 1 моль M (молярну масу також слід підставляти в кг/моль), а також від сталої Больцмана k до універсальної газової сталої R ;

б) для обертальної суми (лінійні молекули):

$$\ln Q_{\text{об}} = \ln \frac{8\pi^2 k}{h^2} + \ln I + \ln T - \ln \sigma. \quad (6.1.7)$$

в) для обертальної суми (нелінійні молекули):

$$\ln Q_{\text{об}} = \ln \left(\frac{(8k)^{\frac{3}{2}} \pi^{\frac{7}{2}}}{h^3 \sigma} \right) + \frac{3}{2} \ln I + \frac{3}{2} \ln T - \ln \sigma \quad (6.1.8)$$

Термодинамічні функції (мольні) відповідного газу розраховуються за формулами:

1) ентальпія

а) поступальний внесок $H_{\text{пост}}^{\circ} - U_0^{\circ}$ в ентальпію газу завжди дорівнює $5/2 RT$;

б) обертальний внесок $H_{\text{об}}^{\circ} - U_0^{\circ}$ в ентальпію газу той самий, що і у внутрішню енергію, і завжди дорівнює RT для лінійних молекул, або $3/2 RT$ для нелінійних молекул;

в) коливальний внесок $H_{\text{кол}}^{\circ} - U_0^{\circ}$ в ентальпію (та у внутрішню енергію) газу на одне коливання становить

$$H_{\text{кол}}^{\circ} - U_0^{\circ} = R \frac{\theta_{\text{кол}}}{\exp(-\theta_{\text{кол}}/T) - 1} \quad (6.1.9)$$

2) ентропія

Загальна формула для обчислення будь-якого внеску в ентропію має вигляд

$$S_{\text{пост}} = R \ln Q + RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_p. \quad (6.1.10)$$

Звідси виведені нижче подані формули для окремих внесків.

а) Поступальний внесок в ентропію газу становить:

$$S_{\text{пост}} = R \ln \frac{(2\pi)^{3/2} R^{5/2}}{N_A^4 h^3} + \frac{5}{2} R + \frac{3}{2} R \ln M + \frac{5}{2} R \ln T - R \ln p. \quad (6.1.11)$$

Константа $S_0 = R \ln \frac{(2\pi)^{3/2} R^{5/2}}{N_A^4 h^3} + \frac{5}{2} R$ однакова для всіх газів.

б) Обертальний внесок в ентропію газу для лінійних молекул:

$$S_{\text{об}} = \left(R \ln \frac{8\pi^2 k}{h^2} + R \right) + R \ln I + R \ln T - R \ln \sigma. \quad (6.1.12)$$

в) Обертальний внесок для нелінійних молекул:

$$S_{\text{об}} = R \ln \left(\frac{(8k)^{\frac{3}{2}} \pi^{\frac{7}{2}}}{h^3 \sigma} \right) + \frac{3}{2} R + \frac{3}{2} R \ln I + \frac{3}{2} R \ln T - R \ln \sigma. \quad (6.1.13)$$

г) Коливальний внесок в ентропію газу на одне коливання становить:

$$S_{\text{кол}} = R \frac{\theta_{\text{кол}}/T}{\exp(-\theta_{\text{кол}}/T) - 1} + R \ln Q_{\text{кол}}. \quad (6.1.14)$$

Для умовної хімічної реакції $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$, знаючи статистичні суми, ентальпії, ентропії речовин, що беруть участь у цій реакції, а також тепловий ефект ΔU_0° реакції при 0K, можна розрахувати ΔG_T° для цієї реакції при різних температурах:

$$\Delta \left(G_T^{\circ} - U_0^{\circ} \right) = \Delta \left(H_T^{\circ} - U_0^{\circ} \right) - T \Delta S^{\circ} \quad (6.1.15)$$

Можна також розрахувати константу рівноваги цієї реакції за формулою:

$$K_p = \frac{Q_C^\gamma \cdot Q_D^\delta}{Q_A^\alpha \cdot Q_B^\beta} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta U_0^o}{RT}\right) \quad (6.1.16)$$

Література

1. Яцимирський В. К. Фізична хімія / В. К. Яцимирський. – К.: Ірпінь: ВТФ «Перун», 2007. – С. 308–324.
2. Физическая химия, в 2 т. / под ред. К. С. Краснова. – М.: Высшая школа, 2001. –Т. 1. – С. 353–363
3. Роїк О. С. Фізична хімія. Основи термодинаміки / О. С. Роїк, Н. І. Усенко. – К.: ВПЦ “Київський університет”, 2010. – С. 194–240

Контрольні питання

1. Що таке молекулярна статистична сума в розподілі Больцмана?
2. Виходячи з якої інформації виводяться формули для обчислення молекулярних статистичних сум для окремих видів руху?
3. Чому внески поступального руху в ентальпію ідеального газу завжди однакові для всіх газів?
4. Від яких властивостей молекули залежать внески поступального, обертального та коливального молекулярних рухів в ентропію ідеального газу?