

Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

**ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ
З ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ.
ХІМІЧНА КІНЕТИКА І ЕЛЕКТРОХІМІЯ**

м. Івано-Франківськ-2018

УДК 541.1(075)
ББК 24.54я73
Д44

*Рекомендовано Вченою радою факультету природничих наук
№3 від 19 квітня 2018р.
як навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів*

Складанюк Р.В., Складанюк М.Б., Шийчук О.В. Лабораторний практикум з фізичної хімії. Хімічна кінетика і електрохімія: Навчально-методичний посібник. – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В.Стефаника, 2018. – 68 с.

Практикум містить методичні рекомендації до лабораторних робіт з фізичної хімії. Кожна робота містить теоретичні відомості, необхідні для розуміння суті досліджуваного фізико-хімічного процесу. Детально викладено порядок виконання робіт і обробки результатів експерименту. Наводяться запитання для самопідготовки, для допуску до роботи, захисту звітів і написання колоквиумів.

Посібник рекомендований студентам вищих навчальних закладів освітнього рівня «бакалавр», які навчаються за спеціальностями: «хімія», «хімічна технологія», «біохімія», «біологія», «фізика», «фізичне матеріалознавство», «хімічне матеріалознавство», «агрохімія та ґрунтознавство» тощо. Може бути корисним для студентів і викладачів навчальних закладів, де вивчається предмет “Фізична хімія”.

Рецензенти:

І.Ф. Миронюк - доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри хімії ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

В.О. Коцюбинський - доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

Всі права застережені

© Прикарпатський національний
університет імені Василя Стефаника
All rights reserved

© Сіренко Геннадій Олександрович
Складанюк Марія Богданівна

ISBN

ЗМІСТ

Вступ	4
1. Правила роботи в хімічній лабораторії	5
2. Організація лабораторного практикуму	6
3. Обробка результатів фізико-хімічних вимірювань	7
3.1. Хімічна кінетика	12
<i>Робота 1. Визначення порядку та константи швидкості реакції окиснення йодид-йону персульфатом калію</i>	12
<i>Робота 2. Дослідження швидкості гідролізу оцтового ангідриду методом кондуктометрії</i>	15
<i>Робота 3. Влив концентрації реагентів та температури на швидкість взаємодії тіосульфату натрію з сульфатною кислотою</i>	17
<i>Робота 4. Визначення константи рівноваги хімічної реакції</i>	20
<i>Робота 5. Кінетика фотолізу пероксиду водню</i>	22
<i>Робота 6. Вплив каталізатора на розклад пероксиду водню</i>	26
<i>Робота 7. Кінетика процесів розчинення та дифузії у водних розчинах</i>	30
<i>Робота 8. Топохімічні закономірності реакції розпаду перманганату калію</i>	33
3.2. Електрохімія	37
<i>Робота 9. Визначення ЕРС гальванічних елементів</i>	37
<i>Робота 10. Термодинамічні характеристики окисно-відновних процесів</i>	41
<i>Робота 11. Визначення числа переносу йонів електролітів</i>	44
<i>Робота 12. Визначення граничної молярної електропровідності</i>	49
<i>Робота 13. Визначення ступеня та константи дисоціації слабкої кислоти методом потенціометрії</i>	52
<i>Робота 14. Закономірності електролізу</i>	54
<i>Робота 15. Електрохімічна корозія і методи захисту від корозії</i>	58
4. Література	66
5. Додатки	67

ВСТУП

Лабораторний практикум є важливою складовою навчального курсу з дисципліни “Фізична хімія”. Його метою є набуття студентами вмінь і навичок експериментального вимірювання фізичних і хімічних величин, які описують перебіг хімічного процесу.

Навчальний посібник охоплює два розділи фізичної хімії: “Хімічна кінетика” і “Електрохімія”. Окремо виділено загальні правила техніки безпеки і експериментальної роботи в лабораторії, вимоги до допуску і оформлення лабораторних робіт, включно з порадами до аналітичних та графічних методів обробки експериментальних результатів. До кожної лабораторної роботи є короткі теоретичні відомості, оскільки багато з робіт виконуються студентами з випередженням лекційного матеріалу. Подано основні поняття, визначення і рівняння, які необхідні для розуміння суті досліджуваного явища, мету роботи і методику її виконання. Етапи проведення експериментів описані максимально повно і детально, наводяться робочі формули для обчислень. Методичні вказівки доповнено контрольними запитаннями, що дає змогу студенту самостійно підготуватись до захисту лабораторної роботи.

Посібник укладено таким чином, щоб якомога ширше охопити сучасні фізико-хімічні методи дослідження, як з точки зору принципу дії, так і апаратурного оформлення. Методики вимірювань можуть бути використані для завдань як навчального, так і дослідницького характеру.

1. ПРАВИЛА РОБОТИ В ХІМІЧНІЙ ЛАБОРАТОРІЇ

Перед початком роботи студенти проходять обов'язковий інструктаж з техніки безпеки і розписуються у спеціальному журналі

Вимоги безпеки перед початком роботи

1. В лабораторії слід перебувати в халаті і дотримуватись тишини. Робоче місце повинно утримуватись в чистоті і порядку. На робочому столі можуть знаходитись тільки необхідні прилади і робочий зошит.

2. Перед початком виконання лабораторної роботи необхідно ознайомитись з фізико-хімічними властивостями речовин, що використовуються і утворюються в процесі хімічної реакції, а також з інструкціями і правилами користування вимірювальною апаратурою.

Вимоги техніки безпеки під час виконання роботи

1. Приступати до виконання роботи лише тоді, коли чітко усвідомлені мета і завдання, обмірковані окремі етапи виконання роботи.

2. Роботи з отруйними, леткими та їдкими речовинами виконувати тільки у витяжній шафі.

3. Під час роботи в лабораторії слід бути максимально обережним. Неакуратність і неухважність можуть бути причиною нещасного випадку.

4. Не нахилятися над посудинами, які містять рідини у стані кипіння.

5. При розведенні концентрованої сірчаної кислоти вливати кислоту у воду (а не навпаки) невеликими порціями при перемішуванні.

6. Забороняється працювати з вогнебезпечними речовинами поблизу увімкнених електроприладів і відкритого вогню.

7. Забороняється нюхати речовини.

8. Не можна використовувати для дослідів речовини з посуду і упаковок без етикеток чи з етикетками з нерозбірливими надписами.

9. При потраплянні на шкіру кислоти чи лугу необхідно промити місце ураження великою кількістю води, а потім – при ураженні кислотою – 3%-ним розчином соди, а при ураженнях лугами – 3 % розчином борної кислоти.

10. При потраплянні реактивів в очі слід промити їх струменем води. При отруєннях газами необхідно забезпечити постраждалому приплив свіжого повітря.

11. Для запобігання отруєнь в лабораторіях категорично забороняється зберігати і приймати їжу.

12. Необхідно негайно прибрати випадково розлиті і розсипані речовини.

13.

Вимоги техніки безпеки після закінчення роботи

Після завершення роботи потрібно вимити руки. Впорядкувати робоче місце. Гранули і шматки металів не викидати, а складати в спеціальний посуд і здавати лаборанту. Забороняється виносити речовини з лабораторії.

У випадку порушення правил техніки безпеки або непередбаченої ситуації слід невідкладно повідомити викладачу.

2. ОРГАНІЗАЦІЯ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМУ

До лабораторної роботи допускаються студенти, які пройшли процедуру допуску, а також оформили і захистили звіт з попередньої роботи, якщо заняття не перше в семестрі. Для допуску необхідно підготуватись щодо теоретичних знань з даної роботи, усвідомити мету, завдання, порядок проведення експерименту. Для цього можна використати теоретичний матеріал, поданий до кожної лабораторної роботи, а для глибшого розуміння теми – літературні посилання подані наприкінці інструкції. При оформленні лабораторних робіт слід керуватись наступними правилами:

1. Вказати назву, мету роботи.
2. Вказати реактиви і обладнання, що використовується,
3. Стисло подати теоретичний матеріал, що стосується даної роботи.
4. Описати хід виконання роботи.
5. Навести результати вимірювань і розрахунків.
6. За результатами роботи сформулювати висновок з відповідними обґрунтуваннями.

При захисті лабораторної роботи перевіряються виконані розрахунки, оцінюється оформлення і правильність побудови графіків, аналізується логічність висновків, оцінюються відповіді на теоретичні запитання. Під час підготовки з теорії слід керуватись контрольними запитаннями, наведеними в методичних вказівках до роботи.

При оформленні звіту з лабораторної роботи рекомендується використовувати програмне забезпечення *Microsoft Excel* або інші електронні таблиці для:

- побудови графічних залежностей;
- пошуку рівнянь регресії за методом найменших квадратів;
- розрахунку статистичних параметрів вибірки експериментальних даних (середнє арифметичне, середнє і стандартне відхилення, дисперсія, довірчий інтервал для різного рівня довірчої ймовірності тощо).

3. ОБРОБКА РЕЗУЛЬТАНІВ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВИМІРЮВАНЬ

Представлення результатів вимірювань. Результат будь-якого вимірювання відрізняється від дійсного значення вимірюваної величини внаслідок експериментальної похибки. Похибки при проведенні хімічного експерименту можуть виникати практично на будь-якому з етапів, від відбору проби до обчислення результатів, в тому числі за рахунок кінцевих похибок вимірювання об'єму мірною посудом, похибок використовуваних приладів, чистоти реактивів і т. д.

Результат вимірювання, поданий у вигляді числа, повинен містити стільки цифр, щоб тільки крайня справа цифра була недостовірною. Якщо похибка вимірювання не вказана, то, приймається, що остання цифра справа має похибку ± 1 . Результати вимірювань повинні містити тільки значущі цифри, тобто всі достовірні і першу із недостовірних. Значущими цифрами є всі цифри числа, за винятком нулів, які зліва. Наприклад, число 0,175 містить три значущі цифри, а число 0,001050 — чотири значущі цифри.

При виконанні математичних операцій результат повинен містити стільки значущих цифр після коми, скільки їх має число з найменшою їх кількістю. Значущими цифрами логарифму є тільки цифри мантиси, а характеристика не є значущою цифрою, бо вона вказує лише на порядок числа. Наприклад, значущими цифрами числа $5,27 \times 10^8$ є 5,27 (мантиса), а 10^8 (характеристика) – не впливає на число значущих цифр при логарифмуванні. Наприклад, якщо виходить, що $\lg 5,27 \times 10^8 = 8,7218$, то результат логарифмування числа $5,27 \cdot 10^8$ повинен бути поданий у вигляді 8,72 – з трьома значущими цифрами.

Якщо вимірювані величини виражаються багаторозрядними числами, то їх записують через множник $10^{\pm n}$, який ставлять поруч з умовним позначенням або назвою цих величин.

Інтерполяція та екстраполяція. При проведенні фізико-хімічних розрахунків буває потрібним застосовувати методи інтерполяції або екстраполяції.

Інтерполяція — це знаходження проміжного значення величини, яка знаходиться між двома відомими значеннями. Аналітично значення функції y , яка відповідає значенню аргумента x , і лежить між двома табличними значеннями $(x_1; y_1)$ і $(x_2; y_2)$, обчислюють за формулою:

$$y = y_1 + \frac{(y_2 - y_1)}{(x_2 - x_1)} \cdot (x - x_1) \quad (1)$$

Суть графічного методу інтерполяції представлено на рис. 1а. Для знаходження величини y будують графік залежності, маючи значення $(x_1; y_1)$ і $(x_2; y_2)$, з'єднують точки прямою лінією і проводять перпендикуляр від осі абсцис до перетину з графіком. На осі y знаходять потрібне значення функції.

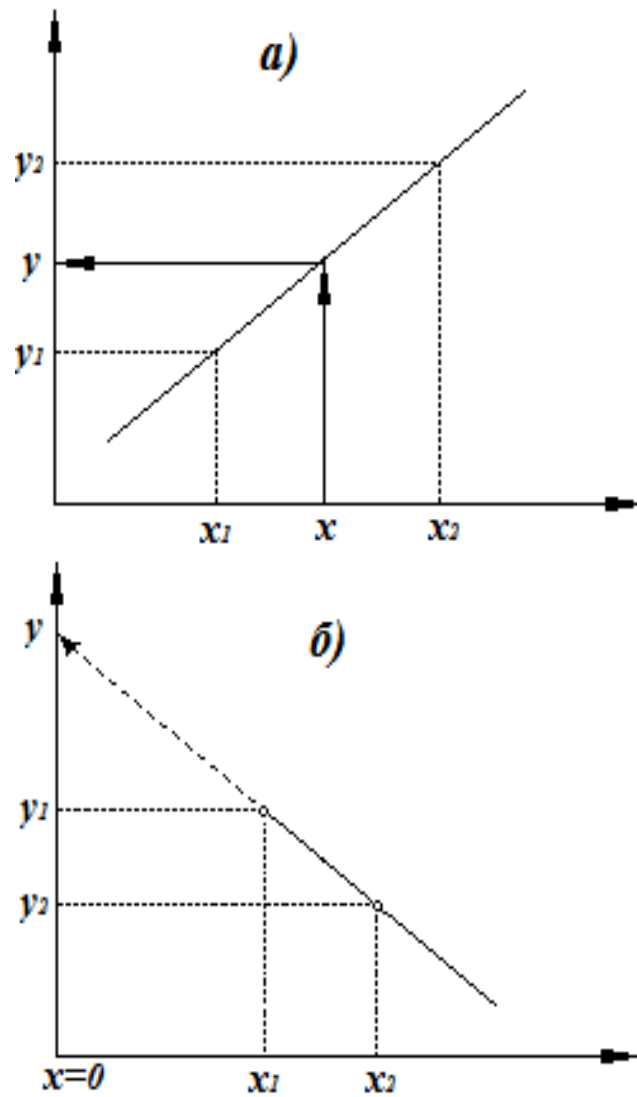


Рис.1. Визначення необхідної величини графічним методом інтерполяції (а) та екстраполяції (б).

Якщо необхідне значення функції не вкладається в інтервал між відомими значеннями, використовують метод екстраполяції. Для цього залежність, побудовану за відомими даними, продовжують графічно до потрібної точки. На рис. 1б наведено приклад графічної екстраполяції для знаходження значення функції в точці $x=0$.

Побудова графічних залежностей. При дослідженні експериментальної залежності результати зручно подавати у вигляді графіка, на осі абсцис якого відкладають значення змінного параметру, а на осі ординат – значення функції. Точність величин, які визначають за графіком, залежить від правильності його побудови, тому слід керуватися такими правилами:

1. Розмірність осей підбирається таким чином, щоб графік по можливості займав усе координатне поле. На рис. 2 а і б наведено приклади побудови графіка на основі однакових вихідних даних. Правильно вибрано параметри осей на графіку 2б.

2. На осях координат повинні бути вказані позначки величин та їх розмірність.

3. Лінії апроксимації проводяться за методом найменших квадратів (рис. 3).

4. При графічному поданні експериментальних даних доцільно вказувати межі довірчого інтервалу (рис. 3). Графік на рис. 3 побудовано з використанням методу найменших квадратів і нанесенням стандартної Y -похибки. Вказування довірчого інтервалу на графіку дозволяє наочно оцінити вплив похибок на вигляд одержаної залежності.

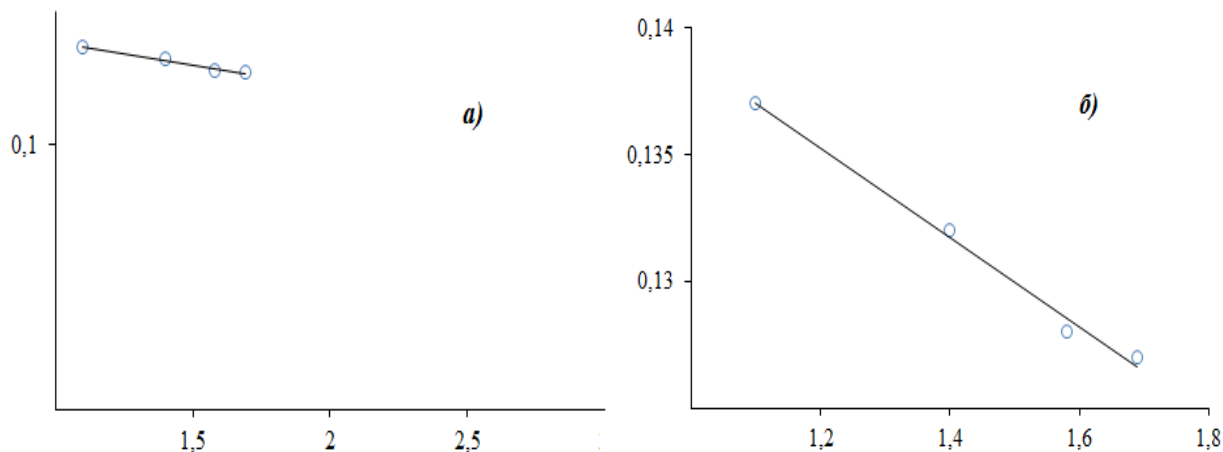


Рис. 2. Приклади неправильної (а) і правильної (б) побудови графіків.

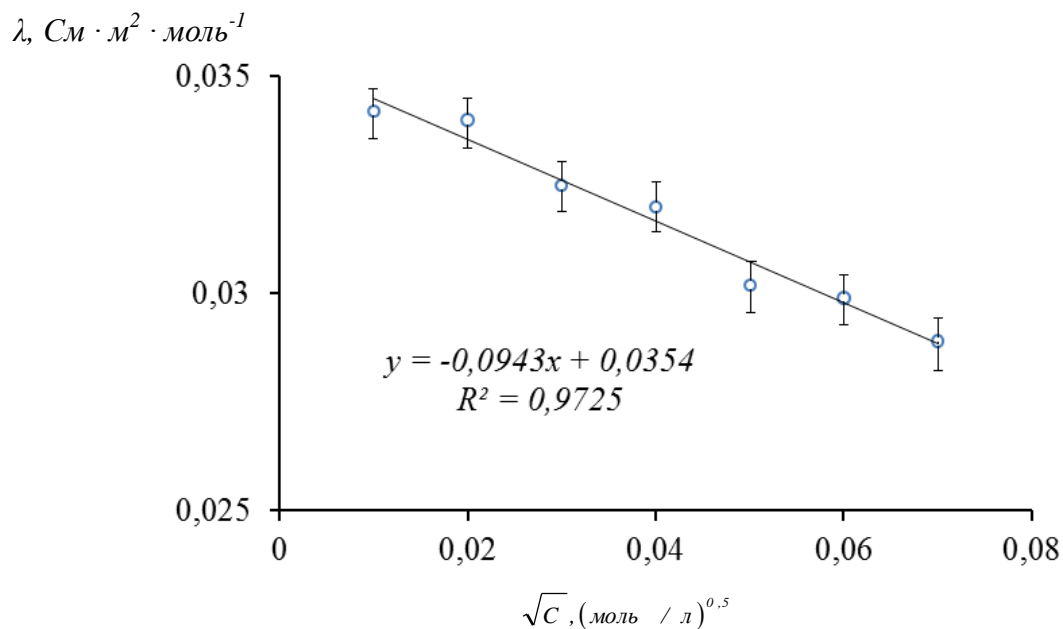


Рис. 3. Приклад представлення експериментальних даних.

Обробка результатів за методом найменших квадратів. Для одержання лінійних залежностей, які найбільш повно відповідають вихідним експериментальним даним, доцільно використовувати регресійний аналіз.

Лінійний регресійний аналіз полягає в апроксимації даних за методом найменших квадратів у відповідності до рівняння:

$$y = a x + b , \quad (2)$$

де a – кут нахилу; b – координата перетину лінії з віссю ординат при $x = 0$. Розрахунок коефіцієнтів a і b здійснюється за формулами (3) і (4):

$$a = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i \bar{y}_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n \bar{y}_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2} \quad (3)$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 \sum_{i=1}^n \bar{y}_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n x_i \bar{y}_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2} \quad (4)$$

де n – число пар експериментально вимірених величин x_i і y_i ; \bar{y}_i – середнє значення.

Одним з критеріїв точності побудови прямої лінії може служити величина квадрату змішаної (парної) кореляції (коефіцієнт детермінації) R^2 . Величина R^2 є числом від 0 до 1, яке відображає близькість значень лінії рівняння регресії до експериментальних даних. Графік найбільш точно відповідає значенням числових даних, коли величина R^2 наближена до 1. Для обчислення значення R^2 використовують наступну формулу:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y - y_i)^2} , \quad (5)$$

де \hat{y}_i – значення в i -й точці, одержане апроксимацією; y_i – експериментальні дані в i -й точці; \bar{y} – середнє значення.

Коефіцієнт детермінації зручний для інтерпретації: значення R^2 , близьке до 1, означає добру кореляцію. Для уникнення хибних висновків коефіцієнт детермінації завжди слід інтерпретувати у поєднанні з експериментальним графіком.

Виключення грубих промахів за допомогою Q -тесту. Для вирішення питань про виключення результату із серії, використовується низка прийомів. Найпростішим способом, що використовується у вибірках більше 5, є відкидання найбільшого і найменшого результату. Більш детальний підхід ґрунтується на обробці одержаних експериментальних даних за допомогою

статистичних критеріїв.

При використанні Q -критерію шукають співвідношення різниці між випадającym (найбільшим або найменшим) (x_i) і найближчим до нього результатом вимірювання (x_{i-1}) до розмаху вибірки – різниці між максимальним і мінімальним значеннями:

$$Q_{\text{екс}} = \frac{x_i - x_{i-1}}{x_{\text{max}} - x_{\text{min}}}, \quad (6)$$

Одержане значення $Q_{\text{експ}}$ порівнюють з табличним значеннями Q -критерію (табл. 1) при заданій довірчій ймовірності P і числі результатів вимірювань n . Якщо $Q_{\text{експ}} > Q_{\text{табл}}$, то результат виключають – вважають промахом. В іншому випадку, якщо $Q_{\text{експ}} < Q_{\text{табл}}$, результат виключати не слід – він належить до вибірки. Якщо вибірка мала ($n = 3$), необхідно провести додаткові виміри і включити їх у вибірку. Після виключення результатів-промахів роблять статистичну обробку результатів вимірювань (знаходять середнє значення, довірчий інтервал та ін.).

Таблиця 1

Значення Q -критерію

Довірча ймовірність $P, \%$	Кількість вимірювань (результатів), n							
	3	4	5	6	7	8	9	10
90	0,94	0,76	0,64	0,56	0,51	0,47	0,44	0,41
95	0,98	0,85	0,73	0,64	0,59	0,54	0,51	0,48
99	0,99	0,93	0,82	0,74	0,68	0,63	0,60	0,57

Побудову графічних залежностей, математичну і статистичну обробку експериментальних результатів доцільно виконувати з використанням відповідних комп'ютерних програм, таких як Microsoft Office Excel, Open Office Calc, Origin, StatSoft Statistica та ін.

3.1. ХІМІЧНА КІНЕТИКА

Робота №1. Визначення порядку та константи швидкості реакції окиснення йодид-йону персульфатом калію

Мета і завдання

Дослідити швидкість реакції окиснення йодид-йону персульфатом калію. Встановити порядок та визначити константу швидкості реакції.

Теоретичні положення

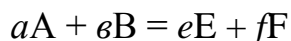
Хімічна кінетика вивчає швидкість хімічних процесів та залежність її від різних факторів. Швидкістю хімічної реакції називається зміна концентрації речовини, що бере участь у реакції, за одиницю часу. Швидкість реакції на даний момент дорівнює:

$$v = \pm \frac{dc}{dt}.$$

Ця похідна має знак "-", якщо c – концентрація вихідної речовини, і знак "+", якщо c – концентрація продукту реакції.

Закон діючих мас передбачає, що швидкість реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин.

Для реакції:



швидкість реакції дорівнює:

$$v = k c_A^m \cdot c_B^n,$$

Показники степеня при концентраціях **не рівні** стехіометричним коефіцієнтам!

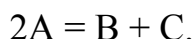
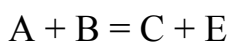
Рівняння залежності швидкості реакції від концентрацій реагентів називається кінетичним рівнянням реакції. Стала k називається константою швидкості реакції. Вона дорівнює швидкості реакції при концентраціях реагуючих речовин, що дорівнюють 1 моль/л.

Слід розрізняти молекулярність і порядок реакції. Молекулярність реакції визначається числом частинок, які беруть участь у елементарному акті реакції. Існують моно- і бімолекулярні реакції. Існування тримолекулярних реакцій сумнівна. Схематично їх можна зобразити рівняннями:

мономолекулярна реакція:



бімолекулярна реакція:



Порядком реакції називають суму показників степеня при концентраціях у кінетичному рівнянні реакції. Для рівняння $v = k c_A^m \cdot c_B^n$ порядок дорівнює $m + n$. Порядок реакції може бути цілим або дробним числом.

Реакція, як правило, складається з ряду послідовних і паралельних стадій, які мають різну швидкість. При цьому загальна швидкість реакції визначається швидкістю найбільш повільної стадії. Саме тому молекулярність і порядок реакції часто не співпадають.

Рівняння для розрахунку константи швидкості реакції можна вивести. На підставі закону діючих мас.

Для реакції першого порядку:

$$v = -\frac{dc}{dt} = kc,$$

звідки константа швидкості реакції:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c},$$

де c_0 і c – початкова концентрація і концентрація на момент часу t відповідно. При іншій формі запису:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x},$$

де a – початкова концентрація вихідної речовини; $(a - x)$ – концентрація на момент часу t .

Порядок реакції можна встановити лише експериментально, вивчаючи зміну концентрації реагентів у часі. Отримані дані підставляють у формули констант швидкості реакції першого і другого порядку. Рівняння, яке дає постійне значення константи, відповідає порядку реакції.

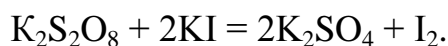
Порядок однієї й тієї ж самої реакції, може бути різним залежно від співвідношення концентрацій компонентів. Так, для реакції другого порядку швидкість виражається рівнянням:

$$v = k \cdot c_A \cdot c_B$$

Якщо одну з речовин (наприклад, речовину В) взяти у великому надлишку, то концентрація її практично не буде змінюватися, тому концентрацію c_B можна включити у константу, і тоді швидкість реакції виразиться рівнянням першого порядку:

$$v = k' \cdot c_A$$

У роботі досліджується реакція окиснення йодид-йону персульфатом калію:



Якщо йодид калію KI взятий у великому надлишку, то його концентрація залишається практично сталою і кінетика реакції описується кінетичним рівнянням першого порядку.

Експериментальна частина

В одну колбу за допомогою піпетки вносять 50 мл 0,04 н розчину $K_2S_2O_8$, в другу – 50 мл 0,4 н розчину KI . Колби витримують у термостаті 10–15 хв при температурі, зазначеній викладачем, потім зливають розчини, відмічають час моменту зливання (початку реакції) і залишають колбу з реакційною сумішшю у термостаті.

Готують конічні колби місткістю 200 мл для титрування, вливають у кожену колбу 100 мл холодної води і ставлять на додатове охолодження. Періодично з реакційної колби відбирають піпеткою 10 мл проби і швидко вливають її у колбу для титрування. Далі титрують йод, що виділився у результаті реакції. Титрування здійснюють 0,01 н розчином тіосульфату натрію до блідо-жовтого забарвлення розчину, потім додають декілька крапель розчину крохмалю і продовжують титрування до зникнення синього забарвлення.

Графік відбору проб задає викладач. Наприклад: 3, 7, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 90 хв від початку реакції.

При вливанні у холодну воду проба охолоджується і концентрація реагентів значно зменшується. Реакція при цьому майже припиняється, тому часом відбору проби вважається момент вливання проби у холодну воду. Титрувати треба швидко, оскільки у розведеній пробі реакція все ж таки відбувається (з невеликою швидкістю).

Обробка експериментальних даних

Константу швидкості реакції розраховують за формулою:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x},$$

У формулу входить концентрація вихідної речовини (персульфату калію), а при титруванні визначається концентрація продукту реакції (йоду). Проте кількість йоду, що виділився, еквівалентна кількості персульфату калію, який прореагував. Тому концентрація йоду на самому кінці реакції показує початкову концентрацію персульфату калію. Тому замість "x" у формулу підставляють кількість мілілітрів тіосульфату натрію, яка пішла на титрування проби у відповідні моменти часу, а замість "a" – кількість мілілітрів тіосульфату натрію, яка пішла на останнє титрування (у кінці реакції).

Для розрахунку константи швидкості реакції попередньо будують графік залежності $x = f(t)$. Точки, які внаслідок можливих помилок експерименту не лягають на плавну криву, відкидають.

Контрольні запитання

1. Що називають швидкістю хімічної реакції?
2. В чому фізичний зміст константи швидкості реакції?
3. Що таке кінетичне рівняння? Що означає термін «формально-кінетичне рівняння»?

4. Яка розмірність константи швидкості хімічної реакції?
5. Що розуміють під порядком хімічної реакції?
6. Чи є різниця між порядком і молекулярністю реакції? Якщо так, то в чому вона полягає?

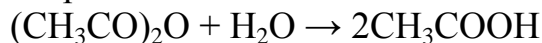
Робота №2. Дослідження швидкості гідролізу оцтового ангідриду методом кондуктометрії

Мета і завдання

Дослідити кінетику реакції гідролізу оцтового ангідриду, визначити константу швидкості реакції.

Теоретичні положення

Реакція гідролізу оцтового ангідриду являє собою приклад псевдомономолекулярної реакції:



Ця реакція бімолекулярна, але у розведеному водному розчині вона відбувається за кінетикою першого порядку і практично до кінця. Швидкість такої реакції може бути описана рівнянням:

$$kc = -\frac{dc}{dt} \quad (2.1)$$

де c – концентрація вихідного реагенту; k – константа швидкості. Інтегрування рівняння (2.1) веде до:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c} \quad (2.2)$$

де t – час перебігу реакції від її початку; c_0 – початкова концентрація; c – концентрація реагенту на момент часу t .

Таким чином, для знаходження значення константи швидкості реакції треба експериментально визначити величини концентрації реагенту в різні моменти часу.

Кінетику реакції гідролізу оцтового ангідриду зручно вивчати *методом кондуктометрії*, який дозволяє визначити концентрацію реагентів без відбору проб і зупинки реакції. Оскільки вихідні реагенти не проводять електричний струм, а продукт реакції є електролітом, то здатність реакційної суміші проводити електричний струм буде збільшуватися під час реакції. Кількість оцтового ангідриду, що прореагував, дорівнює кількості утвореної оцтової кислоти. Якщо позначити питому електропровідність реакційної суміші на момент початку реакції χ_0 , електропровідність у момент вимірювання χ , а електропровідність суміші, коли реакція закінчилась χ_∞ , то можна записати:

$$c_0 = \text{const} (\chi_\infty - \chi_0); c = \text{const} (\chi_\infty - \chi)$$

Якщо в рівняння (2.2) замість концентрації підставити пропорційні їм електропровідності, то

$$k = \frac{l}{t} \ln \frac{\chi_{\infty} - \chi_0}{\chi_{\infty} - \chi} \text{ або } \ln(\chi_{\infty} - \chi) = \ln(\chi_{\infty} - \chi_0) - kt \quad (2.3)$$

Питому електропровідність розчину можна виразити через його опір і параметри кондуктометричної комірки:

$$R' = \rho \frac{l}{S} = \rho L = \frac{L}{\chi}; \chi = \frac{L}{R}$$

де R' – електричний опір; S – площа електродів вимірювальної комірки l – відстань між електродами; $L = \frac{l}{S}$ – стала комірки.

З формули (2.3) можна зробити висновок, що залежність $\ln(\chi_{\infty} - \chi) - t$ є прямолінійною, а коефіцієнт нахилу графіка дорівнює константі швидкості реакції зі знаком «-».

Експериментальна частина

У мірну колбу на 50 мл вміщують 5 мл оцтового ангідриду та доводять об'єм до мітки дистильованою водою з температурою термостата, в якому буде виконуватися робота. В момент зливання води з ангідридом вмикають секундомір. Всі виміри виконують, фіксуючи час за секундоміром. Перш за все фіксують час повного розчинення ангідриду, тобто зникнення помутніння. Після розчинення ангідриду занурюють вимірювальну комірку у реакційну суміш. Колбу вміщують у термостат. Виміри повторюють якомога частіше, поступово збільшуючи інтервали між вимірами, аж поки два послідовні виміри, зроблені через 15-20 хвилин, дадуть однакові значення. Результати вимірів записують у таблицю 2.1.

Таблиця 2.1

Кінетика гідролізу оцтового ангідриду за даними кондуктометрії

$t, \text{хв}$	$\chi, \text{См/м}$	$\ln(\chi_{\infty} - \chi)$	$k, \text{хв}^{-1}$

Обробка експериментальних даних

1. Обчислюють константу швидкості реакції для кожного моменту, визначають її середнє значення.

2. За даними експерименту будують графічну залежність $\ln(\chi_{\infty} - \chi) - t$, методом найменших квадратів знаходять значення константи швидкості реакції. Порівнюють його із значенням константи, знайденими за формулою.

Контрольні запитання

1. Чому реакцію гідролізу оцтового ангідриду відносять до псевдомолекулярних?
2. Чи правомірне використання такої властивості розчинів, як електропровідність, для вивчення кінетичних закономірностей реакції гідролізу оцтового ангідриду? Чому?
3. Чим зумовлена електрична провідність розчинів? Які фактори впливають на величину електропровідності розчину?

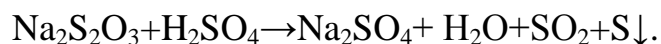
Робота №3. Вплив концентрації діючих речовин та температури на швидкість взаємодії тіосульфату натрію з сульфатною кислотою

Мета і завдання

Експериментально вивчити, як температура і концентрації речовин впливають на швидкість реакції розкладу тіосульфатної кислоти. Визначити кінетичні параметри та енергію активації реакції тіосульфату натрію з сульфатною кислотою.

Теоретичні положення

Для визначення впливу концентрацій реагуючих речовин на швидкість хімічної реакції треба врахувати ймовірний механізм та виявити лімітуючу стадію. Ілюстрацією є реакція взаємодії водного розчину натрій тіосульфату з сірчаною кислотою, яка описується рівнянням:



Досліджувана реакція містить кілька стадій:

1. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$
2. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{S} \downarrow$
3. $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$

Реакції 1, 3 відбуваються практично миттєво. Найбільш повільною є реакція 2, яка і визначає загальну швидкість реакції. Ця реакція є реакцією першого порядку. Нерозчинна сірка виділяється у вигляді блакитної зависі (опалесценції). Час від початку реакції до появи перших слідів каламуті залежить від концентрації реагуючих речовин і температури.

При підвищенні температури швидкість і константа швидкості реакції збільшуються. За рівнянням Арреніуса логарифм константи швидкості реакції є лінійною функцією величини, оберненої до абсолютної температури:

$$\ln k = -\frac{E_A}{RT} + \text{const}$$

або

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

де E_A – енергія активації реакції, постійна для даної реакції; K_1 і K_2 –

константи швидкості реакції при температурах T_1 і T_2 відповідно.

Згідно з приблизним правилом Вант-Гоффа, підвищення температури на 10 K збільшує швидкість реакції у 2–4 рази:

$$\gamma = \frac{K_{T+10}}{K_T} = 2-4,$$

де γ – температурний коефіцієнт швидкості реакції, постійний у обмеженому інтервалі температур.

У загальному випадку температурний коефіцієнт швидкості реакції можна розрахувати за константами швидкості для двох значень температури:

$$\frac{K_{T+10n}}{K_T} = \gamma^n,$$

де n – ціле або дробне число.

Експериментальна частина

Вплив концентрацій реагуючих речовин на швидкість реакції.

Налити в чотири хімічні стакани розчин тіосульфату натрію, $\omega(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,5\%$ та дистильовану воду в кількостях, що вказані в табл. 3.1. Додати в кожен склянку по 15 мл розчину сульфатної кислоти $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5\%$ та зареєструвати час від моменту змішування розчинів до моменту появи помутніння, що обумовлене виділенням сірки в результаті реакції. Дані досліду занести в таблицю 3.2

Таблиця 3.1

Вплив концентрації реагуючих речовин на швидкість реакції

№ досл.	Об'єм $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, мл	Об'єм води, мл	C_1	Об'єм H_2SO_4 , мл	C_2	Загальний об'єм розчину, мл	Час появи помутніння τ , с	Відносна швидкість реакції, V , $1/\text{с}$	Константа швидкості, k
1	5	15		15		35			
2	10	10		15		35			
3	15	5		15		35			
4	20	--		15		35			

Розрахувати відносну швидкість реакції ($V=1/\tau$) та константу швидкості реакції ($k=V/(C_1 \cdot C_2)$, де C_1 і C_2 відносні концентрації $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ та H_2SO_4 відповідно). Залежність швидкості реакції від концентрації тіосульфату подати у вигляді графіка. По осі абсцис відкласти концентрацію, а по осі ординат – відносну швидкість реакції.

Вплив температури на швидкість реакції. В одну пробірку налити 5 мл розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, в іншу - 5 мл розчину H_2SO_4 . Обидві пробірки помістити у термостат, нагрітий до 40°C . Через 5 хвилин до розчину тіосульфату прилити розчин сірчаної кислоти. Визначити час до появи помутніння. Такі ж вимірювання провести для температур, вказаних

викладачем. Результати вимірювань занести в табл. 3.3.

Таблиця 3.2.

Вплив температури на швидкість реакції тіосульфату натрію з сульфатною кислотою

№ досл.	Т, К	Час помутніння τ, с	Відносна швидкість V, сек-1	Константа швидкості k	Температурний коефіцієнт γ	Координати рівняння Арреніуса	
						ln k	1/T
1	293*						
2	293*+10						
3	293*+20						
4	293*+30						

* – чи інша кімнатна температура

Розрахувати відносну швидкість ($V = 1/t$) та константу швидкості реакції ($k=V/(C_1 \cdot C_2)$, де $C_1 = C_2$). Залежність швидкості реакції від температури подати у вигляді графіка, відклавши по осі абсцис температуру, а по осі ординат – швидкість реакції. Вирахувати значення температурного коефіцієнта. Використовуючи рівняння Арреніуса, визначити енергію активації реакції графічним способом.

Контрольні запитання

1. Що таке швидкість реакції? Як залежить швидкість реакції в гомогенній системі від концентрації вихідних речовин? Від яких факторів залежить швидкість реакції у гетерогенній системі ?
2. Який фізичний зміст константи швидкості реакції? Від чого вона залежить?
3. Чому зміна температури суттєво впливає на швидкість хімічних реакцій? Наведіть математичний вираз правила Вант-Гоффа.
4. Що таке енергія активації? Описати перехідний стан реакції.
5. Які речовини називаються каталізаторами? Як і чому каталізатори впливають на швидкість реакцій?
6. Чим відрізняються порядок та молекулярність реакції? Як вони визначаються? Наведіть приклади.
7. Для реакцій: а) $2NO + O_2 = 2NO_2$; б) $2NOCl = 2NO + Cl_2$; в) $N_2 + O_2 = 2NO$; навести математичний вираз закону діючих мас та розрахувати, у скільки разів збільшиться швидкість реакції при: збільшенні концентрації оксиду нітрогену (II) у 3 рази; підвищенні тиску в 3 рази.
8. У скільки разів треба знизити тиск, щоб швидкість реакції $2NO + O_2 = 2NO_2$ зменшилася в 1000 разів?
9. У скільки разів збільшиться швидкість реакції при підвищенні температури на $40^\circ C$, якщо $\gamma = 3$?
10. На скільки градусів треба знизити температуру в системі, щоб швидкість

реакції зменшилася в 64 рази ($\gamma = 4$)?

11. Температурні коефіцієнти прямої і зворотної реакцій дорівнюють відповідно 2,5 і 2,0. Поясніть для якої із цих реакцій більша енергія активації і чому? Який знак має ΔH прямої реакції?

Робота 4. Визначення константи рівноваги хімічної реакції

Мета і завдання

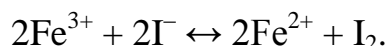
Дослідити хімічну рівновагу при взаємодії хлориду заліза (III) з йодидом калію. Обчислити константу рівноваги оборотної реакції.

Теоретичні положення

Реакція відновлення іонів тривалентного заліза йонами йодиду відбувається оборотно:



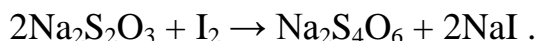
або в йонному вигляді:



Константа рівноваги цієї реакції

$$K_c = \frac{C_{\text{Fe}^{2+}}^2 C_{\text{I}_2}}{C_{\text{Fe}^{3+}}^2 C_{\text{I}^-}^2}, \quad (4.1)$$

де $C_{\text{Fe}^{2+}}, C_{\text{Fe}^{3+}}, C_{\text{I}^-}, C_{\text{I}_2}$ – рівноважні концентрації іонів Fe^{3+} , Fe^{2+} , I^- та молекул I_2 відповідно. Рівноважні концентрації речовин, що беруть участь в реакції, визначають шляхом титрування йоду робочим розчином тіосульфату натрію:



Експериментальна частина

Беруть дві пронумеровані мірні колби місткістю 100 мілілітрів. В першу наливають за допомогою бюретки 50 мл 0,05 М розчину FeCl_3 , в другу – 50 мл 0,05 М розчину KI .

Для титрування беруть 4 конічні колби місткістю 100 мілілітрів. У кожену колбу наливають приблизно по 50 мл дистильованої води, ставлять колби з водою охолоджуватись на 3-5 хвилин. Вміст першої мірної колби (50 мл 0,05 М розчину FeCl_3) виливають у другу колбу, в якій знаходиться 50 мл 0,05 М розчину KI . Реєструють момент зливання розчинів і вважають його початком реакції. Через ≈ 5 хвилин з моменту зливання розчинів відбирають піпеткою 10 мл розчину, переносять пробу в охолоджену конічну колбу для титрування.

У холодному розведеному розчині реакція майже не відбувається, і тому є можливість визначити концентрацію йоду методом титрування. Зразу ж після відбору проби йод, що виділився, титрують 0,02 н розчином

тіосульфату натрію до блідо-жовтого забарвлення розчину, потім додають кілька крапель розчину крохмалю (виникає синє забарвлення розчину) та продовжують титрування розчином тіосульфату до повного знебарвлення слабкого синього забарвлення.

Відбір проби піпеткою (10 мл) повторюють кожні 5 хвилин, титруючи кожен пробу тіосульфатом натрію. Однакова кількість мілілітрів розчину тіосульфату натрію, що пішла на титрування йоду в двох послідовно взятих пробах, вказує на те, що рівновага вже встановилася. Знайдені дані вносять до табл. 4.1. Відмічають температуру в приміщенні лабораторії.

Таблиця 4.1

Результати титрування

Номер проби	Час відбору проби, хв	Об'єм розчину тіосульфату, що пішов на титрування проби, мл
1	5	
2	10	
3	15	
4	20	
5	25	

Обробка результатів

1. Обчислити рівноважну молярну концентрацію йоду в розчині, що досліджується:

$$C_{I_2} = C_{Na_2S_2O_3} \frac{V_1}{V_2}$$

де $C_{Na_2S_2O_3}$ - концентрація розчину тіосульфату натрію; V_1 – об'єм розчину тіосульфату натрію, що витрачено на титрування останньої проби, мл; V_2 – об'єм проби, взятої для титрування, $V_2 = 10$ мл.

2. Обчислити рівноважну концентрацію Fe^{2+} за формулою:

$$C_{Fe^{2+}} = 2C_{I_2}$$

3. Обчислити початкову концентрацію $FeCl_3$:

$$C_{FeCl_3} = C_0 \frac{V_{FeCl_3}}{V_{FeCl_3} + V_{KI}}$$

де C_0 – концентрація початкового розчину $FeCl_3$; V_{KI} , V_{FeCl_3} – об'єми розчинів KI та $FeCl_3$ відповідно, які взято для проведення реакції, мл.

4. Обчислити рівноважну концентрацію іонів Fe^{3+} за формулою:

$$C_{Fe^{3+}} = C_{FeCl_3} - 2C_{I_2}$$

5. Обчислити початкову концентрацію KI за формулою:

$$C_{KI} = C_0 \frac{V_{KI}}{V_{FeCl_3} + V_{KI}}$$

де C_0 – концентрація початкового розчину KI .

6. Обчислити рівноважну концентрацію іонів I^- за формулою:

$$C_f = C_{Kf} - 2C_{I_2}$$

7. Обчислити константу рівноваги реакції за рівнянням (4.1).

Контрольні запитання

1. Які реакції називаються гомогенними? Гетерогенними?
2. Який стан системи називається хімічною рівновагою?
3. Що є характерною ознакою хімічної рівноваги?
4. Вказати способи виразу константи рівноваги.
5. Що відображає константа рівноваги?
6. Від чого залежить константа рівноваги?
7. При якому значенні константи рівноваги вважається, що реакція відбувається практично до кінця?
8. Чому рівноважна концентрація іонів Fe^{2+} дорівнює подвійній рівноважній концентрації йоду?
9. Навіщо конічні колби з водою для титрування охолоджують?
10. На що вказує однаковий об'єм розчину тіосульфату натрію, що пішов на титрування в двох послідовно взятих пробах?

Робота 5. Кінетика фотолізу пероксиду водню

Мета і завдання

Дослідити кінетику фотолізу пероксиду водню у водному розчині. Визначити період індукції розпаду пероксиду водню та константу приросту, яка відображає швидкість разгалуження ланцюга фотохімічної реакції.

Теоретичні положення

Реакції, що відбуваються під дією світлового випромінювання (видимого і ультрафіолетового), називаються фотохімічними. Випромінювання викликає активацію частинок одного з реагентів. Згідно з законом фотохімічної еквівалентності, встановленим А. Ейнштейном, кожна молекула, що перетворюється під дією світла, поглинає тільки один квант випромінювання, який і викликає реакцію. Тому система, в якій прореагувало N молекул, повинна поглинути енергію E у відповідності з рівнянням:

$$E = N h \nu = N h \frac{c}{\lambda}$$

де h – постійна Планка; ν – частота випромінювання; c – швидкість світла; λ – довжина хвилі.

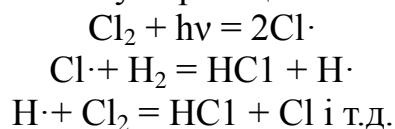
Як правило, число молекул, що прореагували, не відповідає числу поглинутих квантів. Співвідношення числа фактично прореагованих молекул до числа поглинутих квантів γ називається квантовим виходом. Ця величина буває меншою або більшою від одиниці. Квантовий вихід може теж дорівнювати одиниці. Важливою особливістю фотохімічних реакцій є незалежність їх швидкості від температури. Первинна фотохімічна реакція

переважно є лімітуючою, а енергія кванта, поглинутого в ній, набагато вищою від енергії теплового руху молекул.

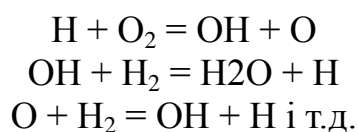
При вивченні фотохімічних процесів було виявлено можливість перебігу реакцій за ланцюговим механізмом. У ланцюговій реакції процес відбувається внаслідок утворення нестійких проміжних продуктів – атомів або радикалів, які називають активними центрами. Ці проміжні речовини є валентно ненасиченими і нестійкими, з незначним часом життя. Для ланцюгових реакцій характерні три стадії:

- 1) зародження ланцюга (первинна реакція);
- 2) розвиток ланцюга;
- 3) обрив ланцюга.

За характером другої стадії ланцюгових реакцій розрізняють реакції з простими і розгалуженими ланцюгами. В першому випадку кожен активний центр зумовлює появу лише одного нового. Прикладом такого нерозгалуженого ланцюга може бути реакція між H_2 і Cl_2 :



В реакціях з розгалуженими ланцюгами з первинного активного центру реакції може утворитись декілька нових. До таких реакцій належить процес фотолізу водню. При низьких тисках і температурі $500^\circ C$ він може розвиватися за такою схемою:



Характерними рисами ланцюгових реакцій є наступні:

- значний квантовий вихід при фотохімічному ініціюванні;
- висока чутливість до домішок;
- залежність швидкості від форми і розміру посудин, в яких проводиться реакція;
- наявність верхньої і нижньої критичної межі.

Для нерозгалужених реакцій, коли кожна активна частинка дає початок одному ланцюгу, швидкість ν залежить від довжини ланцюга β і числа активних частинок n_0 , які зароджуються в одиниці об'єму за одиницю часу:

$$\nu = n_0 \beta$$

Подібна реакція після періоду індукції відбувається рівномірно. Зі зменшенням концентрації вихідних речовин швидкість її поступово спадає, оскільки згідно закону діючих мас зменшення концентрації знижує число зіткнень, а відповідно, величини n_0 і β .

Буває, що активна молекула або радикал породжує не один, а два і більше нових радикалів. Таким чином, ланцюг розгалужується. Якщо розгалуження ланцюгів відбувається швидко, то реакція відбувається не стаціонарно, а самоприскорюється, досягаючи при високих вихідних

концентраціях стадії самозаймання або вибуху. Зміна швидкості розгалуженого ланцюгового процесу у часі описується рівнянням:

$$v = kn_0(e^{\varphi t} - 1)$$

Звідси, при тривалому перебігу реакції, коли $e^{\varphi t} \gg 1$

$$v = kn_0 e^{\varphi t} \quad (5.1)$$

де φ – константа приросту, яка характеризує швидкість розгалуження; k – константа швидкості реакції.

В залежності від значення n_0 початкова швидкість реакції може бути більшою чи меншою. При малому n_0 швидкість близька до нуля, і реакція практично не відбувається протягом періоду індукції t :

$$t = \varphi^{-1} \quad (5.2)$$

Потім швидкість реакції швидко зростає і після проходження максимуму починає спадати внаслідок витрати компонентів реакції.

Прикладом фотохімічної реакції може бути розклад пероксиду водню. Фотоліз H_2O_2 – це типова розгалужена ланцюгова реакція за участю різних активних радикалів. Реакція розпочинається з фотохімічного розкладу H_2O_2 на радикали $\text{OH}\cdot$ під дією ультрафіолетового випромінювання і відбувається за наступним механізмом:

- | | |
|--|--------------------------------|
| 1. $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{OH}\cdot$ | виникнення активних радикалів |
| 2. $\text{OH}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$ | розвиток ланцюга |
| 3. $\text{HO}_2\cdot + (\text{H}_2\text{O}_2)_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_4\cdot + \text{OH}\cdot + \text{H}_2\text{O}$ | |
| 4. $\text{H}_2\text{O}_4\cdot + h\nu \rightarrow 2\text{OH}\cdot + \text{O}_2$ | регенерація активних радикалів |
| 5. $\text{H}_2\text{O}_4\cdot + \text{S} \rightarrow 2\text{HO}_2\cdot + \text{S}$ | |
| 6. $\text{H}_2\text{O}_4\cdot + \text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{S}$ | |
| 7. $\text{OH}\cdot + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ | загибель активних радикалів |
| 8. $\text{HO}_2\cdot + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ | |

Методика виконання роботи

Вивчення кінетики фотолізу пероксиду водню у водному розчині проводиться на установці, зображеній на рис. 5.1. Розчин пероксиду водню в кварцовій колбі 1 опромінюють ультрафіолетовим світлом від джерела 2. Розклад H_2O_2 веде до виділення кисню, об'єм якого вимірюється за допомогою бюретки 3, яка з'єднана зі зрівноважувальною посудиною 4.

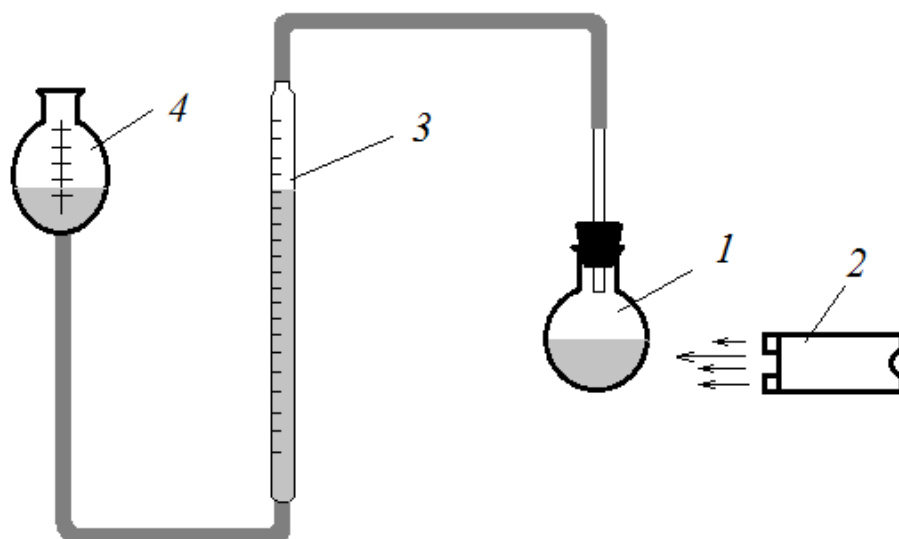


Рис. 5.1: Установа для вивчення кінетики фотолізу пероксиду водню.

Перед роботою слід промити кварцову колбу хромовою сумішшю і ретельно прополоскати дистильованою водою. Потім налити в колбу, розчин пероксиду водню, розведений до певної концентрації за вказівкою викладача. Концентрацію досліджуваного розчину пероксиду водню визначають титруванням 10 мл цього розчину 0,01 н перманганатом калію. За кількістю взятого пероксиду обчислюють граничний об'єм кисню, який повинен виділитися при його повному розкладанні.

Перед початком роботи потрібно перевірити герметичність установки. Для цього опускають вирівнювальну склянку нижче рівня бюретки. Рівень води в бюретці при цьому незначно опуститься і встановиться на деякій поділці. Якщо це положення не зміниться протягом 3 хв, установку можна вважати герметичною. В іншому випадку рівень води в бюретці буде безперервно зростати.

Далі колбу розміщують напроти вихідного отвору кварцової лампи. Встановлюють на нуль рівень рідини у вимірювальній бюретці, піднявши при цьому вирівнювальну посудину до співпадання рівнів. Потім вмикають лампу, одночасно запускаючи секундомір. Спочатку фіксують об'єм кисню кожні 2 хвилини. Коли швидкість реакції зростає – реєструють об'єм щохвилини. Кожний відлік роблять після вирівнювання рівнів бюретки і посудини 4. Дослід припиняють, коли перестає виділятися газ.

Для сповільнення реакції можна додавати розчин фенолу. Оскільки швидкість реакції залежить від інтенсивності опромінення, для дослідження цього параметру можна або змінювати відстань між реакційною колбою і джерелом випромінювання, або змінювати тривалість опромінення в інтервалі перших 15–30 хв. Фотоліз можна досліджувати також в залежності від розміру реакційної посудини, використовуючи колби різного об'єму.

Таблиця 5.1.

Кінетика фотолізу пероксиду водню

№ п/п	Час, с	Об'єм кисню $V(O_2)$, мл	Швидкість реакції v , мл/с	$\ln v$

Обробка експериментальних даних

1. Диференціюванням обчислюють значення швидкості реакції в момент часу t :

$$v = \frac{V_{t_2} - V_{t_1}}{t_2 - t_1}$$

2. Будують графіки залежностей: $v = f(t)$ і $\ln v = f(t)$. Логарифмічна форма рівняння (5.1) швидкості ланцюгової реакції описується рівнянням прямої:

$$\ln v = \ln k n_0 + \varphi$$

У зв'язку зі зменшенням концентрації вихідної речовини в ході реакції є зміст обробляти за допомогою цього рівняння тільки дані, які відносяться до висхідної ділянки кривої $v = f(t)$. На графіку $\ln v - t$, з відрізка, який відсікає пряма на осі ординат, знаходять значення $\ln k n_0$. За тангенсом нахилу прямої знаходять – константу приросту φ .

3. Використовуючи формулу (5.2) обчислюють період індукції.

Контрольні запитання

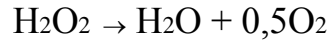
1. Які параметри впливають на швидкість фотохімічної ланцюгової реакції?
2. У чому відмінність ланцюгових реакцій від каталітичних, автокаталітичних і простих спряжених реакцій?
3. Як можна скоротити або подовжити період індукції?
4. Яке практичне значення мають ланцюгові фотохімічні реакції?
5. Зобразіть схематично залежність швидкості ланцюгової реакції в часі при умові, що кількість активних центрів безмежно зростає.
6. Сформулюйте основні закони фотохімії.
7. Дайте визначення квантового виходу.
8. Опишіть механізм Штерна-Фольмера.

Робота 6. Вплив каталізатора на процес розкладу пероксиду водню**Мета і завдання**

Вивчити кінетики гомогенно-каталітичного розпаду пероксиду водню, використовуючи газометричний метод. Необхідно одержати залежність константи швидкості від концентрації каталізатора і визначити константу рівноваги реакції гомогенно-каталітичного процесу.

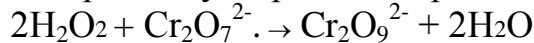
Теоретичні положення

Пероксид водню у водному розчині самовільно розпадається за рівнянням:



При кімнатній температурі реакція відбувається з помітною швидкістю тільки в присутності каталізаторів. Ними можуть бути деякі катіони і аніони в розчині, а також ряд твердих речовин. У відповідності з цим каталіз розпаду H_2O_2 може бути гомогенний і гетерогенний.

Гомогенно-каталітичний розпад H_2O_2 в присутності йонів $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Розпад пероксиду водню в розчині під дією йонів $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ відбувається в дві стадії. На першій стадії зворотно утворюється проміжна сполука:



В подальшому вона необоротно розпадається з виділенням кисню і утворенням вихідного йону $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Оскільки, лімітуючою стадією процесу є відносно повільний розпад проміжної сполуки, загальна швидкість процесу пропорційна до концентрації проміжної речовини:

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_{\text{розп}} [\text{Cr}_2\text{O}_9^{2-}]$$

де $k_{\text{розп}}$ – константа швидкості розпаду проміжної речовини $\text{Cr}_2\text{O}_9^{2-}$. Концентрацію проміжної речовини можна знайти, використовуючи константу рівноваги першої стадії:

$$K = \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_9^{2-}]}{[\text{H}_2\text{O}] [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}_2\text{O}]} \quad (6.1)$$

$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ - вихідна концентрація каталізатора, $[\text{Cr}_2\text{O}_9^{2-}]$ - рівноважна концентрація каталізатора. Вода (розчинник) є у великому надлишку і її концентрацію можна вважати постійною. З рівняння (6.1) одержуємо:

$$[\text{Cr}_2\text{O}_9^{2-}] = \frac{K [\text{H}_2\text{O}]^2 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

звідки

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_{\text{розп}} \frac{K [\text{H}_2\text{O}]^2 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (6.2)$$

З останнього рівняння випливає, що: (1) швидкість процесу пропорційна початковій концентрації каталізатора і (2) в загальному випадку порядок реакції є дробним числом і може змінюватись від 0 до 2. Дійсно, якщо рівновагу змістити в бік утворення проміжного продукту, тобто $K_p [\text{H}_2\text{O}_2] \gg 1$, то порядок реакції дорівнюватиме нулю за вихідною речовиною:

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_{\text{розп}} [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$$

Коли $k_p[H_2O_2] \ll 1$, то рівновага зміщена в бік вихідної речовини, і порядок реакції дорівнюватиме 2.



Оскільки, зміщення рівноваги в ту чи іншу сторону залежить від температури, то ймовірно й порядок реакції змінюватиметься з температурою. Рівняння (6.2) можна лінеаризувати, використавши наступну його форму:

$$\frac{1}{[H_2O_2]} \frac{d[H_2O_2]}{dt} = -k_p \quad (6.3)$$

Побудувавши графік в координатах $\frac{1}{[H_2O_2]} \frac{d[H_2O_2]}{dt}$ за тангенсом кута нахилу прямої можна знайти добуток $k_{розп} K_p$, а за відрізком на осі ординат – значення $k_{розп}$.

Експериментальна частина

Для дослідження кінетики розпаду пероксиду водню використовується газометричний метод. Схему установки подано на рис. 6.1. (цифрою 1 позначено реакційний посуд).

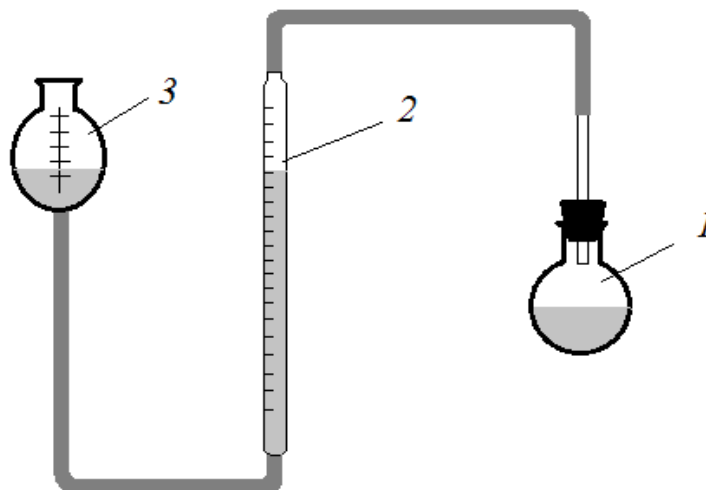


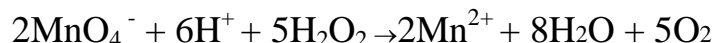
Рис. 6.1. Установка для вивчення кінетики каталітичного розпаду пероксиду водню.

При фіксації об'єму по бюретці 2 необхідно вирівнювати меніски рідини в бюретці і у склянці 3, переміщуючи посудину.

Перед дослідом необхідно перевірити установку на герметичність. Для цього опускають вирівнювальну склянку нижче рівня бюретки. Рівень води в бюретці при цьому незначно опуститься і встановиться на деякій поділці. Якщо це положення не зміниться протягом 3 хв, установку можна вважати

герметичною. В іншому випадку рівень води в бюретці буде безперервно зростати.

Готують розчин пероксиду водню з концентрацією в межах 0,1–0,2 N (150–200 мл). Точна концентрація H_2O_2 визначається титруванням перманганатом калію. Для цього відбирають піпеткою 2–3 мл робочого розчину (1 N) і 1–2 мл 20 %-го розчину H_2SO_4 . Титрують 0,1 N розчином $KMnO_4$ до появи слабко-рожевого забарвлення. При цьому відбувається реакція



Точну концентрацію розчину H_2O_2 необхідно знати для порівняння експериментального значення об'єму кисню, який виділився, і теоретичного, яке можна обчислити за рівнянням Клапейрона-Менделєєва з урахуванням тиску насиченої пари води при температурі досліду. Для досліду використовують приблизно 20–25 мл пероксиду. Проводять 3 досліди, змінюючи концентрацію розчину каталізатора $K_2Cr_2O_7$ в межах 0,05–0,2 N. Додавати слід однаковий об'єм розчину каталізатора (3 мл). Експериментальні дані вносять в таблицю 6.1.

Таблиця 6.1

Кінетика розпаду пероксиду водню в присутності біхромату калію

T = C, $[H_2O_2]_0 = \dots\dots$ моль/л					
Час, с	Об'єм O_2 , мл	Поточна концентрація пероксиду $[H_2O_2]$, моль/л	Швидкість розпаду $\frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta t}$, $\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$	$\frac{1}{\Delta[H_2O_2]}$, $\frac{\text{л} \cdot \text{с}}{\text{моль}}$	$\frac{1}{[H_2O_2]^2}$, $\frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2}$
$C_1(K_2Cr_2O_7) = \dots\dots\dots$ моль/л					
.					
.					
.					
.					
$C_2(K_2Cr_2O_7) = \dots\dots\dots$ моль/л					
.					
.					
.					
.					
$C_3(K_2Cr_2O_7) = \dots\dots\dots$ моль/л					
.					
.					
.					

Обробка експериментальних даних

1. Знаючи об'єм виділеного кисню V, обчислюють кількість речовини $n(O_2)$:

$$n(O_2) = \frac{pV}{RT}$$

де p – атмосферний тиск, T – температура в К, R – універсальна газова

стала.

2. Обчислюють поточну (на момент часу t) концентрацію пероксиду водню:

$$[H_2O_2] = [H_2O_2]_0 - \frac{V_{p.c.}}{V_{p.c.}} \cdot t$$

де $[H_2O_2]_0$ - початкова концентрація пероксиду; $V_{p.c.}$ - об'єм реакційної суміші в літрах.

3. Визначають швидкість реакції:

$$v = \frac{[H_2O_2]_0 - [H_2O_2]_t}{t_0 - t_t}$$

4. Будують графіки залежностей $\frac{1}{[H_2O_2]} = f\left(\frac{1}{[H_2O_2]_0}\right)$, за

якими обчислюють константи $k_{роз}$ і K_p

Контрольні запитання

1. Чому каталізатор прискорює реакцію?
2. Що означають терміни «селективність» і «специфічність» каталізатора?
3. Який механізм гомогенного і гетерогенного каталізу?
4. Зобразіть криві зміни потенційної енергії в каталітичному процесі.
6. Чому каталізатор не зміщує рівновагу реакції?
7. Які фактори визначають активність гетерогенного каталізатора?
8. Покажіть, як графічно визначити константу швидкості і константу рівноваги реакції гомогенно-каталітичного розкладу пероксиду водню. Поясніть, чому графік будується власне в таких координатах.
9. З яких стадій складається гетерогенно-каталітична реакція? Яким чином визначають загальну швидкість такого процесу?
10. Перелічіть можливі відмінності гетерогенно-каталітичних реакцій у рідкій фазі від реакцій у газовій фазі.

Робота 7. Кінетика процесів розчинення та дифузії у водних розчинах

Мета і завдання

Дослідити кінетики розчинення твердої кислоти у воді.

Теоретичні відомості

Гетерогенними називаються процеси за участю речовин, які знаходяться у різних фазах. До гетерогенних належать процеси розчинення, кристалізації, випаровування, хімічні реакції між речовинами, які знаходяться у різних агрегатних станах тощо.

Гетерогенні процеси, як правило, складаються з декількох послідовних стадій. Швидкість всього процесу визначається швидкістю найбільш повільної (лімітуючої) стадії. Такою стадією зазвичай є підведення реагентів

або відведення продуктів до/від поверхні розділу фаз.

Дифузією називається процес самовільного вирівнювання концентрацій. Згідно з першим законом Фіка:

$$dm = -D \cdot S \cdot \frac{dc}{dx} \cdot dt,$$

де dm – кількість молей речовини, яка переноситься дифузією через переріз площею S за час dt при градієнті концентрацій $\frac{dc}{dx}$.

Коефіцієнт D називається коефіцієнтом дифузії; він чисельно дорівнює кількості речовини, що дифундує за одиницю часу через одиницю поверхні при градієнті концентрацій, який дорівнює одиниці. Розмірність коефіцієнта дифузії – $\text{см}^2/\text{с}$ або $\text{м}^2/\text{с}$. При підвищенні температури коефіцієнт дифузії збільшується. Знак "-" у рівнянні означає, що дифузія має напрям від більшої концентрації до меншої (похідна $\frac{dc}{dx}$ негативна).

Розглянемо процес розчинення твердої речовини у розчині з концентрацією "с". Швидкість його можна виразити збільшенням концентрації за одиницю часу:

$$v = \frac{dc}{dt} = \frac{dm}{V \cdot dt},$$

де V – об'єм розчину.

Якщо процес лімітує дифузія, то безпосередньо біля поверхні твердої речовини розчин буде практично насиченим. Дифузія буде відбуватися у нерухомому, так званому дифузійному шарі біля поверхні. При товщині дифузійного шару δ , градієнт концентрації $\frac{dc}{dx}$ дорівнює:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c_{\text{нас}} - c}{\delta} = \frac{c - c_{\text{нас}}}{\delta}$$

і за законом Фіка:

$$dm = -D \cdot S \cdot \frac{c_{\text{нас}} - c}{\delta} \cdot dt.$$

Тоді швидкість процесу розчинення виразиться рівнянням:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{dm}{V \cdot dt} = \frac{D \cdot S}{V \cdot \delta} (c_{\text{нас}} - c) = K \cdot (c_{\text{нас}} - c),$$

де $K = \frac{D \cdot S}{V \cdot \delta}$ – константа швидкості розчинення.

Після розділення змінних і інтегрування, отримаємо рівняння для розрахунку константи швидкості процесу розчинення:

$$\frac{dc}{c_{\text{нас}} - c} = K \cdot dt,$$

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{нас}}{c_{нас} - c}$$

Експериментальна частина

Широку пробірку заповнюють бензойною кислотою на висоту 5–6 см, нагрівають пробірку до повного розплавлення кислоти і опускають в розплав майже до дна пробірки скляну паличку. Після затвердіння кислоти пробірку обережно розбивають і разом з паличкою виймають циліндр твердої бензойної кислоти.

На столик магнітної мішалки ставлять стакан місткістю 500 мл, вливають у нього за допомогою мірного циліндра 400 мл дистильованої води, кладуть обертове тіло магнітної мішалки і встановлюють таку швидкість обертання, щоб вода у стакані добре перемішувалася.

Скляну паличку разом з наплавленим циліндром кислоти укріплюють в штативі над поверхнею води в центрі стакана. Опускають циліндр кислоти у воду і відмічають час початку досліду. Періодично (наприклад, через 10, 20, 30, 40 хв) обережно за допомогою піпетки відбирають із стакана 10 мл розчину, вміщують його в конічну колбу місткістю 100 мл, додають декілька краплин розчину фенолфталеїну і титрують 0,01 М розчином гідроксиду натрію NaOH до появи рожевого забарвлення розчину.

Для приготування насиченого розчину бензойної кислоти наважку близько 1 г розчиняють при нагріванні до 50–60°C у 50 мл дистильованої води, охолоджують до температури досліду, відбирають 10 мл розчину, вміщують його у конічну колбу місткістю 100 мл, додають декілька краплин розчину фенолфталеїну і титрують 0,01 М розчином гідроксиду натрію NaOH до появи рожевого забарвлення розчину. Виконують 2–3 паралельних визначення.

Обробка експериментальних даних

1. За результатами титрування насиченого розчину бензойної кислоти як середнє з 2–3 паралельних значень знаходять V_{∞} – об'єм гідроксиду натрію NaOH (в мілілітрах) який іде на титрування насиченого розчину.

2. Будують графік залежності $V - t$ (V – об'єм гідроксиду натрію NaOH, в мілілітрах, який іде на титрування проби).

3. Для точок, які на графіку лягають на плавну криву, розраховують константу швидкості процесу розчинення за формулою:

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V}$$

і знаходять середнє значення $K_{сер}$, c^{-1} .

Робота 8. Топохімічні закономірності реакції розпаду перманганату калію

Мета і завдання

Дослідити кінетику топохімічної реакції розпаду перманганату калію. Побудувати кінетичні залежності та обчислити емпіричні коефіцієнти рівняння Єрофєєва, яке описує швидкість топохімічного процесу.

Теоретичні положення

Особливість деяких хімічних процесів полягає в тому, що хімічна стадія процесу супроводжується перетвореннями в твердому стані, коли речовина з однією кристалічною структурою зникає і утворюється продукт з іншою структурою. При цьому реакція відбувається на поверхні розділу фаз вихідного твердого реагента і твердого продукту, що утворюється. Такі реакції називають топохімічними. Для них характерне наростання швидкості в початковий період процесу і досягнення максимального значення з наступним зменшенням до нуля (рис. 8.1, крива 2). Типовою ознакою топохімічної реакції є S-подібний вигляд кінетичної кривої (рис. 8.1, крива 1).

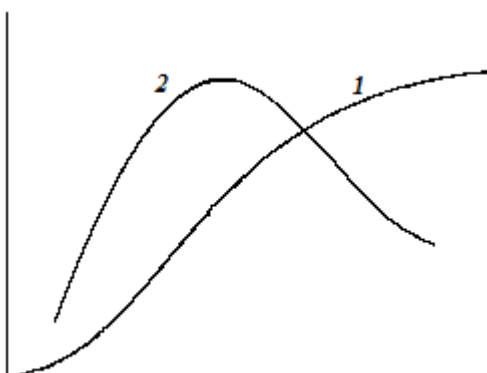


Рис. 8.1. Кінетика топохімічної реакції: залежність ступеня перетворення (1) і швидкості реакції (2) від часу.

Топохімічна реакція розпочинається переважно на окремих ділянках поверхні, в так званих потенційних центрах реакції, звідки вона поступово розповсюджується вглиб кристалу. Центри реакції – місця на поверхні кристалу, де зв'язки частинок у ґратці ослаблені (вершини кутів, ребра, дефекти на поверхні). На першому етапі утворюються мікроскопічні зародки ядер нової фази (реакція відбувається з мізерною швидкістю). Утворення зародків ядер, в свою чергу, викликає видозміну материнської ґратки, що спонукає до утворення нових зародків. Одночасно збільшуються й самі ядра, поверхня реакції зростає, в результаті підвищується швидкість хімічної реакції. Цей процес є автокаталітичним, бо утворення продукту реакції, призводить до збільшення поверхні розділу фаз і зумовлює зростання швидкості. Швидкість процесу буде максимальною при найбільшій величині поверхні реакції, коли міжфазні межі окремих зон стикаються. Після того, як зони стикаються, поверхня реакції починає зменшуватися і швидкість спадає.

Для того щоб отримати математичний вираз кінетичного рівняння топохімічної реакції, потрібно знати наступні основні параметри:

- закономірності утворення ядер нової фази;
- закономірності зростання ядер;
- форму ядер.

Грунтуючись на ймовірнісному характері зазначених процесів, запропоновано емпіричне рівняння для опису кінетики топохімічних реакцій:

$$\alpha = 1 - \exp\left(-\int_0^t P dt\right) \quad (8.1)$$

де α – ступінь перетворення або частка молекул, що прореагували на момент часу t ; P – ймовірність того, що молекули прореагують в поміжку часу від 0 до t .

Якщо визначити P , то можна одержати кінетичне рівняння відповідного процесу. В загальному випадку ймовірність взаємодії молекул в будь-який момент часу пропорційна сумарній поверхні реакції, тобто $P = A \cdot S$. Прийmemo, що поверхня реакції змінюється в часі за ступеневим законом $S = A' t^m$. Тоді

$$P = A'' t^m \quad (8.2)$$

де A, A', A'' – коефіцієнти пропорційності. Після підстановки (8.2) у (8.1) та інтегрування, одержують вираз:

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^m) \quad (8.3)$$

В цьому виразі k, m – емпіричні коефіцієнти, $m = r + n$, де r – число елементарних стадій при перетворенні зародку в активне ядро, що росте, а n – залежить від числа напрямків, в яких ростуть ядра (може дорівнювати 1, 2, 3). Коефіцієнту k іноді приписують фізичний зміст константи швидкості. Величини k і m знаходять графічно за експериментальними даними. Для цього рівняння (8.3) представляють в лінійній формі (логарифмуванням):

$$\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right) = t^m (k + r \ln t) \quad (8.4)$$

і за графіком в координатах $\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right) - t$ визначають k і m .

Експериментальна частина

Схема експериментальної установки для вивчення кінетики топохімічних реакцій з виділенням газу зображена на рис. 8.1. Вона складається з печі I , температура в якій регулюється лабораторним

автотрансформатором 2, термометра 3 для вимірювання температури в печі, пробірки 4 з досліджуваною речовиною, газометричної бюретки 5 з вирівнюючою посудиною 6 для вимірювання об'єму газу, що виділяється в ході реакції.

Автотрансформатор вмикають в мережу 220 В і виставляють необхідну напругу, яка відповідає температурі досліду (задає викладач). Пробірку і термометр розміщують поруч по центру печі так, щоб низ пробірки був посередині зони нагрівання. Після того як температура встановиться (буде незмінною протягом 10 хв), в пробірку засипають наважку перманганату калію (близько 0,3 г), щільно закривають корком і вмикають секундомір. Фіксують, як змінюється (збільшується) об'єм кисню в процесі розладу перманганату калію. Доцільно замірювати час, протягом якого об'єм газу, що виділяється, змінюється на певну величину (1-2 мл). Як правило, на початку і в кінці процесу відрізки часу більш тривалі.

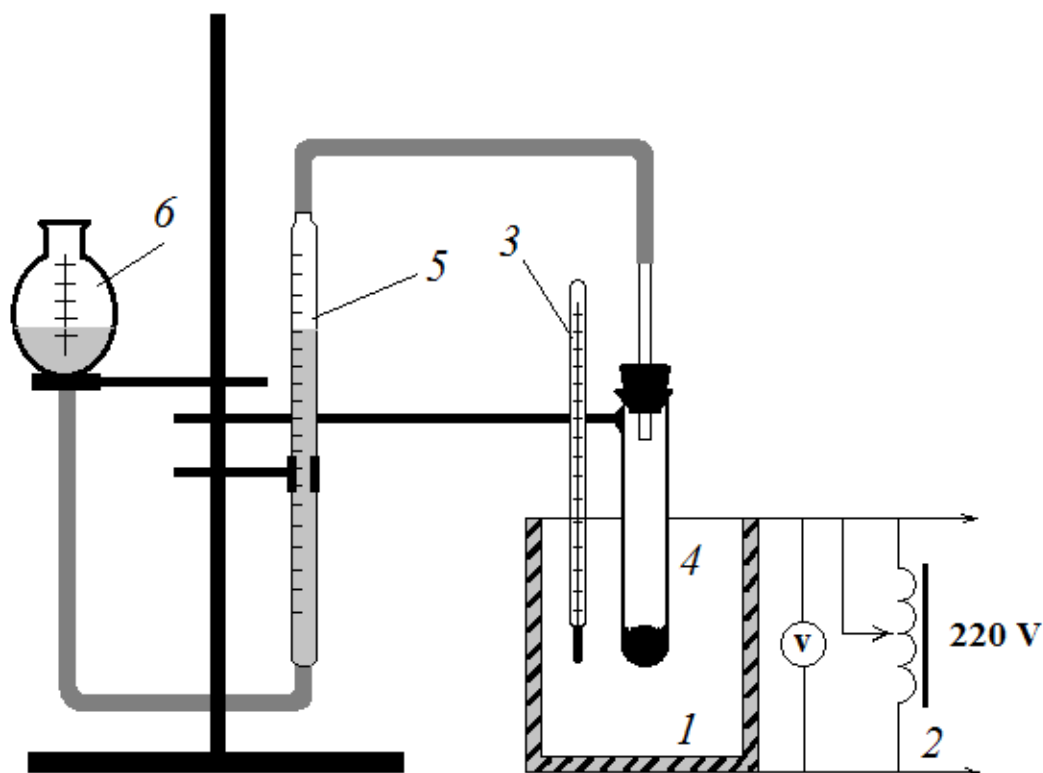


Рис. 8.2. Схема експериментальної установки.

Моментом завершення реакції вважають час, протягом якого об'єм газу в бюретці протягом 10–15 хв не змінюється. Після завершення реакції отриману речовину зважують для визначення втрати маси $g_{\text{експ}}$ в результаті реакції. Одержане значення порівнюють з вагою газу, що виділився і теоретичним значенням $g_{\text{теор}}$, обчисленим за рівнянням реакції:



Експериментальні дані записують в таблицю 8.1:

Таблиця 8.1

Результати дослідження процесу розкладу перманганату калію

$g = \dots \text{г}, T = \dots \text{оС}, g_{\text{досл}} = \dots \text{г}, g_{\text{теор}} = \dots \text{г}$					
№	$t, \text{с}$	$V, \text{мл}$	$\alpha = \frac{V_t}{V_\infty}$	$\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right)$	$\ln t$

Обробка результатів

- З одержаних експериментальних значень V_t , обчислюють ступінь перетворення α для кожного моменту часу t ,
- Будують залежність $\alpha = f(t)$, визначають час індукції.
- Будують залежність $\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right) - \ln t$, використовуючи рівняння Єрофєєва.
- Визначають k і m рівняння Єрофєєва, використовуючи метод найменших квадратів.

Контрольні запитання

- В чому полягають особливості топохімічних реакцій?
- Наведіть приклади топохімічних реакцій.
- Проаналізуйте кінетичну криву $\alpha = f(t)$: початковий період (індукція), періоди прискорення і спаду. Від чого залежить тривалість цих періодів.
- Як впливатиме температура на вигляд кінетичної кривої $\alpha = f(t)$.
- Запишіть рівняння Єрофєєва і покажіть, як графічно визначити константи цього рівняння.
- Що характеризують коефіцієнти k і m ? Чи мають вони чіткий фізичний зміст?
- Які з ділянок кінетичної кривої описує рівняння Єрофєєва?
- Як впливатиме температура на значення коефіцієнтів k і m рівняння Єрофєєва?
- В чому полягає суть концепції утворення зародків за розгалуженим ланцюговим механізмом?

3.2. Електрохімія

Робота 9. Визначення ЕРС гальванічних елементів

Мета та завдання

Визначити ЕРС гальванічного елемента та її залежність від концентрацій активних компонентів електролітів. Визначити стандартні електродні потенціали металів.

Теоретичні відомості

Гальванічний елемент – це пристрій, в якому енергія хімічної реакції перетворюється в електричну енергію. Таке перетворення стає можливим завдяки тому, що у гальванічному елементі напівреакції загальної окисно-відновної реакції рознесені у просторі. На поверхні поділу двох фаз, до складу яких входять йони, виникає стрибок потенціалу, величина якого залежить від природи фаз, що контактують, та концентрації розчину електроліту.

Потенціал металу, зануреного у розчин його солі, виражають рівнянням:

$$\varphi_{Me} = \varphi_{Me}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Me^{n+}}}{a_{Me}}$$

де φ_{Me} – електродний потенціал; φ_{Me}^0 – стандартний електродний потенціал; R – універсальна газова стала; F – число Фарадея; T – температура; n – кількість електронів в елементарній реакції; a_{Me} – активність твердої фази; $a_{Me^{n+}}$ – активність іонів металу у розчині.

Теоретичні розрахунки значення електродного потенціалу ускладнюються тим, що перехід іонів через поверхню поділу фаз супроводжується не тільки електричною, але і хімічною роботою. Безпосереднє експериментальне вимірювання потенціалу принципово не можна здійснити, бо не існує можливості дістатися контактами межі поділу фаз, на якій реалізується стрибок потенціалу, не змінивши будови подвійного електричного шару, тобто не змінивши величини стрибка потенціалу.

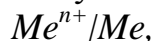
Тому замість абсолютного електродного потенціалу визначають ЕРС гальванічного елемента, який має, крім даного електроду, ще інший електрод (електрод порівняння). За стандартний електрод порівняння прийнято водневий електрод, потенціал якого (в умовах $a_{H^+}=1$ $P(H_2)=1,013 \times 10^5$ Па для всіх температур) прийнято за нуль, тобто стандартний водневий потенціал є потенціалом водню, який знаходиться у контакті з йонами водню у розчині з активністю, рівною 1 моль/л, та за умови, що відносний тиск газу дорівнює 1 атм.

Електродним потенціалом (умовним потенціалом) за водневою шкалою називають величину, яка дорівнює ЕРС гальванічного елемента, складеного з даного електроду та стандартного водневого електроду. Електродний потенціал вважається додатним, якщо він є позитивним полюсом такого гальванічного елемента.

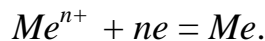
ЕРС гальванічного елементу дорівнює різниці електродних потенціалів:

$$E = \varphi_2 - \varphi_1$$

Схематично металевий електрод записують у вигляді:



де вертикальна риска означає межу поділу фаз. На електроді відбувається реакція:



Електроди такого типу належать до електродів I роду (метали або неметали, що обмінюються своїми йонами). Беручи до уваги, що активність твердої фази металу можна прийняти за одиницю та позначивши активність йонів у розчині $a_{Me^{n+}}$, значення електродного потенціалу можна обчислити за рівнянням Нернста:

$$\varphi_{Me} = \varphi_{Me}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}} \quad (9.1)$$

На практиці зручно порівнювати електродні потенціали не з водневим електродом, бо його потенціал залежить від активності йонів водню у розчині та тиску газу, а з такими електродами, потенціал яких при постійній температурі є сталою величиною. Такими електродами є електроди II роду, наприклад, хлорсрібний електрод $AgCl, KCl | Ag$.

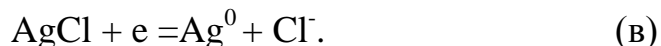
Рівновага в реакції відновлення йонів срібла обумовлюється концентрацією йонів Ag^+ .



У насиченому розчині хлориду срібла вона згідно з реакцією:



залежить від концентрації йонів Cl^- або концентрації KCl , тобто сумарну електродну реакцію можна записати у вигляді:



Електродний потенціал хлорсрібного електроду згідно з формулою може бути розрахований як

$$\varphi_{AgCl} = \varphi_{Ag}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Ag^+}$$

Активність йонів Ag^+ можна визначити з добутку розчинності

$$ДР = a_{Ag^+} a_{Cl^-}$$

Тоді рівняння (9.1) буде мати вигляд:

$$\varphi_{AgCl} = \varphi_{Ag}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{ДР_{AgCl}}{a_{Cl^-}}$$

або, беручи до уваги, що a_{Ag^+} і $ДР_{AgCl}$ константи,

$$\varphi_{AgCl} = \varphi_{AgCl}^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{Cl^-} \quad (9.2)$$

З рівняння (9.1) видно, що потенціал хлорсрібного електроду у випадку використання насиченого розчину KCl залежить тільки від температури. В залежності від температури його потенціал дорівнює:

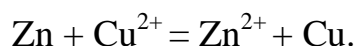
$$\varphi_{AgCl} = 0,2224 - 4 \cdot 10^{-5}(T-25) - 3,2 \cdot 10^{-6}(T-25)^2$$

Якщо гальванічний елемент складено з двох електродів різної природи, то такий елемент має назву хімічного. Прикладом такого елемента є мідь-цинковий гальванічний елемент (елемент Даніеля-Якобі). Схематично його можна записати так:



Негативним електродом буде той, який має менше значення електродного потенціалу. Дві паралельні риски означають, що дифузійний потенціал (потенціал, що виникає на межі поділу двох розчинів внаслідок різної рухомості йонів) ліквідовано або значно зменшено, наприклад, шляхом вміщення соляного містка на межі розчинів.

Сумарну реакцію в гальванічному елементі можна записати на підставі врахування зарядів окремих електродів і, відповідно, напрямку електродних напівреакцій. На цинковому електроді буде відбуватися реакція окислення: $Zn - 2e^- = Zn^{2+}$ (еквівалентно $Zn = Zn^{2+} + 2e^-$, в реакції електрони виділяються, електрод заряджається негативно), а на мідному – реакція відновлення: $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$ (електрони поглинаються, електрод заряджається позитивно). Сумарна реакція:



Зважаючи на заряди електродів, ЕРС цього елемента записується як

$$E = \varphi_{Cu} - \varphi_{Zn}$$

або, з урахуванням рівняння (9.1):

$$E = \varphi_{Cu}^0 - \varphi_{Zn}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} \quad (9.3)$$

Рівняння (9.3) дає можливість проаналізувати характер впливу концентрації електролітів на величину ЕРС гальванічного елемента.

Щоб визначити φ_{Me}^0 , треба скласти гальванічний елемент з цього металу, зануреного у розчин його солі відомої концентрації, та електроду порівняння, наприклад, хлорсрібного, і виміряти ЕРС такого гальванічного елемента. Наприклад, ЕРС гальванічного елемента



буде дорівнювати

$$E = \varphi_{AgCl} - \varphi_{Zn} \quad (9.4)$$

де φ_{AgCl} – потенціал хлорсрібного електроду.

Підставляючи у (9.4) величину φ_{Zn} з формули (9.1), маємо:

$$E = \varphi_{AgCl} - \varphi_{Zn}^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{2+}}$$

Або

$$\varphi_{Zn}^0 = E - \varphi_{AgCl} - \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{2+}}$$

Таким же чином для мідного електроду маємо:

$$E = \varphi_{Cu} - \varphi_{AgCl}$$

або

$$E = \varphi_{Cu}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{2+}} - \varphi_{AgCl}$$

$$\varphi_{Cu}^0 = E - \varphi_{AgCl} - \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{2+}}$$

Активність йонів у розчині можна визначити з формули:

$$a = f \times c,$$

де f – коефіцієнт активності; c – концентрація розчину електроліту, моль/л. Значення коефіцієнтів активності беруть з довідника.

Експериментальна частина

Послідовно готують цинковий та мідний напівелементи з концентраціями розчинів електролітів, що вказані викладачем. З напівелементів складають гальванічний елемент, використовуючи соляний місток, та вимірюють ЕРС.

Коли необхідно одержати рівноважне значення ЕРС, треба використовувати рН-метр. У випадках, коли вимоги до точності значення ЕРС не надто високі, для виміру можна застосувати високоомний вольтметр. В такому випадку необхідно брати до уваги похибку, яка виникає під час вимірювання. Ця похибка пов'язана з тим, що при вимірюванні через вольтметр і, відповідно, гальванічний елемент протікає хоч і малий, але помітний електричний струм. Струм викликає поляризацію електродів, величина якої залежить від їх природи, і, відповідно, виміряне значення ЕРС буде відрізнятися від рівноважного.

В даній роботі ЕРС виміряють згідно з інструкцією, що розміщена на робочому місці. Дані вимірювань записують у табл. 9.1. За формулою Нернста обчислюють теоретичні значення ЕРС відповідних елементів. Значення стандартних потенціалів та коефіцієнти активності йонів металів у розчинах беруть з таблиць (див. додатки). Обчислюють відносну похибку експерименту, порівнюючи експериментальні дані з теоретичними. Одержані результати розрахунків також вносять до таблиці 9.1.

Таблиця 9.1

Залежність ЕРС гальванічного елементу Данієля-Якобі від концентрації розчинів $ZnSO_4$ і $CuSO_4$ при $T = \dots K$

Схема електрохімічного елементу та концентрації розчинів у дослідах	$E_{\text{досл.}}, V$	$E_{\text{теор.}}, V$	Відносна похибка, %
-Zn ZnSO₄ CuSO₄ Cu+			
C(ZnSO ₄)=..... моль/л C(CuSO ₄)=..... моль/л			
C(ZnSO ₄)=..... моль/л C(CuSO ₄)=..... моль/л			
C(ZnSO ₄)=..... моль/л C(CuSO ₄)=..... моль/л			

Далі складають гальванічний елемент з металевого електроду та хлорсрібного електроду. Виміряють ЕРС гальванічного елемента та розраховують значення φ_{Me}^0 . Таким же чином виміряють ЕРС елемента з іншим металом і розраховують його φ_{Me}^0 . Обчислюють відносну помилку вимірювань, порівнюючи експериментальні дані з теоретичними значеннями φ_{Me}^0 . Експериментальні дані записують у табл.9.2.

Таблиця 9.2

Результати вимірювання ЕРС гальванічного елементу при $T = \dots K$

Схема електрохімічного елементу та концентрації розчинів у дослідах	$E_{\text{досл.}}, V$	$\varphi_{\text{досл.}}$	$\varphi_{\text{теор}}$	Відносна похибка, %
-Zn ZnSO ₄ AgCl, KCl Ag+ C(ZnSO ₄)=..... моль/л -Ag AgCl, KCl CuSO ₄ Cu+ C(CuSO ₄)=..... моль/л				

Контрольні запитання

1. Чим відрізняються абсолютне та умовне значення електродного потенціалу?
2. Напишіть та проаналізуйте рівняння Нернста для електродного потенціалу.
3. Які існують електроди порівняння?
4. Від яких параметрів залежить електродний потенціал металів? Газів?
5. Що таке стандартний електродний потенціал?
6. У чому особливість електродів II роду?
7. Від яких факторів залежить електродний потенціал електродів II роду?
8. Як можна експериментальним шляхом визначити величину електродного потенціалу?
9. За допомогою яких приладів виміряють ЕРС гальванічних елементів?
10. Для чого потрібен соляний місток? Як вибрати електроліт для соляного містка?
11. Чим обумовлена наявність дифузійного потенціалу на межі поділу двох розчинів?
12. Що таке хімічний гальванічний елемент?
13. Що таке концентраційний гальванічний елемент?

14. На якому принципі побудовано ряд напруги металів?
15. Від яких параметрів залежить ЕРС хімічного гальванічного елементу?
16. Як, змінюючи концентрації електролітів, збільшити (зменшити) ЕРС елемента Якобі-Данієля?
17. В яких умовах ЕРС гальванічного елементу дорівнює стандартному значенню? Чи є різниця в цих умовах і умовах для стандартного значення окремого електроду?

Робота 10. Термодинамічні характеристики електродних окислювально-відновних процесів

Мета та завдання

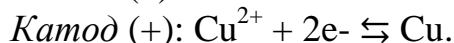
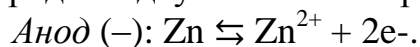
Виміряти ЕРС гальванічного елементу і визначити термодинамічні характеристики окислювально-відновних процесів, що відбуваються на електродах.

Теоретичні положення

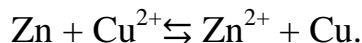
Класичним прикладом гальванічного елемента є елемент Данієля-Якобі, який складається з двох електродів першого роду – мідного і цинкового:



В елементі на електродах відбуваються такі реакції:



Сумарну реакцію в елементі можна записати в наступному вигляді:



Досліджуваний елемент є хімічним гальванічним елементом з переносом.

Термодинамічні характеристики реакції, що відбувається в гальванічному елементі, можуть бути визначені за даними вимірювання ЕРС. Зміна енергії Гіббса при температурі T обчислюється за формулою:

$$\Delta G_T = -zFE, \quad (10.1)$$

де z – число молів речовини, які беруть участь в реакції; F – константа Фарадея (96 500 Кл/моль); E – ЕРС елемента.

Зміна ентропії за рахунок перебігу хімічної реакції в елементі, пов'язана з температурним коефіцієнтом ЕРС співвідношенням:

$$\Delta S_T = zF \frac{dE}{dT}, \quad (10.2)$$

де dE/dT – температурний коефіцієнт ЕРС гальванічного елемента. Знаючи ΔG_T і ΔS_T , можна обчислити *тепловий ефект* реакції:

$$\Delta H_T = -zF \left(E - T \frac{dE}{dT} \right) \quad (10.3)$$

де T – температура в К.

Константа рівноваги реакції (K_p), яка відбувається в гальванічному елементі, може бути обчислена за співвідношенням:

$$K_p = \exp \left(\frac{\varphi_k^0 - \varphi_a^0}{RT} \right) \quad (10.4)$$

де φ_k^0 та φ_a^0 – стандартні електродні потенціали катода і анода.

Експериментальна частина

Обчислити об'єми розчинів відповідних електролітів (CuSO_4 і ZnSO_4), необхідних для приготування 50 мл розчину заданої концентрації (вказує викладач). З допомогою мірної піпетки перенести розраховані об'єми електролітів в мірні колби місткістю 50 мл і довести дистильованою водою до мітки. Одержані розчини перелити в стаканчики і занурити в них пластинки з відповідних металів. Зібрати необхідний гальванічний елемент з досліджуваних електродів (рис. 10.1).

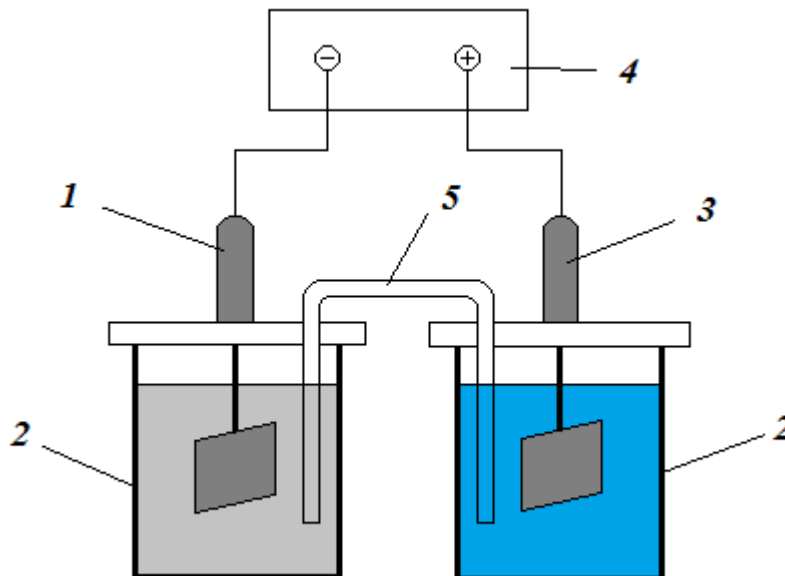


Рис. 10.1: Схема установки для визначення ЕРС мідно-цинкового гальванічного елемента: 1 – цинковий електрод; 2 – скляний стаканчик; 3 – мідний електрод; 4 – йоніметр (рН-метр); 5 – сольовий місток.

Підключити до контактів (+) і (-) йоніметра відповідно катод і анод зібраного гальванічного елемента, виміряти значення ЕРС не менше трьох разів і знайти середнє значення. Для визначення температурного коефіцієнта ЕРС вимірювання потрібно провести при різних температурах (не менше трьох різних значень T). Результати вимірювань вносять у таблицю 10.1.

Таблиця 10.1.

Залежність ЕРС мідно-цинкового гальванічного елемента від температури при $C(\text{ZnSO}_4)=\dots\dots$ моль/л, $C(\text{CuSO}_4)=\dots\dots$ моль/л

T, К	$E_{\text{досл.}}$, В	$E_{\text{теор.}}$, В	Відносна похибка, %
<i>T</i>			
<i>T+10</i>			
<i>T+20</i>			

Обробка результатів

Обчислити теоретичні значення ЕРС мідно-цинкового гальванічного елемента, використовуючи рівняння Нернста. Оцінити відносну похибку одержаних експериментальних даних.

Побудувати залежність E від T . Обчислити температурний коефіцієнт ЕРС за методом найменших квадратів.

Використовуючи формули (10.1-10.4), обчислити термодинамічні характеристики електродних процесів.

Контрольні запитання

1. Які системи називають гальванічними елементами?
2. Які процеси відбуваються на позитивному і негативному електродах гальванічного елемента?
3. Що розуміють під ЕРС гальванічного елемента?
4. Дайте визначення і наведіть приклади запису: а) електроду першого роду; б) електроду другого роду; в) газового електроду; г) окисно-водноного електроду.
5. За яким принципом класифікують гальванічні елементи? Неведіть приклади.
6. Як на практиці визначають величину електродного потенціалу?
7. Поясніть зв'язок ЕРС гальванічного елемента з термодинамічними характеристиками реакції, яка відбувається в елементі.
8. Як впливає температура на ЕРС хімічного гальванічного елемента?
9. Як впливає температура на ЕРС концентраційного гальванічного елемента?

Робота 11. Визначення чисел переносу йонів електролітів

Мета та завдання

Визначити числа переносу йонів в розчині електроліту. Числа переносу мають велике значення для теорії розчинів електролітів, дозволяючи обчислити величину йонної електропровідності, як при даному, так і при нескінченному розведенні, встановити наявність комплексоутворення та сольватації йонів.

Теоретичні відомості

У розчині електроліту перенесення електрики здійснюється всіма

йонами. При цьому кожен вид йонів переносить визначену кількість електрики в залежності від кількості даних йонів у розчині, їхньої валентності і швидкості руху в електричному полі.

Швидкості йонів, у свою чергу, залежать від величини електростатичної взаємодії між йонами. Загальна кількість електрики (e), що пройшла через розчин, є сумою всіх кількостей електрики, перенесених всіма йонами, що знаходяться в розчині. Мольна частка кількості електрики, перенесеної йонами даного виду (i), називається числом переносу n_i :

$$n_i = \frac{e_i}{\sum e_i} \quad (11.1)$$

Для розчину електроліту, що дисоціює за схемою $AB \rightarrow A^+ + B^-$, числа переносу можуть бути виражені рівняннями:

$$n_k = \frac{e_k}{e_a + e_k} \quad (11.2)$$

$$n_a = \frac{e_a}{e_a + e_k} \quad (11.3)$$

де e_k , e_a – кількість електрики, перенесена катіонами (A^+) і аніонами (B^-), відповідно. Звідси

$$n_k + n_a = 1. \quad (11.4)$$

Число переносу показує частку участі йона в загальному переносі електрики. Оскільки кількість електричного струму, перенесена йонами даного виду, пропорційна до швидкості їхнього руху, то числа переносу можна визначити через абсолютні швидкості руху йонів u :

$$n_a = \frac{u_a}{u_a + u_k} \quad (11.5)$$

$$n_k = \frac{u_k}{u_a + u_k} \quad (11.6)$$

або через рухливості йонів:

$$l_a = \frac{l_a}{l_a + l_k} \quad \text{чи} \quad l_k = \frac{l_k}{l_a + l_k}$$

Рухливість йонів визначається рівнянням $l = u F$ (де F – число Фарадея), тому числа переносу йонів залежать від рухливості всіх йонів у розчині, природи розчинника, концентрації розчину та температури. При концентрації розчину нижче 0,2 N числа переносу практично залишаються постійними. За рахунок неоднакового ступеня гідратації різних йонів числа переносу із збільшенням температури вирівнюються за величиною. Число переносу даного йона залежить і від абсолютної швидкості другого йона,

тобто для того самого йона в розчинах різних електролітів воно буде різним.

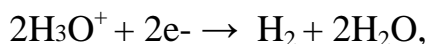
Для багатовалентних йонів, причому у вираз для чисел переносу повинні входити швидкості йонів, поділені на їхню валентність тому, що, наприклад, йон Ca^{2+} переносить удвічі більше електрики, ніж йон K^+ , при однакових їхніх швидкостях.

Визначаючи експериментально кількість електрики, що пройшла через розчин, можна знайти числа переносу йонів досліджуваних електролітів за умови, що на електродах не відбуваються побічні електрохімічні процеси. Якщо побічних процесів при електролізі не вдається уникнути, вони можуть вносити суттєві ускладнення. При точних вимірах, особливо в концентрованих розчинах, варто вносити поправки на перенос води гідратними оболонками йонів. Оскільки оболонки мають різні розміри, відбувається перенос різної кількості води до електродів, з відповідною зміною концентрації. Величину поправки можна визначити, додаючи до розчину неелектроліт, який не переноситься електричним струмом, наприклад, сахарозу. Зміна його концентрації визначає кількість перенесеної води.

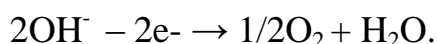
Метод Гітторфа базується на загальному рівнянні чисел переносу і використовує ту обставину, що проходження постійного струму через електрохімічну систему змінює склад розчину поблизу електродів, причому зменшення концентрації більше у того електрода, від якого іде йон, що має більшу швидкість. Зменшення концентрації електроліту біля катода, так відноситься до зменшення концентрації електроліту біля анода, як швидкість аніона відноситься до швидкості катіона:

$$\frac{\Delta c_k}{\Delta c_a} = \frac{v}{u}$$

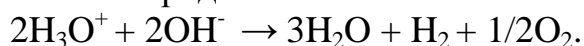
Число переносу електрики можна визначити експериментально тільки для розчинів електролітів, що цілком розпалися на йони двох видів. У загальному випадку це не так і експериментально визначається число переносу йонного компонента, тобто число моль-еквівалентів цього компонента, перенесених у напрямку катода або анода при проходженні через розчин одного Фарадея (96500 Кл/моль-екв) електрики. Під час електролізу розчину лугу його концентрація в катодному просторі збільшується за рахунок переходу частини катіонів з анодного в катодний простір. Так, під час електролізу (електроди інертні) розведеного водного розчину КОН на катоді відбувається реакція:



у той же час на аноді:



Сумарна реакція на обох електродах:



При цьому кінцевим результатом є розкладання води, а йони K^+ та OH^- переносять струм. Кількість електрики, перенесена катіонами (Кл),

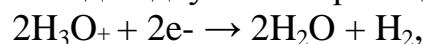
$$e_k = \Delta v_k F \quad (11.7)$$

де Δv_k – приріст кількості моль-екв катіонів, F – константа Фарадея (Кл/моль-екв).

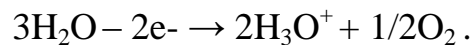
$$\Delta v_k = \frac{\Delta c_k V}{1000} \quad (11.8)$$

де Δc_k – збільшення концентрації лугу в катодному просторі (моль-екв/л); V – об'єм розчину лугу в катодному просторі (мл).

При електролізі розчину кислоти її концентрація в катодному просторі зменшується за рахунок виділення водню на катоді і переносу аніонів з катодного в анодний простір. При електролізі з інертними електродами у водному розчині H_2SO_4 на катоді відбувається реакція:



а на аноді:



Сумарна реакція на обох електродах:



У цьому випадку перенесення електрики в розчині здійснюється йонами H_3O^+ і SO_4^{2-} (концентрація OH^- дуже мала).

Кількість електрики струму, перенесена аніонами (Кл),

$$e_a = \Delta v_a F \quad (11.9)$$

де Δv_a – зменшення кількості моль-екв аніонів у катодному просторі; F – константа Фарадея (Кл/моль-екв).

$$\Delta v_a = \frac{\Delta c_a V}{1000} \quad (11.10)$$

де Δc_k – зменшення концентрації кислоти в катодному просторі (моль-екв/л); V – об'єм розчину кислоти в катодному просторі (мл). Загальну кількість електрики, перенесеної катіонами і аніонами, розраховують на підставі закону Фарадея:

$$e = \frac{m}{31.77} 96500 \quad (11.11)$$

де m – маса міді, відкладеної на катоді мідного кулометра в результаті електролізу, (г), 31,77 – маса 1 екв міді.

Визначивши e_k , e_a та загальну кількість електрики, проводять розрахунок n_k , n_a . При правильному проведенні досліду концентрація електроліту в середньому просторі практично не змінюється. Загальна відносна похибка визначення чисел переносу може складати 5 – 10%, і щоб її не збільшувати, титрування слід проводити з найбільшою точністю розчинами приблизно однакової або трохи меншої концентрації, ніж має розчин, який титрують. Електроліз проводять протягом 1–1,5 години при силі

струму 80-90 мА, щоб і концентрація електроліту поблизу електродів змінилася достатньо для точного аналізу, і не відбулося перемішування розчинів внаслідок дифузії. Концентрація досліджуваного розчину при цьому повинна бути у межах 0,02-0,07 моль-екв/л.

Експериментальна частина

Перед роботою необхідно зачистити шліфувальним папером катод електролізера, промити і висушити його, а потім зважити на технічних терезах порожню склянку з катодом. Зачистити, промити спиртово-ефірною сумішшю, висушити катод мідного кулометра, зважити його на аналітичних терезах. Далі в склянки електролізера налити по 100 мл розчину електроліту, зазначеного викладачем, зібрати схему установки, як показано на рис. 11.2.

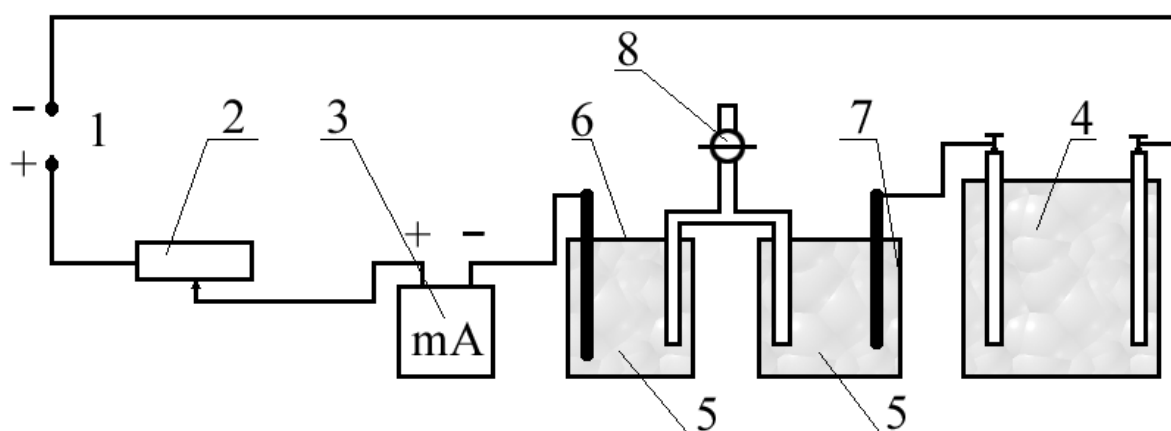


Рис. 11.2: Схема установки для визначення чисел переносу іонів: 1 – джерело струму; 2 – реостат; 3 – міліамперметр; 4 – мідний кулонометр; 5 – розчин електроліту; 6,7 – склянки електролізера з електродами; 8 – електролітичний ключ.

Після перевірки схеми викладачем підключити її в мережу і пропускати струм силою 80-90 мА протягом 60 або 90 хвилин.

Час проведення електролізу використовують для проведення титрування і визначення вихідної концентрації електроліту.

Після досліду зважити склянку із розчином (та катодом) і визначити вагу розчину в катодному просторі за різницею між вагою склянки з розчином і вагою порожньої склянки. Беручи до уваги те, що розчин є розведеним ($\rho \approx 1$ г/мл), вага розчину буде дорівнювати його об'єму V , мл.

Після досліду титруванням треба визначити концентрацію електроліту в катодному просторі. З різниці концентрацій розрахувати зміну (збільшення для лугу, зменшення для кислоти) кількості речовини еквівалентів електроліту в катодному просторі за формулами (11.6), (11.8) і за формулами (11.5), (11.7) визначити кількість електрики, перенесеної катіонами (аніонами). Потім промити катод кулометра спиртово-ефірною сумішшю, висушити і зважити на аналітичних терезах. Визначити приріст ваги міді та за формулою (11.9) обчислити загальну кількість електрики, що пройшла

через розчин.

За формулою (11.1) визначити число переносу катіона (для лугу) або аніона (для кислоти), а також число переносу другого йона.

На підставі даних про рухливість йонів (див. додатки) розрахувати теоретичне значення числа переносу катіона (аніона) і порівняти з експериментальним значенням.

Контрольні запитання

1. Що називається числом переносу йонів? Який фізичний зміст цього поняття. Способи вираження чисел переносу.

2. Як залежить число переносу від різних факторів (природи електроліту, температури, концентрації розчину електроліту)? Чи однакове число переносу йона K^+ у водних розчинах KOH , KCl , K_2SO_4 ?

3. Поясніть основні положення експериментального методу визначення чисел переносу, що використовується в даній лабораторній роботі.

4. Як визначити загальну кількість електрики, що пройшла через розчин? Що таке електроліз і які його закони? Поясніть будову і принцип роботи мідного кулометра.

5. Як визначити кількість електрики, перенесеної даним видом йонів? У чому причини зміни концентрації електроліту в приелектродних просторах при проходженні через розчин постійного електричного струму? Чим пояснюється різна зміна концентрації католіту і аноліту в схемі Гітторфа? Чи змінюється концентрація електроліту в середньому просторі?

6. Як відбувається електроліз водних розчинів кислот і лугів? У чому особливості зміни концентрації електроліту в кожному випадку? Запишіть рівняння процесів, що проходять на електродах.

7. Приведіть схему установки для визначення чисел переносу і методику вимірів.

8. Як порівняти число переносу, розраховане на підставі отриманих експериментальних даних, з теоретичним числом переносу даного йона?

Робота 12. Визначення граничної еквівалентної електропровідності

Мета та завдання

Експериментальне визначення граничної молярної електропровідності та коефіцієнтів електропровідності сильного електроліту.

Теоретичні положення

Електроліти – це речовини, розчини або розплави яких проводять електричний струм. Розрізняють сильні і слабкі електроліти. Сильні електроліти – речовини, які при розчиненні у воді повністю дисоціюють на йони (HCl , H_2SO_4 , KCl , $NaOH$ і ін.). Слабкі електроліти – речовини, які при розчиненні у воді дисоціюють на йони частково (CH_3COOH , NH_4OH та ін.).

Питома електропровідність κ – це провідність розчину, поміщеного між двома однаковими паралельними електродами площею 1 м^2 , розташованими один від одного на відстані 1 м .

Еквівалентна електропровідність λ – це електропровідність розчину, поміщеного між двома однаковими електродами, розташованими один від одного на відстані 1 м , які мають таку площу, щоб в об'ємі розчину між ними містився 1 моль-екв розчиненої речовини.

Питома і еквівалентна електропровідності пов'язані співвідношенням:

$$\lambda = \frac{\kappa}{1000C} \quad (12.1)$$

Розмірність величин у формулі: λ – $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль-екв}$; κ – См/м ; C – моль-екв/л .

Питома і еквівалентна електропровідності залежать від природи і концентрації електроліту, природи розчинника і температури. Для сильних і слабких електролітів виконується умова:

$$\lambda_0 = \lambda_{0+} + \lambda_{0-}, \quad (12.2)$$

де λ_0 – гранична еквівалентна електропровідність електроліта; λ_{0+} і λ_{0-} – гранична еквівалентна електрична провідність катіона і аніона відповідно. Значення λ_{0+} і λ_{0-} деяких електролітів наведено в додатках.

Для розведених розчинів сильних електролітів залежність еквівалентної електричної провідності від концентрації електроліту описується рівнянням Кольрауша:

$$\lambda = \lambda_0 - B\sqrt{C}, \quad (12.3)$$

де λ – еквівалентна електропровідність розчину електроліту, $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль-екв}$; λ_0 – гранична еквівалентна електропровідність розчину електроліту, $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль-екв}$; B – коефіцієнт рівняння Кольрауша, $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{л}^{0,5}/\text{моль-екв}^{1,5}$; C – еквівалентна концентрація (нормальна концентрація), моль-екв/л .

З рівняння Кольрауша випливає, що залежність $\lambda = f(\sqrt{C})$ для розведених розчинів сильних електролітів є прямолінійною (рис. 12.1). Це дозволяє визначити λ_0 і B графічно або аналітично. Побудувавши графік залежності $\lambda = f(\sqrt{C})$, B визначають за тангенсом кута нахилу лінійної ділянки ($B = \text{tg } \beta = |AB|/|BC|$), а λ_0 знаходять, екстраполюючи лінійну ділянку до перетину з віссю λ при $C = 0$.

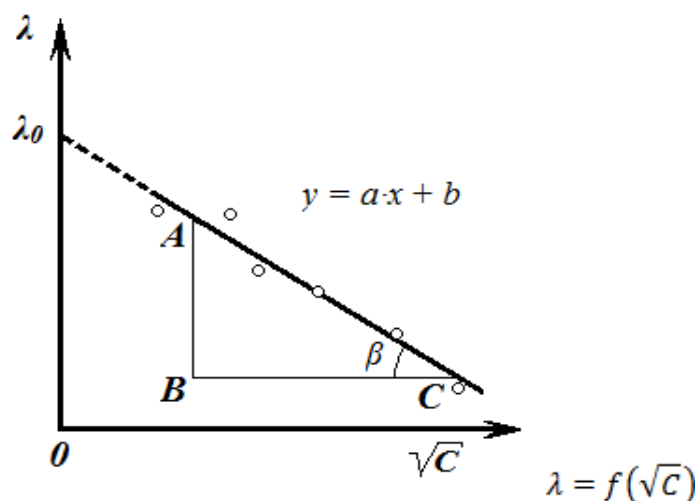


Рис. 12.1: Залежність розведених розчинів сильних електролітів.

При побудові графічної залежності на комп'ютері чисельне значення коефіцієнта b з рівняння регресії, одержаного методом найменших квадратів, відповідає значенню λ_0 , а коефіцієнт a – коефіцієнту B рівняння Кольрауша.

Експериментальна частина

Розрахувати об'єми розчинів сильного електроліту з концентрацією 0,1 моль-екв/л, необхідні для приготування 50 мл розчинів з необхідними концентраціями (електроліт і концентрацію вказує викладач). З допомогою мірної піпетки перенести розраховані об'єми електроліту в мірні колби на 50 мл і довести дистильованою водою до мітки. Виконати (якщо необхідно) калібрування кондуктометра у відповідності з інструкцією до приладу.

Приготовані розчини переливають в стаканчики і вимірюють їх питому електропровідність κ , проводячи вимірювання в послідовності від меншої до більшої концентрації. Результати вимірювань записують в таблицю 12.1.

Таблиця 12.1.

Залежність провідності від концентрації розчину при T К

C , моль-екв/л	κ , См/м	λ , См·м ² /моль-екв	\sqrt{C} , (моль-екв/л) ^{0,5}	$f = \lambda/\lambda_0$

Обробка результатів

Для всіх розчинів обчислити еквівалентну електропровідність за формулою (12.2).

За одержаними даними побудувати залежність $\lambda = f(\sqrt{C})$, з якої графічно визначити значення $\lambda_{0, \text{експ}}$ і коефіцієнт B в рівнянні Кольрауша.

Використовуючи дані з довідника (див. додатки), за допомогою закону Кольрауша (12.3) обчислити теоретичне значення граничної еквівалентної електропровідності $\lambda_{0, \text{теор}}$ досліджуваного сильного електроліту.

Обчислити коефіцієнт електропровідності електроліту для всіх концентрацій за формулою: $f = \lambda/\lambda_0$, а значення внести в таблицю 12.1.

Обчислити абсолютну (Δ) і відносну (ε) похибки визначення λ_0 .

Контрольні запитання

1. Які речовини називають електролітами? Наведіть приклади сильних і слабких електролітів.
2. Сформулюйте закон розведення Оствальда. Від чого залежить величина константи дисоціації слабого електроліту?
3. Що таке ступінь дисоціації слабого електроліту? Від чого залежить ця величина і як вона визначається експериментально?
4. Що таке питома електропровідність розчину електроліту? Якими одиницями вимірюється і від чого залежить ця величини?
5. Що таке еквівалентна електрична провідність розчину електроліту? Якими одиницями вимірюється і від чого залежить ця величина?
6. Зобразіть і поясніть залежність питомої і еквівалентної електропровідності розчину електроліту від його концентрації і природи.
7. Як і чому електропровідність розчинів електролітів залежить від температури?
8. Що таке гранична еквівалентна електрична провідність? Сформулюйте закон Кольрауша.
9. Як при допомозі вимірювань електропровідності визначити ступінь і константу дисоціації слабого електроліту, рН його розчину?
10. Як експериментально визначити граничну електричну провідність сильного електроліту? Поясніть рівняння Кольрауша.

Робота 13. Визначення ступеня та константи дисоціації слабкої кислоти методом потенціометрії

Мета та завдання

Грунтуючись на даних потенціометричного вимірювання рН розчинів слабкої кислоти, визначити її ступінь та константу дисоціації.

Теоретичні положення

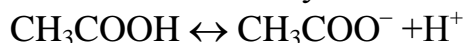
Відповідно до теорії електролітичної дисоціації кількісною характеристикою електроліту є ступінь дисоціації (α). Він дорівнює відношенню числа дисоційованих молекул до загального числа молекул у розчині:

$$\alpha = n_{\text{дис}} / N$$

де $n_{\text{дис}}$ – число дисоційованих молекул; N – загальне число молекул.

За величиною ступеня дисоціації електроліти поділяються на слабкі електроліти, середньої сили й сильні електроліти. Сильні електроліти мають ступінь дисоціації в інтервалі приблизно від 100% до 30%, електроліти середньої сили – від 30% до 3%. Для слабких електролітів $\alpha \leq 3\%$. Ступінь дисоціації з підвищенням температури збільшується. Він також залежить від природи розчинника, природи і концентрації розчиненої речовини. Крім того, ступінь дисоціації залежить від наявності у розчині інших йонів. Наприклад,

дисоціація розведеної оцтової кислоти відбувається за рівнянням:



При додаванні до цього розчину сильного електроліту NaOH концентрація протонів зменшується за рахунок взаємодії їх з гідроксид-іоном. Процес дисоціації слабого електроліту рівноважний і оборотний. З принципу Ле-Шательє зі зменшенням концентрації H^+ рівновага зміщується в сторону збільшення концентрації, тобто ступінь дисоціації зростає.

При додаванні до розчину CH_3COOH розчину сильного електроліту, який має однаковий йон, наприклад соляної кислоти, концентрація протонів збільшується – рівновага зміщується вліво, тобто ступінь дисоціації зменшується.

Ступінь електролітичної дисоціації залежить від концентрації: чим вища концентрація електроліту, тим менший ступінь дисоціації, і навпаки. У розведеному розчині оцтової кислоти йони перебувають на великій відстані один від одного, і їх безладному руху не заважають сили електростатичного притягання. Тому для цього випадку застосуємо закон діючих мас. Запишемо рівняння константи дисоціації:

$$K_p = K_d = [\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-] / [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

Константа електролітичної дисоціації (K_d) є кількісною характеристикою слабких електролітів. Вона виступає мірою сили електролітів. Чим вище її значення, тим більша концентрація йонів у порівнянні з концентрацією молекул електроліту, що не дисоціювали.

Взаємозв'язок між константою дисоціації (K_d), ступенем дисоціації (α) і молярною концентрацією електроліту в розчині (c) для бінарного електроліту математично виражається рівнянням Оствальда:

$$K_d = c\alpha^2 / 1-\alpha$$

Потенціометричний метод визначення pH розчину слабкої кислоти дає можливість розрахувати константу дисоціації. Якщо $\alpha \ll 1$, то $1-\alpha \rightarrow 1$ і:

$$K_d = c\alpha^2$$

Молярна концентрація іонів водню в розчині слабкої кислоти зв'язана зі ступенем дисоціації і константою дисоціації таким співвідношенням:

$$[\text{H}]^+ = \alpha c = \sqrt{K_d c}$$

Логарифмуючи, одержуємо:

$$pH = -\frac{1}{2} \lg K_d - \frac{1}{2} \lg c = pK_d - \frac{1}{2} \lg c \quad (13.1)$$

Тобто pH лінійно залежить від $\lg c$ і при $\lg c \rightarrow 0$, $pH \rightarrow pK_d$.

Експериментальна частина

Виконання роботи полягає у визначенні pH розчину слабкої кислоти з відомою молярною концентрацією. Для вимірювань рекомендується брати розчини з молярною концентрацією від 0,01 моль/л до 0,5 моль/л. Готують 4-5 розчинів різної концентрації.

У стакан об'ємом 50 мл наливають 20–30 мл досліджуваного розчину слабкої кислоти. У розчин обережно занурюють електроди рН-метра, щоб кулька скляного електроду повністю знаходилася у розчині. Вимірюють рН кожного розчину. Дані вимірювань записують у таблицю 13.1.

Таблиця 13.1.

Залежність рН розчину від концентрації С кислоти при Т...К

№ п/п	С, моль/л	рН	[Н ⁺], моль/л	α	рК _д	К _д
1						
2						
3						
4						
5						

Обробка результатів

2. За даними рН обчислюють концентрацію іонів водню $[H^+] = 10^{-pH}$ і ступінь дисоціації: $\alpha = [H^+]/c$.
3. За формулою (13.1) обчислюють рК_д і, відповідно, К_д.
4. Експериментально одержані дані К_д порівнюють з даними довідника. Обчислюють похибку (%).

Контрольні запитання

1. Які електроди використовують для вимірювання рН розчинів?
2. Чи впливає температура на значення рН розчинів? Обґрунтуйте відповідь.
3. Яку роль виконують стандартні електроди порівняння?
4. Назвіть електроди, які використовуються як електроди порівняння.
5. На якому принципі ґрунтується робота скляного електроду при вимірюванні рН?
6. Що таке селективність електроду?
7. Які недоліки водневого електроду при використанні на практиці?
8. Чи можна використовувати при потенціометричному титруванні кислот і лугів електроди зі значним часом реагування?

Робота 14. Електроліз

Мета та завдання

Дослідити процес електролізу водних розчинів солей металів; за отриманими даними обчислити вихід за струмом катодного процесу електроосадження металевих покриття.

Теоретичні положення

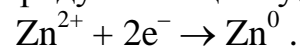
Процеси електролізу широко використовують для нанесення захисних і

декоративних покриттів на поверхні металевих виробів. Електрохімічне виділення металів з водних розчинів завжди відбувається при більш електронегативному потенціалі E_i , ніж рівноважний потенціал за даних умов E_p . Різниця між потенціалом під струмом і рівноважним потенціалом називається електродною поляризацією:

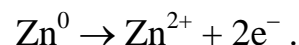
$$\Delta E = E_i - E_p.$$

Величина електродної поляризації та відповідно структура покриття залежать від різних чинників: природи металу, густини струму, температури та складу розчину. Особливо сильно на величину електродної поляризації впливають органічні поверхнево-активні речовини (ПАР), які спеціально вводять у невеликих кількостях до робочого розчину. Адсорбуючись на поверхні електрода, молекули ПАР ускладнюють процес розряду йонів металу і тим самим приводять до зростання поляризації і поліпшення структури катодних покриттів. При використанні у якості добавок до електролітів певних, спеціально підібраних органічних ПАР можна отримати компактні дрібнокристалічні блискучі покриття цинку, кадмію, олова, нікелю, міді та інших металів.

При отриманні металевих покриттів осадження металу проходить на катоді (негативному електроді). Наприклад, при електроосадженні цинку на катоді відбувається процес розряду йонів цинку(II):



Для того, щоб компенсувати витрати цинку у розчині за рахунок реакції розряду йонів Zn^{2+} , використовують розчинний цинковий анод, на якому відбувається реакція:



Процеси при електролізі кількісно описуються законами Фарадея. *Перший закон Фарадея*: маса речовини, що прореагувала на електроді m , прямо пропорційна кількості електрики Q , що витрачена на даний електродний процес:

$$m = kQ, \quad (14.1)$$

де k – електрохімічний еквівалент, тобто маса речовини, що реагує на електроді при проходженні одиниці кількості електрики. Числове значення електрохімічного еквівалента залежить від конкретного вибору одиниць вимірювання для кількості електрики. Так, якщо кількість електрики виражаємо в кулонах ($1 \text{ Кл} = 1 \text{ А}\cdot\text{с}$), тоді:

$$k = A/(96500z), \text{ г/Кл}$$

де A – атомна маса металу, який реагує на електроді; z – кількість електронів, що беруть участь у реакції; 96500 Кл/моль – число Фарадея. Іноді кількість електрики виражають в ампер-годинах ($1 \text{ А}\cdot\text{год} = 3600 \text{ А}\cdot\text{с}$). Тоді електрохімічний еквівалент розраховують за рівнянням:

$$k = (3600 \cdot A)/(96500 \cdot z), \text{ г/А}\cdot\text{год}$$

Можна також виражати кількість електрики у фарадеях ($Q = (It)/96500$,

де сила струму I виражена у амперах, час t – у секундах). У цьому випадку електрохімічний еквівалент збігається з хімічним еквівалентом:

$$k = e = A/z, z/F.$$

Другий закон Фарадея: при проходженні однієї і тієї ж кількості електрики крізь різні електрохімічні системи маса речовини, що прореагувала на електроді, прямо пропорційна хімічному еквіваленту речовини:

$$m(Me_1)/m(Me_2) = e(Me_1)/e(Me_2), \quad (14.2)$$

де m – маса речовини (металу), що прореагувала на електроді; e – хімічний еквівалент речовини (металу).

Якщо на електроді одночасно відбувається декілька електрохімічних реакцій, то частина електрики витрачається на основний процес, а решта – на побічні. Так, при електроосажденні цинку разом з розрядом йонів цинку (див. реакцію вище) на катоді одночасно може відбуватись електрохімічне виділення водню:

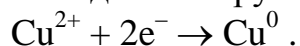


У таких випадках користуються поняттям "вихід за струмом" (BC). Вихід за струмом – це частка електрики, яка витрачається на даний електрохімічний процес. Вона може бути розрахована за формулою:

$$BC = (m_{експ}/m_{теор}) 100\%, \quad (14.3)$$

де $m_{експ}$ – маса речовини, що прореагувала (експериментальне значення); $m_{теор}$ – маса речовини, що розрахована за законом Фарадея (теоретичне значення).

Для визначення $m_{теор}$ користуються кулонометром – електролізером, в якому на одному з електродів відбувається лише одна електрохімічна реакція, тобто зі 100% (максимально можливим) виходом за струмом. Часто використовують мідний кулонометр, в якому проводиться електроліз підкисленого розчину $CuSO_4$ з мідними катодом і анодом. У цьому кулонометрі на катоді зі 100% виходом за струмом відбувається реакція:



Якщо у електричне коло послідовно з мідним кулонометром підключити ванну для електроосаждення металу Me , то відповідно до другого закону Фарадея:

$$m_{теор} = m(Cu) e(Me)/e(Cu) \quad (14.4)$$

де $m(Cu)$ – маса міді, що осаждена на катоді кулонометра; $e(Cu)$ та $e(Me)$ – хімічні еквіваленти міді та металу Me відповідно. Визначивши $m_{теор}$ і враховуючі рівняння (14.4), далі можна розрахувати вихід за струмом реакції осаждення даного металу:

$$BC = \frac{m_{\text{експ}} e(\text{Cu})}{m(\text{Cu}) e(\text{Me})} 100\% \quad (14.5)$$

Експериментальна частина

1. Зібрати установку за схемою (рис. 14.1) (у ролі джерела струму може використовуватися акумулятор або стабілізатор постійного струму).

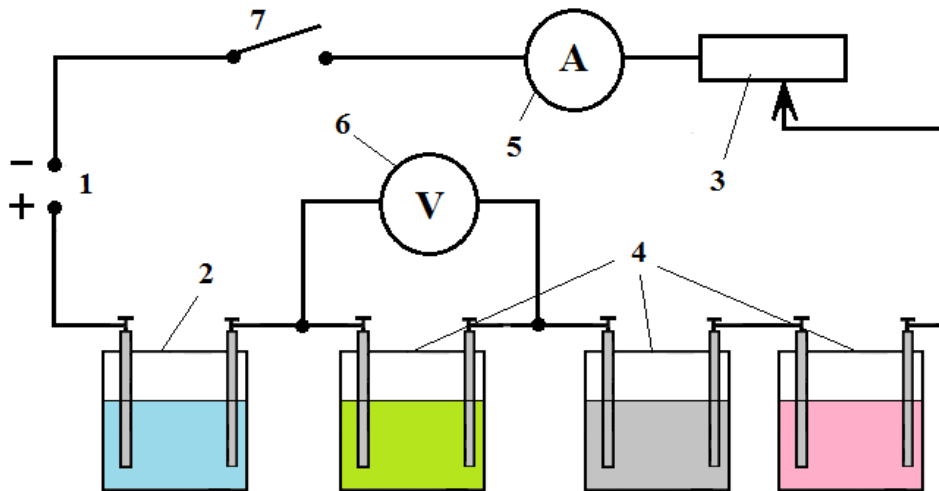


Рис. 14.1: Схема установки для електроосадження металевих покриттів: 1 – джерело постійного струму; 2 – мідний кулонометр; 3 – реостат; 4 – електролізери; 5 – амперметр; 6 – вольтметр; 7 – вимикач.

4. Робочі електроди (мідний кулонометра і електроди електролізерів) ретельно зачистити шліфувальним папером до блиску, знежирити содою, промити проточною, а потім дистильованою водою. Обережно зняти залишки вологи фільтрувальним папером і просушити електроди. Після знежирення поверхні електродів содою торкатися руками до неї не можна!

5. Зважити підготовлені електроди на аналітичних терезах.

6. Занурити катоди у ванни до необхідної відмітки, закріпити їх. Увага: аноди у ваннах повинні відповідати електролітам: у електроліті нікелювання – нікелеві аноди, в електроліті міднення (мідному кулонометрі) – мідні аноди і т. д.

7. Ввімкнути джерело струму і встановити необхідну силу струму (вказує викладач). Зафіксувати час початку електролізу.

8. Виміряти напругу на кожній ванні за допомогою вольтметра (за завданням викладача).

9. Проводити електроліз протягом вказаного викладачем часу. Потім вимкнути джерело струму, вийняти електроди, промити, висушити і зважити катоди з осадженими покриттями на аналітичних терезах.

10. Визначити масу металу, осадженого на кожному з катодів $m_{\text{експ}}$ (різниця маси після електролізу і до електролізу, тобто приріст маси).

11. Записати рівняння електрохімічних процесів, що відбувалися на

катоді у кожному електролізері. Обчислити електрохімічний еквівалент металів за рівнянням (14.2).

12. Обчислити виходи за струмом за рівнянням (14.5).

13. Розглянути структуру, зовнішній вигляд всіх покриттів (колір, наявність блиску, рівномірність, наявність непокритих частин тощо), записати спостереження.

14. Всі отримані дані звести у таблицю 14.1.

Таблиця 14.1

Результати електролізу водних розчинів солей Cu, Ni, Zn, Cd
Катодна густина струму _____ А/м² Тривалість електролізу _____ хвилин

Метал, що виділяється	Маса катода до електролізу, г	Маса катода після електролізу, г	Приріст маси $m_{\text{експ}}$, г	Електрохімічний еквівалент металу, г/Ф	Вихід за струмом, %	Зовнішній вигляд покриття
Cu						
Ni						
Zn						
Cd						

Контрольні запитання

1. Сформулюйте закони Фарадея та наведіть відповідні рівняння.
2. Електрохімічний еквівалент: фізичний зміст, розмірність, розрахунок.
3. Що таке число (константа) Фарадея? Фізичний зміст цієї величини.
4. Поняття виходу за струмом.
5. Що таке кулонометр? Типи кулонометрів. Будова мідного кулонометра та визначення кількості електрики за його допомогою.
6. Що таке катод та анод? Запишіть рівняння реакцій, що будуть відбуватись при електролізі водного розчину CuSO_4 , якщо електроди виготовлені: а) з платини, б) з міді.
7. Які метали використовують для нанесення гальванопокриттів на металеві вироби? З якою метою це роблять? Яким чином досягають утворення блискучих компактних рівномірних гальванічних покриттів?

Робота 15. Електрохімічна корозія і методи захисту від корозії

Мета та завдання

На конкретних прикладах ознайомитись з основними видами електрохімічної корозії і методами захисту металів від корозії.

Теоретичні положення

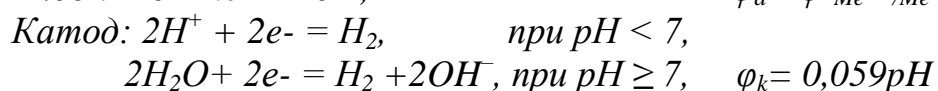
Корозія – самовільний процес руйнування металів під дією навколишнього середовища. Критерієм самовільності процесу корозії є термодинамічна нестабільність металів і зменшення вільної енергії Гіббса (ΔG) при переході їх в окислений стан. Швидкість корозії залежить від активності металу, характеру корозійного середовища, умов взаємодії і

природи продуктів корозії. В залежності від умов перебігу корозія буває: атмосферна, ґрунтова, газова, електролітична. За механізмом перебігу корозійних процесів розрізняють хімічну і електрохімічну корозію.

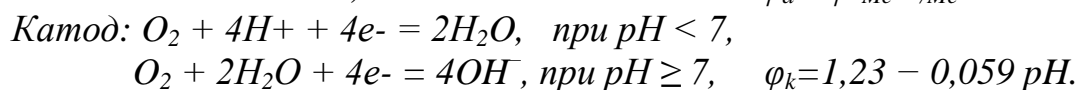
Хімічна корозія відбувається без виникнення електричного струму: газова – в газах чи в парі без конденсату на поверхні металу (окислення в атмосфері O_2 , Cl_2 і т.д. при високих температурах); рідинна – в розчинах неелектролітів (органічні рідини). Основні продукти хімічної корозії – оксидні плівки, які пасивують поверхню металу.

Електрохімічна корозія – це окислення металів в середовищі електроліту з виникненням електричного струму. Причини електрохімічної корозії: контакт металів, відмінних за хімічною природою; присутність домішок в структурі металу; неоднорідність металу за хімічним і фазовим складом; наявність пошкоджених оксидних або інших плівок; контакт в одному виробі деталей, які піддавалися неоднорідній термічній або механічній обробці та ін.

Через присутність електроліту виникають короткозамкнуті макро- або мікрогальванічні елементи, в яких відбувається анодне окислення металу з катодним відновленням окисника новколишнього середовища. Анодом є метал з меншим значенням потенціалу φ ; катодні ділянки – це метал чи домішки, які є центрами з більшим значенням потенціалу φ . В результаті окислення аноду електрони переміщуються до катодних ділянок і поляризують їх, тобто зменшують їх потенціал. Окисник середовища, який зв'язує ці електрони, називається *деполяризатором*. Якщо окисником (деполяризатором) є йони H^+ , корозія відбувається з водневою деполяризацією за схемою:



Якщо окисником (деполяризатором) є O_2 , то корозія відбувається з кисневою деполяризацією за схемою:



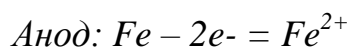
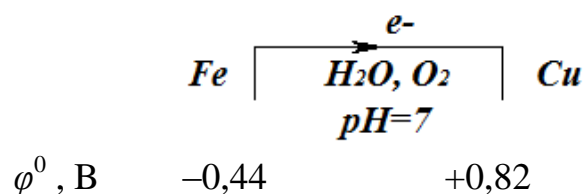
За схемою водневої деполяризації кородують метали з високою хімічною активністю і низьким значенням потенціалу. За схемою кисневої деполяризації кородують всі інші метали, за винятком благородних або тих, що самопасивуються.

Швидкість електрохімічної корозії залежить від активності металу, величини рН електроліту, присутності активаторів корозії (O_2 , Cl^- та ін.), температури, природи катодних ділянок та ін. Швидкість корозії з водневою деполяризацією може бути сповільнена зниженням температури, збільшенням рН, очищенням металів від домішок, які каталізують виділення H_2 (Co, Ni, Pt та ін.). При кисневій деполяризації швидкість корозії сповільнюється при зменшенні концентрації O_2 (деаерація), зниженні тиску, введенні відновника в склад електроліту.

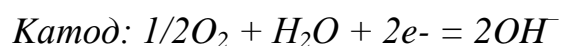
Активуюча дія іонів Cl^- (засолені ґрунти, морська вода та ін.) пояснюється їх високою адсорбцією на поверхні металів, руйнуванням пасивуючих оксидних плівок або запобіганням їх утворення. Особливо великий вплив мають іони Cl^- на корозію Al, Cr, Fe, Ni.

Крім цього, всі метали, за винятком Ag і Pb, утворюють добре розчинні хлориди, що також сприяє корозії. І навпаки, вторинні реакції, які ведуть до утворення основних гідроксидів $Fe(OH)_2$ або $Fe(OH)_3$, важкорозчинних в нейтральному або лужному середовищах, гальмують корозійні процеси. Гідроксиди ж амфотерних металів (Zn, Cr, Sn, Al) не розчиняються тільки в нейтральному середовищі. Тому для таких металів небезпечно не тільки кисле, але й лужне середовище.

Приклад. Розглянемо термодинамічну можливість корозії сталеві деталі з мідними кріпленнями в умовах вологої атмосфери (H_2O , O_2), $pH = 7$. В результаті контакту Fe і Cu виникає короткозамкнутий гальванічний елемент за схемою:

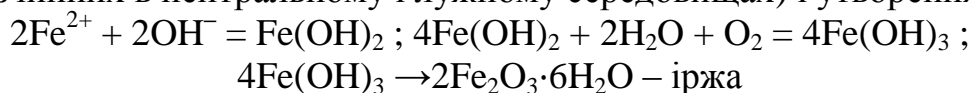


$$\varphi_a = -0,44 \text{ В;}$$



$$\varphi_k = 1,23 - 0,059 \cdot 7 = +0,82 \text{ В.}$$

ЕРС, що при цьому виникає, дорівнює: $E = \varphi_k - \varphi_a = 0,82 - (-0,44) = 1,26 \text{ В}$. Оскільки, $\Delta G = -nFE < 0$, то корозія сталевих виробів в таких умовах термодинамічно можлива. Але швидкість корозії знижується з часом внаслідок вторинних реакцій утворення основних гідроксидів заліза (малорозчинних в нейтральному і лужному середовищах) і утворення іржі:



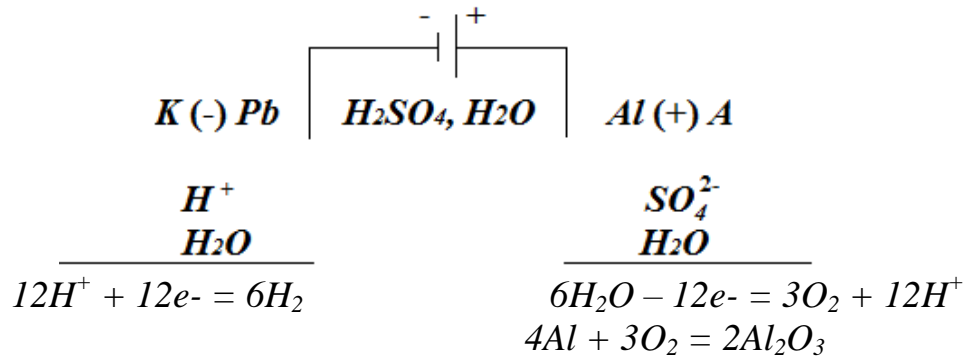
Для боротьби з корозією розробляються різноманітні способи захисту, вибір яких залежить від природи металу, який необхідно захистити, умов їх експлуатації, природи корозійного середовища і т. д.

Методи захисту металів від корозії передбачають: а) легування металів; б) застосування захисних покриттів (неметалічних і металічних); в) застосування електрохімічного захисту (протектор і електрозахист); г) зміну властивостей корозійного середовища.

Неметалічні захисні покриття. Вони можуть бути як органічні (лаки, фарби, смоли, полімерні плівки та ін.), так і неорганічні (емалі, сполуки хрому, фосфору).

Оксидування хімічне і електрохімічне (анодування) – утворення на поверхні металів пасивних оксидних плівок. Анодне оксидування (анодування) широко використовують для підвищення корозійної стійкості таких металів, як Al, Ti, Ta, Nb. Анодні захисні плівки мають високу твердість

і електричний опір (10^{14} Ом·см). Анодування використовують для одержання ізолюючих шарів. При анодуванні алюмінію в якості електроліту використовують розчини хромової, сульфатної, щавелевої або лимонної кислот. Катодом вибирають метал, який не взаємодіє з електролітом, частіше всього свинець або сталь, анодом – метал, який підлягає захисту. Схему для анодування алюмінію можна представити у вигляді:



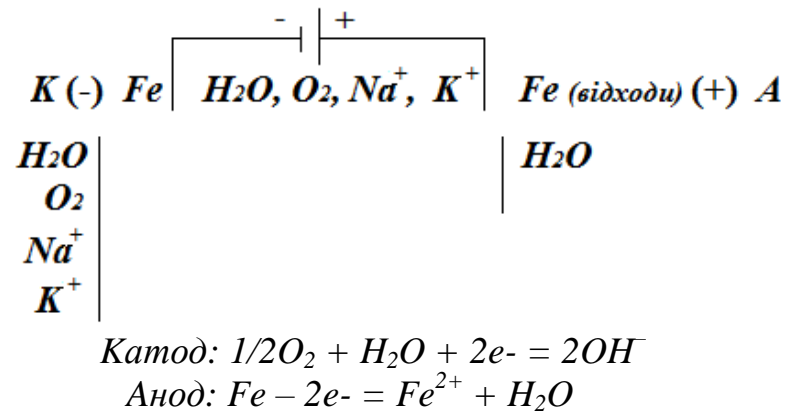
Металічні покриття. Анодні покриття – метал покриття має менший потенціал, ніж той, який захищається. У випадку порушення цілісності анодного покриття виникає гальванічний елемент, в якому анодом є покриття, яке і кородує, а виріб є катодом і не піддається корозії. Катодні покриття – метал покриття має більший потенціал, ніж той, що захищається. У випадку пошкодження катодного покриття метал, що захищається, виступає анодом в утвореному гальванічному елементі і корозія його посилюється, а покриття є катодом і не піддається корозії. Більш надійним є анодне покриття.

Електрохімічний захист – протекторний і електрозахист (катодний). Протекторний захист – це приєднання до конструкції допоміжного електроду – протектора, який має потенціал нижчий, ніж у металу конструкції.

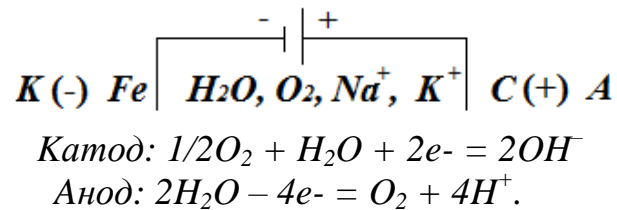
Внаслідок утворення макрогальванічного елемента протектор, який є анодом, руйнується, а на захищуваній конструкції (катоді) відбуваються процеси відновлення окисника середовища. Катодний захист – це приєднання захищеної конструкції до від'ємного значення зовнішнього джерела струму, а до позитивного – допоміжного електроду, будь-якого за активністю.

В результаті утворюється електролізна система, в якій захищувана конструкція є катодом. На катоді відбуваються процеси відновлення окисника навколишнього середовища. На позитивному електроді (аноді) відбуваються процеси окислення самого аноду (електрод розчинний) або відновлення середовища (електрод інертний). Наприклад, наведемо схему захисту підземного сталевого обладнання в умовах нейтрального ґрунту (H_2O , O_2 , Na^+ , K^+ та ін.). Складемо схему катодного захисту, використовуючи як допоміжний електрод: а) відходи заліза; б) графітовий стержень:

а)



б)



Експериментальна частина

Дослід 1. Корозія, що виникає при контакті двох металів, різних за природою

Порядок виконання. В пробірку помістіть гранулу цинку і додайте 3–4 мл 0,01 н розчину HCl або H₂SO₄. Що спостерігається? Який газ і чому виділяється на цинковій гранулі? Запишіть рівняння оксно-відновної реакції. Візьміть мідну дротину (пластинку), помістіть її в розчин таки чином, щоб вона не торкалась гранули цинку. Поясніть чому відсутні ознаки реакції? Доторкніться цинку мідною дротиною. На якому металі виділяються бульбашки газу? Вийміть мідну дротину з розчину і переконайтесь, що інтенсивність виділення газу зменшилась.

При оформленні результатів дослід виконайте наступні завдання і дайте відповіді на запитання.

1. Опишіть результати спостережень. Чому при контакті цинку і міді інтенсивність виділення бульбашок газу на міді значно більша? Яка роль міді, в присутності якої газ виділяється більш інтенсивно?
2. Складіть електрохімічну схему короткозамкнутого гальванічного елемента (типа Вольта). Запишіть рівняння анодно-катодних процесів корозії і сумарне рівняння електрохімічної реакції.
3. З якою деполаризацією кородує цинк? Чи можлива за таких умов корозія міді? Відповідь обґрунтуйте.

Дослід 2. Корозія, яка виникає при утворенні мікрогальванічних пар.

Порядок виконання. Помістіть у пробірку гранулу цинку, налейте 2–3 мл розбавленого розчину H_2SO_4 і додайте декілька крапель розчину сульфату міді CuSO_4 . Спостерігайте за зміною поверхні гранули цинку та інтенсивністю забарвлення розчину сульфату міді.

При оформленні результатів дослідів виконайте наступні завдання і дайте відповіді на запитання.

1. Опишіть результати спостережень. Що з'явилося на поверхні цинку в присутності CuSO_4 і що викликало знебарвлення розчину?
2. Напишіть рівняння хімічної окисно-відновної реакції в молекулярній і іонній формах, порівнявши окислювальні властивості іонів Cu^{2+} і H^+ . Поясніть, чому взаємодія цинку і CuSO_4 відбувається швидше, ніж цинку і H_2SO_4 .
3. Складіть електрохімічну схему мікрогальванічних елементів, які утворюються в результаті витіснення міді з розчину CuSO_4 і виділення її на поверхні цинку, враховуючи, що процес відбувається в присутності кислоти H_2SO_4 .
4. Запишіть рівняння анодно-катодних процесів корозії і сумарне рівняння електрохімічної реакції. Який метал піддається корозії і з якою деполяризацією він кородує?

Дослід 3. Активуюча дія іонів Cl^- на процеси корозії

Порядок виконання. Налийте в дві пробірки по 2–3 мл розчину CuSO_4 , підкисленого H_2SO_4 . В кожну з пробірок помістіть по шматочку Al (у вигляді гранул чи дроту). В одну додайте декілька крапель розчину NaCl і спостерігайте за зміною поверхні алюмінію і інтенсивністю забарвлення розчину сульфату міді. Чи виділяються бульбашки газу в другій пробірці після додавання NaCl ?

При оформленні результатів дослідів виконайте наступні завдання і дайте відповіді на запитання.

1. Опишіть результати спостережень. Чому відсутні ознаки реакції в розчині без NaCl ?
2. Поясніть роль іонів Cl^- в руйнуванні пасивуючого шару на Al . Запишіть рівняння окисно-відновної реакції Al в розчині CuSO_4 і H_2SO_4 , аналогічно досліді 2.
3. Складіть схему мікрогальванічних елементів, які утворюються при відновленні з розчину CuSO_4 міді на гранулі алюмінію в присутності H_2SO_4 , і рівняння анодно-катодних процесів корозії. Який метал піддається корозії? З якою деполяризацією відбувається корозія?

Дослід 4. Анодні і катодні захисні покриття

Порядок виконання. В два хімічних стакани ємністю 50 мл налейте по 5–7 мл 3 %-ного розчину NaCl, додайте в кожен з них по декілька крапель розчину $K_3[Fe(CN)_6]$ (індикатора на іони Fe^{2+}). Помістіть в один стакан шматочок оцинкованого заліза, а в інший – шматочок заліза, покритого оловом, попередньо зробивши на їх поверхні глибокі подряпини. Спостерігайте за змінами на поверхні металів в місцях подряпин.

При оформленні результатів дослідів виконайте наступні завдання і дайте відповіді на запитання.

1. Опишіть результати спостережень. Чому не з'явилося синє забарвлення в розчині з оцинкованим залізом? Йони якого металу переходять в розчин в даному випадку? Чому?
2. Поясніть появу синього забарвлення в розчині з залізом, покритим оловом. Запишіть схеми макрогальванічних елементів, що утворюються в обох випадках, рівняння анодно-катодних процесів корозії.
3. Запишіть рівняння вторинних реакцій і сумарне рівняння корозії. Який вплив чинить природа вторинних продуктів на швидкість корозії?
4. Зробіть висновок про надійність захисних покриттів.

Дослід 5. Протекторний захист

Порядок виконання. Для вивчення корозійної стійкості свинцю в хімічний стакан ємністю 50 мл налейте 5–10 мл розведеного розчину (0,2–0,4 н) CH_3COOH , додайте декілька крапель розчину KI (індикатора на іони Pb^{2+}) і помістіть гранулу свинцю. Через деякий час спостерігайте жовте забарвлення розчину (PbI_2), зверніть увагу на відсутність виділення бульбашок газу. Повторіть дослід, але в стакан помістіть гранули цинку і свинцю так, щоб вони мали хороший контакт. В залежності від якості контакту жовте забарвлення розчину не з'являється або проявляється дуже слабо.

При оформленні результатів дослідів виконайте наступні завдання і дайте відповіді на запитання.

1. Опишіть результати спостережень. Поясніть появу іонів Pb^{2+} в розчині, враховуючи можливість корозії свинцю. Складіть схему мікрогальванічних пар корозії, вкажіть який метал (і чому) є анодом і катодом. Запишіть рівняння анодно-катодних процесів корозії і сумарне рівняння електрохімічної реакції. З якою деполяризацією (водневою чи кисневою) відбувається корозія свинцю?
2. Чому в розчині з парою цинк – свинець жовте забарвлення не з'являється (проявляється дуже слабо)? Який метал є протектором і чому? Складіть електрохімічну схему макрогальванічного елемента, рівняння анодно-катодних процесів корозії.
3. В яких випадках можна використовувати протекторний захист?

Дослід 6. Катодний захист (електрозахист)

Порядок виконання. Для вивчення корозійної стійкості сталевго зразка в хімічний стакан ємністю 50 мл налейте 30–35 мл 3%-ного розчину NaCl і додайте декілька крапель $K_3[Fe(CN)_6]$ – індикатора на іони Fe^{2+} . Помістіть сталевий зразок у розчин. Через 2-3 хв зверніть увагу на стан поверхні пластинки. Чому синє забарвлення з'являється лише на окремих ділянках сталевго зразка? Про що це свідчить?

Для проведення катодного захисту в хімічний стакан ємністю 200 мл налейте приблизно 2/3 об'єму 3%-ного розчину NaCl з додаванням $K_3[Fe(CN)_6]$. Закріпіть в штативі графітовий і сталевий (попередньо зачищений) електроди і, не занурюючи їх, під'єднайте: графітовий до позитивного значення джерела постійного струму, сталевий – до негативного. Помістіть електроди в розчин і пропускайте струм напругою 10 В протягом 1–2 хв. Що спостерігається на сталевому електроді, на графітовому? Чи з'явилося синє забарвлення?

Після завершення досліду, злийте розчини в посудину для відходів, сталеві електроди промийте водою і ретельно просушіть їх фільтрувальним папером.

При оформленні результатів досліду виконайте наступні завдання і дайте відповіді на запитання.

1. Складіть схеми електрохімічних систем, які виникають в обох випадках. Напишіть рівняння анодно-катодних процесів.
2. З якою деполаризацією відбувається корозія сталевго зразка?
3. Оцініть надійність катодного захисту.
4. В яких випадках на практиці використовується катодний електрозахист від корозії?

ЛІТЕРАТУРА

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия, М.: Высш. шк., 2006.
2. Панченков, Г. М. Химическая кинетика и катализ: учеб. пособие для хим. и хим.-технол. спец. вузов / Г. М. Панченков, В. П. Лебедев. – М.: Химия, 1985.
3. Еремин, Е.Н. Основы химической кинетики / Е.Н.Еремин. – М.: Высш. шк., 1976.
4. Лебідь В.І. Фізична хімія. – Харків: Фоліо, 2005.
5. Практические работы по физической химии / Под ред. В.В.Буданова и Н.К. Воробьева, М.: Химия, 1986.
6. Практические работы по физической химии / Под ред. И.В.Кудряшова, М.: Высш. шк., 1986.
7. Практические работы по физической химии / Под ред. К.П.Мищенко, Л.: Химия, 1982.
8. Практикум по физической химии / Под ред. Н.К.Воробьева, М.: Химия, 1975.
9. Долженко Ю.І., Веретенченко Б.А. Практикум з курсу фізичної хімії, ч.ІІ. Навч. метод. посібник /За загальною ред. Долженка Ю.І. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2003.
10. Сметанина Е.И., Колпаков В.А. Лабораторный практикум по физической химии, Томск: Издательство Томского ун-та, 2012.
11. С.Л. Дидух, А.В. Чубаров, Н.В. Белоусова. Химическая кинетика: лабораторный практикум, Красноярск: ИПК СФУ, 2009.
12. Физическая химия. Лабораторный практикум: учеб. - метод. пособие для студентов химико-технологических специальностей заочной формы обучения / А. К. Болвако, И. А. Великанова, А. А. Затюпо. – Минск: БГТУ, 2015.
13. Поляков О. Є., Авдеєнко А. П., Холмовой Ю. П. Корозія металів та захист металів від корозії. Лабораторний практикум – Краматорськ: ДДМА, 2008.

ДОДАТКИ

Таблиця 5.1

**Гранична еквівалентна електропровідність деяких іонів λ_0 ,
См·м²/моль-екв, при температурі 298 К**

<i>Іон</i>	$\lambda_0 \times 10^4$	<i>Іон</i>	$\lambda_0 \times 10^4$
H ⁺	349,8	OH ⁻	198,3
Na ⁺	50,1	Cl ⁻	76,35
K ⁺	73,5	Br ⁻	78,1
NH ₄ ⁺	73,5	CH ₃ COO ⁻	40,9
Ca ²⁺	59,5	SO ₄ ²⁻	80
Mg ²⁺	53,0	NO ₃ ⁻	71,46

Таблиця 5.2

**Константи йонізації слабких кислот і основ K_0 в
водних розчинах при температурі 298 К**

<i>Кислота/Основа</i>	K_0	<i>Кислота/Основа</i>	K_0
Мурашина (НСООН)	1.77×10^{-4}	Вугільна (H ₂ CO ₃)	(I) 4.45×10^{-7} (II) 4.69×10^{-11}
Оцтова (CH ₃ COOH)	1.75×10^{-5}	Фосфатна (H ₃ PO ₄)	(I) 7.11×10^{-3} (II) 6.34×10^{-8} (III) 1.26×10^{-12}
Хлороцтова (CH ₂ ClCOOH)	1.36×10^{-3}	Борна (H ₃ BO ₃)	(I) 5.83×10^{-10} (II) 1.80×10^{-13} (III) 1.60×10^{-14}
Щавелева (НООССООН)	(I) 6.50×10^{-2} (II) 5.18×10^{-5}	Сірководнева (H ₂ S)	(I) 1.1×10^{-7} (II) 6.63×10^{-12}
Фенол (C ₆ H ₅ OH)	1.01×10^{-10}	Фтороводнева (HF)	6.80×10^{-4}
Анілін (C ₆ H ₅ NH ₂)	3.82×10^{-10}	Гідроксидамонію (NH ₄ OH)	1.77×10^{-5}

Таблиця 5.3

Стандартні електродні потенціали при температурі 298 К

<i>Електрод</i>	$\varphi^0, В$	<i>Електрод</i>	$\varphi^0, В$
Zn ²⁺ Zn	-0.763	Fe ²⁺ , Fe ³⁺ Pt	+0.771
Cu ²⁺ Cu	+0.337	H+, MnO4-, Mn ²⁺ Pt	1.510
Pb ²⁺ Pb	-0.126	Sn ⁴⁺ , Sn ²⁺ Pt	+0.150
Fe ²⁺ Fe	-0.440	Cl-, AgCl Ag	+0.222
Fe ³⁺ Fe	-0.036	Cl-, Hg ₂ Cl ₂ Hg	+0.268
Ni ²⁺ Ni	-0.250	J ₃ , J Pt	+0.536

Таблиця 5.4

Середні йонні коефіцієнти активності деяких сильних електролітів у водних розчинах при 298 К

<i>Електроліт</i>	<i>Концентрація моль/кг води</i>						
	<i>0,001</i>	<i>0,002</i>	<i>0,005</i>	<i>0,01</i>	<i>0,02</i>	<i>0,05</i>	<i>0,1</i>
HCl	0.965	0.952	0.928	0.904	0.875	0.830	0.796
H ₂ SO ₄	0.830	0.757	0.639	0.544	0.453	0.340	0.265
HNO ₃	0.964	0.951	0.927	0.902	0.871	0.823	0.791
KCl	0.965	0.952	0.927	0.902	0.869	0.816	0.770
NaCl	0.965	0.952	0.928	0.903	0.872	0.822	0.778
NaOH	--	--	--	0.905	0.871	0.818	0.766
NH ₄ Cl	--	--	0,924	0,826	0,862	0,808	0,770

Таблиця 5.5

Середні йонні коефіцієнти активності ZnSO₄ і CuSO₄ у водних розчинах при 298 К

<i>ZnSO₄</i>				<i>CuSO₄</i>			
<i>m, моль/кг</i>	γ_{\pm}	<i>m, моль/кг</i>	γ_{\pm}	<i>m, моль/кг</i>	γ_{\pm}	<i>m, моль/кг</i>	γ_{\pm}
0,001	0,700	0,05	0,202	0,001	0,740	0,05	0,217
0,002	0,608	0,1	0,150	0,002	--	0,1	0,154
0,05	0,477	0,2	0,104	0,05	0,573	0,2	0,104
0,01	0,387	0,5	0,063	0,01	0,438	0,5	0,062
0,02	0,298	1,0	0,043	0,02	0,317	1,0	0,043