

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ»

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

ДО ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМУ
ДЛЯ СТУДЕНТІВ-БАКАЛАВРІВ НАПРЯМУ ПІДГОТОВКИ 6.051301 –
ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ З ДИСЦИПЛІНИ «ФІЗИЧНА ХІМІЯ».
ЧАСТИНА II. (РОЗДІЛИ «ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА» ТА
«ЕЛЕКТРОХІМІЯ»)

Затверджено на засіданні
кафедри фізичної хімії
Протокол № 11 від 11.06.2013

Методичні вказівки до лабораторного практикуму для студентів-бакалаврів напряму підготовки 6.051301 – хімічна технологія з дисципліни "Фізична хімія". Частина II. (Розділи "Поверхневі явища" та "Електрохімія") / Укл.: В.С. Проценко, А.А. Кітик, Ф.Й. Данилов. – Дніпропетровськ: ДВНЗ УДХТУ, 2013. – 35 с.

Укладачі: В.С. Проценко
А.А. Кітик, канд. хім. наук
Ф.Й. Данилов, д-р хім. наук

Відповідальний за випуск: О.Б. Веліченко, д-р хім. наук

Навчальне видання

Методичні вказівки до лабораторного практикуму для студентів-бакалаврів напряму підготовки 6.051301 – хімічна технологія з дисципліни "Фізична хімія". Частина II. (Розділи "Поверхневі явища" та "Електрохімія")

Укладачі: ПРОЦЕНКО В'ячеслав Сергійович
КІТИК Анна Адамівна
ДАНИЛОВ Фелікс Йосипович

Редактор Л.М. Тонкошкур
Коректор В.П. Синицька

Підписано до друку 04.09.13. Формат 60×84 1/16. Папір ксерокс. Друк різнограф.
Умов. друк. арк. 1,59. Обл.-вид. арк. 1,65. Тираж 50 прим. Зам. № 42.
Свідоцтво ДК № 303 від 27.12.2000.

ДВНЗ УДХТУ, 49005, м. Дніпропетровськ, 5, просп. Гагаріна, 8

Видавничо-поліграфічний комплекс ІнКомЦентру

ЗМІСТ

ВСТУП	4
Лабораторна робота № 1. Визначення константи дисоціації слабкого і коефіцієнта електропровідності сильного електроліту	5
Лабораторна робота № 2. Вимірювання ЕРС, електродних потенціалів та рН розчинів	11
Лабораторна робота № 3. Термодинаміка гальванічного елемента	15
Лабораторна робота № 4. Закони електролізу	18
Лабораторна робота № 5. Дослідження адсорбції ПАР на межі "розчин–повітря"	22
Лабораторна робота № 6. Дослідження адсорбції ПАР на межі "розчин–поруватий адсорбент"	28
Лабораторна робота № 7. Дослідження адсорбції органічних кислот на поверхні активованого вугілля	31
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	33
Додаток. Принцип компенсаційного методу вимірювання ЕРС	34

ВСТУП

Методичні вказівки до лабораторного практикуму за розділами "Електрохімія" та "Поверхневі явища" з курсу "Фізична хімія" призначені для студентів-технологів денної та заочної форм навчання і містять стислий виклад теоретичного матеріалу та список рекомендованої літератури для більш глибокого вивчення розділу дисципліни.

В методичних вказівках докладно описані прийоми досліджень, методи обробки експериментальних даних, а також сформульовані основні питання для перевірки самопідготовки студентів.

Попередня теоретична підготовка, виконання рекомендованих експериментів і аналіз добутих даних дозволяють студентів:

– вивчити основні співвідношення теорії електропровідності розчинів електролітів, основні закономірності процесів електролізу і вплив на них різних чинників (концентрації та складу електроліту, температури, параметрів електричного поля);

– навчитися складати електрохімічні системи і вимірювати їх електрорушійну силу (ЕРС), розраховувати на підставі цих вимірювань потенціали окремих електродів, рН розчинів; термодинамічні характеристики електрохімічної реакції, яка проходить у гальванічному елементі;

– експериментальним шляхом дослідити процеси електролізу водних розчинів солей деяких металів, навчитися обчислювати вихід за струмом електродної реакції;

– на підставі експериментальних даних визначати адсорбцію ПАР на межі поділу фаз "розчин–повітря" та "розчин–поруватий адсорбент", визначати значення граничної адсорбції, площу яку займає молекула адсорбату в насиченому адсорбційному шарі, товщину адсорбційного шару та питому поверхню адсорбенту;

– обчислювати константи у рівнянні ізотерм адсорбції Ленгмюра та Фрейндліха.

Перед виконанням лабораторних робіт студент має засвоїти основні поняття і закони електрохімії або теорії поверхневих явищ, уявити мету і теоретичні основи даної роботи, ознайомитись з методикою її виконання й експериментальною установкою.

Результати виконаної лабораторної роботи оформляють у вигляді звіту. *Зміст звіту* такий:

1. Назва лабораторної роботи, дата її виконання, прізвище та ім'я автора звіту, номер академічної групи, факультет.
2. Мета роботи.
3. Запис основних положень, формул, законів, які використовуються у роботі. Рисунок, що ілюструє схему установки.
4. Запис результатів вимірювань за запропонованою формою.
5. Детальний запис *усіх розрахунків* із поясненнями (*обов'язково вказувати розмірності величин!*).

6. Виконання графіків: на міліметровому папері, у раціональному масштабі з достатньою точністю.

7. Висновки з роботи, оцінка похибки експерименту, порівняння отриманих величин із відповідними табличними значеннями або літературними даними.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1

ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ ДИСОЦІАЦІЇ СЛАБКОГО І КОЕФІЦІЄНТА ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ СИЛЬНОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ

Мета роботи: визначити методом вимірювання електропровідності константу дисоціації слабкої кислоти і коефіцієнт електропровідності сильного електроліту.

Електричний опір (R) будь-якого провідника прямопропорційний його довжині l і зворотнопропорційний площі поперечного перерізу провідника S :

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (1.1)$$

де ρ – питомий опір провідника (Ом·м).

Величина, обернена питомому опору, називається *питомою електропровідністю* χ (Ом⁻¹·м⁻¹):

$$\chi = \frac{1}{\rho}. \quad (1.2)$$

У випадку розчинів електролітів величину $\frac{l}{S}$ називають *сталю посудини* для вимірювання електропровідності K (м⁻¹). Таким чином, визначивши сталу посудини K і вимірявши опір досліджуваного розчину R , можна розрахувати його питому електропровідність:

$$\chi = \frac{K}{R}. \quad (1.3)$$

Еквівалентна електропровідність λ (Ом⁻¹·м²·моль-екв⁻¹) зв'язана з питомою електропровідністю наступним співвідношенням:

$$\lambda = \frac{\chi}{C \cdot 1000}, \quad (1.4)$$

де C – концентрація електроліту (в моль/дм³).

Відповідно до закону незалежного руху іонів (закон Кольрауша):

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0, \quad (1.5)$$

де λ^0 – еквівалентна електропровідність розчину електроліту при нескінченному розбавленні (Ом⁻¹·м²·моль-екв⁻¹);

λ_+^0 і λ_-^0 – електропровідності катіона та аніона при нескінченному розбавленні (рухомості іонів).

Значення λ_+^0 і λ_-^0 для різних видів іонів наведені у довідковій літературі.

Відношення λ до його граничного значення λ^0 у випадку розчину сильного електроліту називають коефіцієнтом електропровідності:

$$f = \frac{\lambda}{\lambda^0}. \quad (1.6)$$

У розбавлених розчинах сильних електролітів залежність еквівалентної електропровідності λ від \sqrt{c} виражається прямою лінією. Рівняння, що описує цю залежність, називається рівнянням Кольрауша:

$$\lambda = \lambda^0 - A\sqrt{c}, \quad (1.7)$$

де A – певна константа.

У випадку розчину слабого електроліту співвідношення $\frac{\lambda}{\lambda^0}$ визначає ступінь електролітичної дисоціації:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0}. \quad (1.8)$$

Вимірювання електропровідності і визначення ступеня дисоціації дозволяє за законом розбавлення Оствальда розрахувати константу дисоціації слабого електроліту. Для бінарного електроліту закон розбавлення (розведення) Оствальда має вигляд:

$$K_D = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}. \quad (1.9)$$

Послідовність виконання роботи

1. Складають схему для вимірювання опору розчинів (рис. 1). Генератор і осцилограф вмикають у мережу ~ 220 В, далі вмикають тумблери "Сеть".

При правильному налаштуванні через 1–2 хвилини на екрані осцилографа з'являється сигнал у вигляді однієї або декількох синусоїд, які перетинаються.

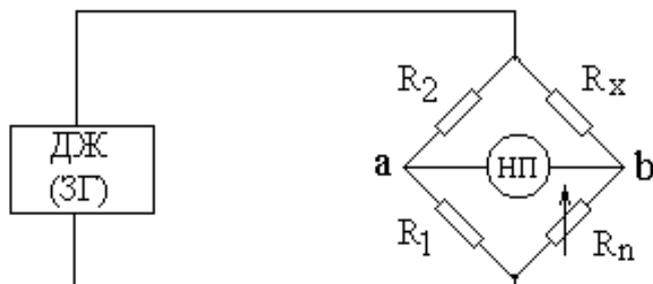


Рис. 1. Схема для вимірювання опору розчинів:
ДЖ (ЗГ) – джерело живлення (звуковий генератор);
НП – нуль-прилад; R_x – опір, що вимірюється; R_n –
градуваний змінний опір

2. Визначають сталу посудини для вимірювання електропровідності. Для цього слід виміряти опір розчину з відомою електропровідністю. У даній роботі використовують 0,02 М розчин КСІ, величина питомої електропровідності

якого для різних температур наведена у довідкових таблицях.

Посудину для вимірювання електропровідності (електрохімічна скляна комірка з платиновими платинованими електродами) ретельно промивають розчином 0,02 М КСІ. Далі у посудину для вимірювання електропровідності наливають 20 мл 0,02 М розчину КСІ, приєднують з'єднувальні дроти до клем R_x (позиція 7 на рис. 2). Перемикач живлення 1 встановлюють у позицію "–". За допомогою декадного перемикача 4 й верньєра реохорда 6 урівноважують міст (тобто виводять сигнал змінного струму – синусоїду – на екрані осцилографа до мінімального значення амплітуди – прямої лінії). Величина опору розчину дорівнює добутку показань на шкалі реохорда 5 та декадного перемикача 4. Вимірювання опору повторити 2–3 рази і для розрахунку взяти середнє арифметичне значення.

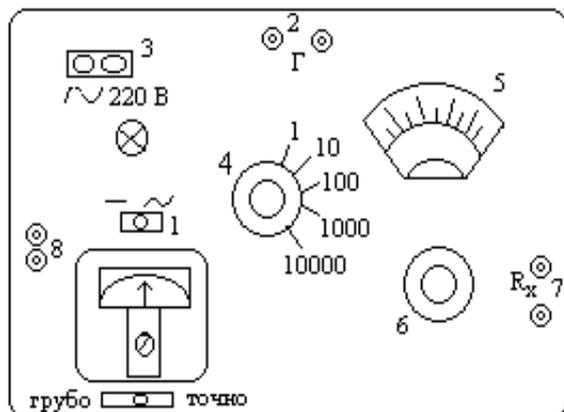


Рис. 2. Передня панель реохордного мосту

- 1 – перемикач живлення;
- 2 – клеми підключення осцилографа;
- 3 – клеми мережі змінного струму;
- 4 – декадний перемикач плеча порівняння;
- 5 – шкала реохорда;
- 6 – верньєр реохорда;
- 7 – клеми підключення посудини;
- 8 – клеми підключення звукового генератора

Після закінчення вимірювань перемикач 1 повертають у вихідне (середнє) положення. Розчин КСІ виливають і посудину ретельно промивають дистильованою водою.

4. У посудину для вимірювання електропровідності з платиновими електродами залити 20 мл 0,1 н. розчину оцтової кислоти НАс (досліджуваний слабкий електроліт) і виміряти його електричний опір.

5. Після вимірювання опору розчин електроліту з посудини поділити на 2 частини по 10 мл. Для цього *піпеткою* відібрати 10 мл розчину. До розчину, що залишився у посудині, додати 10 мл дистильованої води (тобто розбавити у два рази), перемішати і виміряти опір цього розбавленого розчину.

6. Використати інші 10 мл розчину, відібраного піпеткою, для визначення концентрації кислоти. Для цього перенести пробу у колбу для титрування, додати декілька крапель індикатору – розчину фенолфталеїну і титрувати розчином гідроксиду натрію (концентрація 0,1 н. або інша за вказівкою викладача) до слабо-рожевого забарвлення, яке не зникає протягом 15–30 с.

7. Повторити ще 2–3 рази послідовне розбавлення розчину з посудини, вимірювання його опору і концентрації.

8. Аналогічно провести вимірювання опору і концентрації 4–5 розчинів соляної кислоти НСІ (досліджуваний сильний електроліт).

9. Користуючись термометром, записати значення температури проведення дослідів (кімнатна).

10. Сталу посудини K обчислюють за допомогою рівняння (1.3), підставляючи замість R виміряне значення електричного опору розчину КСІ:

$$K = R_{КСІ} \cdot \chi_{КСІ}. \quad (1.10)$$

Для розрахунку питому електропровідність 0,02 н. розчину КСІ при температурі досліду ($\chi_{КСІ}$) взяти з довідника або скористатися наступним фрагментом довідникової таблиці:

Питома електрична провідність 0,02 н. розчину КСІ в інтервалі 0...30°C

Температура, °С	0	5	10	15	20	25	30
$\chi, \text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$	0,1521	0,1752	0,1994	0,2243	0,2501	0,2765	0,3036

11. Знаючи величину сталої посудини K , визначають питому електропровідність всіх розчинів оцтової і соляної кислот за рівнянням (1.3).

12. Визначають точні концентрації розчинів оцтової та соляної кислот за результатами титрувань:

$$C_{\text{НАс(абоНСІ)}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{НАс(абоНСІ)}}}, \quad (1.11)$$

де C_{NaOH} – концентрація титранту; V_{NaOH} – об'єм титранту, що пішов на титрування проби (мл); $V_{\text{НАс(абоНСІ)}}$ – об'єм проби кислоти (10 мл).

13. Визначають еквівалентні електропровідності розчинів оцтової та соляної кислот за рівнянням (1.4) для всіх вимірювань.

14. Обчислюють значення еквівалентної електропровідності при нескінченному розбавленні для слабкого (HAc) і сильного (HCl) електролітів за рівнянням (1.5). Для цього еквівалентні електропровідності при нескінченному розбавленні катіонів і аніонів для температури досліду визначають за формулою:

$$\lambda_{+(-)}^0 = \lambda_{25}^0 (1 + \beta(t - 25)), \quad (1.12)$$

де λ_{25}^0 – еквівалентна електропровідність при нескінченному розбавленні при 25°C; β – температурний коефіцієнт електропровідності; t – задана температура у градусах за шкалою Цельсія.

Значення λ_{25}^0 та β взяти з довідника або скористатися наступним фрагментом довідникової таблиці:

Іон	$\lambda_{25}^0 \cdot 10^4, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^2 \cdot \text{ моль-екв}^{-1}$	β
H ⁺	349,8	0,0142
Ac ⁻	40,9	0,0206
Cl ⁻	76,35	0,0194

15. Для *слабкого електроліту* за рівнянням (1.8) визначають ступені дисоціації, а за рівнянням (1.9) – константи електролітичної дисоціації для кожного вимірювання. Знаходять середнє арифметичне значення константи дисоціації та порівнюють його з довідковим табличним значенням.

16. Для *сильного електроліту* за рівнянням (1.6) обчислюють коефіцієнти електропровідності для кожного вимірювання.

17. Для *сильного електроліту* побудувати графік залежності $\lambda = f(\sqrt{c})$ і знайти за тангенсом кута нахилу прямої сталу A у рівнянні Кольрауша.

Всі дані оформити у вигляді наступних таблиць.

Визначення сталої посудини за результатами вимірювання електропровідності 0,02 М КСІ

Температура, °С	$R_{KCl}, \text{ Ом}$ (2-3 значення)	$R_{KCl}, \text{ Ом}$ (середнє значення)	$\chi_{KCl}, \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ (довідкове значення)	$K, \text{ м}^{-1}$
...

Результати дослідів та розрахунків при визначенні електропровідності розчину слабого електроліту

Слабкий електроліт – НАс, температура ____ °С						
C , моль/дм ³	R , Ом	χ_s , Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	λ_s , Ом ⁻¹ ·м ² · моль-екв ⁻¹	λ^0 , Ом ⁻¹ ·м ² · моль-екв ⁻¹	α	K_D

Середнє значення $K_D =$ _____

Результати дослідів та розрахунків при визначенні електропровідності розчину сильного електроліту

Сильний електроліт – НСІ, температура ____ °С						
C , моль/дм ³	\sqrt{c}	R , Ом	χ_s , Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	λ_s , Ом ⁻¹ ·м ² · моль-екв ⁻¹	λ^0 , Ом ⁻¹ ·м ² · моль-екв ⁻¹	f

Стала A у рівнянні Кольрауша _____

Контрольні питання

1. Що називають питомою та еквівалентною електропровідністю розчинів електролітів? Запишіть рівняння, яке зв'язує ці величини.
2. Як залежить питома та еквівалентна електропровідність від природи електроліту, його концентрації та температури?
3. Що таке еквівалентна електропровідність при нескінченному розбавленні? Запишіть рівняння закону незалежного руху іонів.
4. Запишіть рівняння Кольрауша (закон квадратного кореня) для сильних електролітів. Як графічно визначити сталі цього рівняння?
5. Як зв'язані електропровідність зі ступенем дисоціації слабого електроліту та електропровідність з коефіцієнтом електропровідності сильного електроліту?
6. Поясніть, у чому полягають електрофоретичний і релаксаційний ефекти зниження електропровідності розчинів електролітів. Запишіть рівняння Онзагера для залежності електропровідності від концентрації.
7. Наведіть та поясніть принципову схему вимірювання опору розчинів.
8. Що таке стала посудини і як її визначити?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2

ВИМІРЮВАННЯ ЕРС, ЕЛЕКТРОДНИХ ПОТЕНЦІАЛІВ ТА рН РОЗЧИНІВ

Мета роботи: виміряти ЕРС елемента Даніеля-Якобі при заданих концентраціях розчинів солей; визначити електродні потенціали цинкового і мідного електродів; порівняти виміряні значення ЕРС та електродних потенціалів з обчисленими; визначити рН розчинів за допомогою хінгідронного електрода.

Елемент Даніеля-Якобі – це хімічний гальванічний елемент з перенесенням, що складається з двох металевих електродів – мідного і цинкового, занурених у розчини своїх солей:



Для усунення дифузійного потенціалу на межі двох розчинів рідинне з'єднання електродів здійснюється за допомогою сифона, заповненого насиченим розчином хлориду калію.

На електродах відбуваються такі реакції:

- на аноді $\text{Zn} \Leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$,
- на катоді $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \Leftrightarrow \text{Cu}$.

Сумарна реакція $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \pm 2\text{e}^- \Leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$.

Потенціал цинкового електрода розраховують за рівнянням Нернста:

$$E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln(C_{\text{Zn}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{Zn}^{2+}}), \quad (2.1)$$

де $E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0$ – стандартний потенціал цинкового електрода (В); R – універсальна газова стала (8,314 Дж/(моль·К)); T – температура (К); $F = 96500$ Кл/моль – число Фарадея; z – кількість електронів, що беруть участь в електродному процесі (у даному випадку $z = 2$); $C_{\text{Zn}^{2+}}$ – концентрація іонів цинку у розчині, моль-екв/л; $\gamma_{\text{Zn}^{2+}}$ – коефіцієнт активності іонів цинку у розчині.

Аналогічно розраховують потенціал мідного електрода:

$$E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln(C_{\text{Cu}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{Cu}^{2+}}). \quad (2.2)$$

Електрорушійна сила (ЕРС) елемента Даніеля-Якобі:

$$E = E_{Cu^{2+}|Cu} - E_{Zn^{2+}|Zn},$$

або

$$E = E_{Cu^{2+}|Cu}^0 + \frac{RT}{zF} \ln(C_{Cu^{2+}} \cdot \gamma_{Cu^{2+}}) - E_{Zn^{2+}|Zn}^0 - \frac{RT}{zF} \ln(C_{Zn^{2+}} \cdot \gamma_{Zn^{2+}}),$$

$$E = E_{Cu^{2+}|Cu}^0 - E_{Zn^{2+}|Zn}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{Cu^{2+}} \cdot \gamma_{Cu^{2+}}}{C_{Zn^{2+}} \cdot \gamma_{Zn^{2+}}}. \quad (2.3)$$

За цим рівнянням можна обчислити ЕРС гальванічного елемента і порівняти з величиною, виміряною у досліді. Для розрахунку необхідно з довідника взяти стандартні електродні потенціали відповідних електродів і середні іонні коефіцієнти активностей для розчинів зазначених концентрацій.

Для дослідного визначення потенціалів мідного і цинкового електродів складають гальванічне коло з даного електрода та електрода порівняння. Як електрод порівняння застосовується насичений хлорсрібний електрод. Останній являє собою електрод другого роду з відомим і сталим значенням електродного потенціалу.

Таким чином, для визначення потенціалу цинкового електрода складають електрохімічне коло $Zn | ZnSO_4 || KCl \text{ (нас.)} | AgCl, Ag$, електрорушійна сила якого становить: $E = E_{KCl|AgCl,Ag} - E_{Zn^{2+}|Zn}$. Вимірюючи ЕРС цього елемента (E) і знаючи потенціал хлорсрібного електрода ($E_{KCl|AgCl,Ag} = 0,202 \text{ \AA}$), можна обчислити потенціал цинкового електрода.

Для визначення потенціалу мідного електрода складають електрохімічне коло $Ag, AgCl | KCl \text{ (нас.)} || CuSO_4 | Cu$, електрорушійна сила якого становить: $E = E_{KCl|AgCl,Ag} - E_{Cu^{2+}|Cu}$. Вимірюючи ЕРС цього елемента, можна обчислити потенціал мідного електрода.

Для визначення водневого показника рН деякого розчину необхідно скласти гальванічне коло з електрода, потенціал якого обумовлюється концентрацією іонів гідрогену (водневий, хінгідронний, скляний електроди) та електрода порівняння (хлорсрібний).

Простим і зручним у роботі є хінгідронний електрод. Його легко приготувати, якщо занурити платиновий електрод у рідину, яка містить іони гідрогену, насипати туди певну кількість хінгідрону і розмішувати протягом хвилини. Хінгідронний електрод можна використовувати тільки для розчинів з $pH \leq 8$.

Потенціал хінгідронного електрода розраховується за рівнянням:

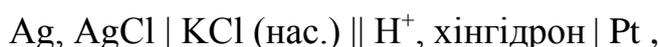
$$E_{XH} = E_{XH}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_X \cdot a_{H^+}^2}{a_{HX}}. \quad (2.4)$$

У розчинах з не дуже великою іонною силою значення дробу $\frac{a_X}{a_{HX}}$ приймається рівним одиниці. Тоді залежність потенціалу хінгдронного електрода від рН виражається рівнянням:

$$E_{XH} = E_{XH}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{H^+}^2 = E_{XH}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = E_{XH}^0 - 0,059 pH, \quad (2.5)$$

при $T = 298 \text{ K}$.

Для вимірювання рН складається електрохімічне коло:



електрорушійна сила якого становить $E = E_{XH} - E_{KCl/AgCl,Ag}$. Тоді з урахуванням рівняння (2.5) отримуємо:

$$pH = \frac{E_{XH}^0 - E_{KCl/AgCl,Ag} - E}{0,059}. \quad (2.6)$$

Послідовність виконання роботи

1. Для визначення ЕРС елемента Даніеля-Якобі складають гальванічні кола, використовуючи такі концентрації розчинів:

Розчини	Концентрація C , моль/дм ³			
	1,0	0,01	1,0	0,01
CuSO ₄	1,0	0,01	1,0	0,01
ZnSO ₄	1,0	1,0	0,01	0,01

Перед зануренням електродів у розчини їх поверхню слід ретельно зачистити наждачним папером до блиску (для зачищення різних електродів не рекомендується користуватись одним і тим же папером) і промити дистильованою водою. При заповненні посудин розчинами необхідно звертати увагу на заповнення сифонів: якщо в них випадково з'явиться бульбашка повітря, то електричне коло буде розімкнуте. Проміжна посудина заповнюється насиченим розчином KCl (рис. 3).

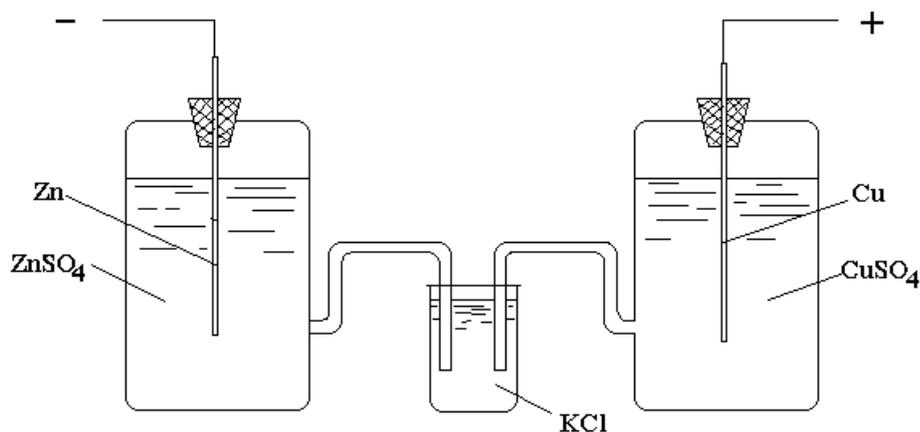


Рис. 3. Гальванічний елемент Данієля-Якобі

2. За допомогою компенсаційного методу (див. Додаток) виміряти ЕРС елемента. Для визначення ЕРС можна також використати електронний цифровий вольтметр (за вказівкою викладача).

3. Для визначення потенціалів окремих електродів (мідного та цинкового з різними концентраціями розчинів) слід замінити спочатку мідний, а потім цинковий електрод на хлорсрібний електрод порівняння, занурений у насичений розчин хлориду калію. З'єднання електродів у коло зробити за допомогою агар-агарового місточка з KCl. Виміряти ЕРС зібраних елементів (концентрації розчинів сульфату цинку та сульфату купруму брати відповідно до вказівки викладача).

4. Для вимірювання рН запропонованих викладачем розчинів слід відібрати 20–25 мл розчину в спеціальну посудину, додати туди пучку хінгідрону, занурити платиновий електрод. Протягом хвилини перемішувати електроліт. З'єднати приготований хінгідронний електрод з хлорсрібним за допомогою агар-агарового місточка з KCl. Виміряти ЕРС елемента.

5. Замінити досліджуваний розчин на новий і провести аналогічні вимірювання (не забувайте промивати посудини дистильованою водою, обполіскувати новим досліджуваним розчином і кожного разу додавати пучку хінгідрону до розчину).

6. За результатами вимірювань записати значення ЕРС всіх досліджених елементів (форму таблиці розробити самостійно). Обчислити величину потенціалів мідного та цинкового електродів та рН розчинів.

7. Обчислити ЕРС, потенціали мідного і цинкового електродів за відповідними рівняннями (див. вище), використовуючи необхідні довідкові табличні дані. Оцінити відносну похибку вимірів. Занести всі отримані результати до таблиці.

8. Для всіх вивчених гальванічних кіл записати рівняння реакцій, що відбуваються на катоді та аноді, а також сумарну електрохімічну реакцію.

Контрольні питання

1. Які причини виникнення стрибка електричного потенціалу на межі поділу двох різних фаз? Що таке ЕРС та електродний потенціал?
2. Поясніть сутність компенсаційного методу вимірювання ЕРС.
3. Чи можна вимірювати ЕРС гальванічного елемента за допомогою звичайного вольтметра? Чому?
4. Що таке електроди порівняння? Наведіть декілька прикладів електродів порівняння, для кожного запишіть рівняння реакції та рівняння Нернста.
5. Електроди першого, другого роду, окислювально-відновні, газові. Наведіть для них рівняння Нернста.
6. Які електроди використовують для вимірювання рН розчинів? Водневий, хінгідронний, скляний електрод: конструкція, рівняння Нернста.
7. Що таке дифузійний потенціал? Причини виникнення дифузійного потенціалу та методи його усунення при вимірюванні ЕРС.
8. Типи гальванічних елементів: хімічні та концентраційні (наведіть декілька прикладів, запишіть рівняння реакцій, що проходять у цих елементах).

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3

ТЕРМОДИНАМІКА ГАЛЬВАНІЧНОГО ЕЛЕМЕНТА

Мета роботи: обчислити змінення енергії Гіббса ΔG , ентальпії ΔH , ентропії ΔS для електрохімічної реакції, що проходить у гальванічному елементі. Визначити значення константи рівноваги електрохімічної реакції.

Електрорушійна сила гальванічного елемента (E) – це різниця потенціалів між електродами при ізотермічному та оборотному проведенні електрохімічної реакції.

Електрична робота гальванічного елемента (Дж/моль) дорівнює добутку його електрорушійної сили (ЕРС) і перенесеному електричному заряду zF . При ізотермічному оборотному проходженні реакції робота виконується за рахунок зменшення енергії Гіббса. Отже, для гальванічного елемента зміна енергії Гіббса розраховується за формулою:

$$\Delta G = -zFE. \quad (3.1)$$

Згідно з рівнянням Гіббса-Гельмгольца:

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P. \quad (3.2)$$

Якщо поділити останнє рівняння на zF і відповідно до (3.1) підставити $-zFE$ замість ΔG , то можна отримати рівняння для розрахунку змінення ентальпії:

$$\Delta H = -zF \left(E - T \frac{dE}{dT} \right). \quad (3.3)$$

Як відомо, змінення ентропії пов'язано з похідною енергії Гіббса за температурою наступним чином:

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P. \quad (3.4)$$

З урахуванням (3.1), отримуємо:

$$\Delta S = zF \frac{dE}{dT}. \quad (3.5)$$

Величина $\frac{dE}{dT}$ називається температурним коефіцієнтом ЕРС (В/К).

Залежно від природи гальванічного елемента він може бути і додатним і від'ємним.

Якщо $\frac{dE}{dT} < 0$ (ЕРС зменшується при підвищенні температури), то електрична робота менша теплового ефекту хімічної реакції (ΔH), і елемент працює з виділенням теплоти (елемент нагрівається в умовах теплової ізоляції).

Якщо $\frac{dE}{dT} > 0$ (ЕРС зростає при підвищенні температури), то електрична робота перевищує тепловий ефект хімічної реакції, нестача енергії запозичується з навколишнього середовища і елемент охолоджується в умовах теплової ізоляції.

Нарешті, якщо $\frac{dE}{dT} = 0$ (ЕРС не залежить від температури), то електрична робота виконується за рахунок теплового ефекту хімічної реакції ($\Delta G = \Delta H$), елемент працює без поглинання або виділення теплоти.

Для розрахунку константи рівноваги електрохімічної реакції ($K^0 = K_a$) можна використати рівняння:

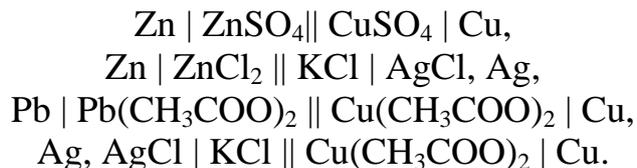
$$K_a = \exp \left(\frac{zFE^0}{RT} \right), \quad (3.6)$$

де E^0 – стандартне значення ЕРС.

Стандартне значення ЕРС розраховується як різниця стандартних значень електродних потенціалів катода та анода.

Послідовність виконання роботи

1. За завданням викладача складають гальванічний елемент. У роботі можна використати наступні гальванічні елементи:



Перед зануренням електродів у розчини їх поверхню слід ретельно зачистити наждачним папером до блиску (для зачищення різних електродів не рекомендується користуватись одним і тим же папером) і промити дистильованою водою. При заповненні посудин розчинами необхідно звертати увагу на заповнення сифонів: якщо в них випадково з'явиться бульбашка повітря, то електричне коло буде розімкнуте.

2. За допомогою компенсаційного методу (див. Додаток) виміряти ЕРС елемента при кімнатній температурі (E_1 при T_1). Для визначення ЕРС можна також використати електронний цифровий вольтметр (за вказівкою викладача).

3. Помістити елемент у термостат із задалегідь виставленою температурою (T_2), витримують 10–15 хв для досягнення термічної рівноваги і, не витягуючи елемент з термостата, вимірюють значення ЕРС (E_2 при T_2).

4. Розраховують значення температурного коефіцієнта ЕРС:

$$\frac{dE}{dT} \approx \frac{E_2 - E_1}{T_2 - T_1}. \quad (3.7)$$

5. Записують рівняння електрохімічної реакції, що перебігає у гальванічному елементі, визначають величину z .

6. Обчислюють значення зміни енергії Гіббса за формулою (3.1), змінення ентальпії – за формулою (3.3), змінення ентропії – за формулою (3.5).

7. З довідника виписують стандартні значення електродних потенціалів і обчислюють стандартне значення ЕРС, а потім за формулою (3.6) знаходять значення константи рівноваги електрохімічної реакції, що проходить у гальванічному елементі.

8. Занести всі експериментальні дані та результати розрахунків до таблиці, вигляд якої розробити самостійно.

Контрольні питання

1. Які процеси можуть бути причиною виникнення ЕРС?
2. Що називають ЕРС та електродним потенціалом?
3. Виведіть рівняння, які пов'язують значення ЕРС зі значеннями ΔG , ΔH , ΔS електрохімічної реакції, що проходить у гальванічному елементі.
4. Як пов'язана величина температурного коефіцієнту ЕРС із зміною ентропії і теплотою, що виділяється або поглинається при оборотному протіканні електрохімічної реакції у гальванічному елементі?

5. Встановлено, що ЕРС деякого гальванічного елемента як функція температури задається рівнянням $E = a + bT$. Виведіть рівняння для розрахунку ΔG , ΔH , ΔS при температурі T_x .

6. Поясніть яким чином на підставі експериментальних даних можна розрахувати значення константи рівноваги реакції методом вимірювання ЕРС.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4

ЗАКОНИ ЕЛЕКТРОЛІЗУ

Мета роботи: дослідити процес електролізу водних розчинів солей деяких металів; обчислити за отриманими даними вихід за струмом катодних процесів електроосадження металевих покриттів.

Процеси електролізу широко використовують для нанесення захисних і захисно-декоративних покриттів на поверхні сталевих та інших виробів.

Експлуатаційні характеристики покриття визначаються його структурою. Чим менший розмір кристалів осаду і більша його товщина, тим менша поруватість і кращі захисно-декоративні властивості покриття.

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:

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

Чим вища поляризація електрода при осадженні металопокриття, тим більш дрібнокристалічним, компактним і рівномірним виходить осад. Величина електродної поляризації та відповідно структура осаду 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 (тобто закріплюючись) на поверхні електрода, молекули ПАР ускладнюють процес розряду іонів металу і тим самим приводять до зростання поляризації і поліпшення структури катодних осадів. При використанні у якості добавок до електролітів певних, спеціально підібраних органічних ПАР можна отримати компактні дрібнокристалічні блискучі осади цинку, кадмію, олова, нікелю, міді та інших металів.

При отриманні металевих покриттів осадження металу проходить на катоді (більш електронегативному електроді). Наприклад, при електроосаженні цинку на катоді відбувається процес розряду іонів цинку(II):



Для того, щоб компенсувати витрати цинку у розчині за рахунок реакції

розряду іонів Zn^{2+} , використовують розчинний цинковий анод, на якому проходить реакція:



Процеси при електролізі кількісно описуються законами Фарадея.

Перший закон Фарадея: маса речовини, що прореагувала на електроді m , прямо пропорційна кількості електрики, що витрачена на даний електродний процес Q :

$$m = kQ, \quad (4.1)$$

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:

$$k = A/(96500 \cdot z), \text{ г/Кл} \quad (4.2)$$

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:

$$k = (3600 \cdot A)/(96500 \cdot z), \text{ г/А}\cdot\text{год} \quad (4.3)$$

Можна також виражати кількість електрики у фарадеях ($Q = (I\tau)/96500$, де сила струму I виражена у амперах, час τ – у секундах). У цьому випадку електрохімічний еквівалент збігається з хімічним еквівалентом:

$$k = e = A/z, \text{ г/F}. \quad (4.4)$$

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:

$$\frac{m_{Me_1}}{m_{Me_2}} = \frac{e_{Me_1}}{e_{Me_2}}, \quad (4.5)$$

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 побічний. Так, при електроосажденні цинку разом з розрядом іонів цинку (див. реакцію вище) на катоді одночасно може проходити електрохімічне виділення водню:



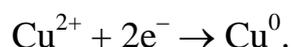
У таких випадках користуються поняттям "вихід за струмом" (BC). *Вихід за струмом* – це частка електрики, яка витрачається на даний електрохімічний процес. Вона може бути розрахована за формулою:

$$\hat{A}\tilde{N} = \frac{m_{Me}}{m_{\text{O}}} \cdot 100\%, \quad (4.6)$$

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

Для визначення m_T користуються кулонметром – електролізером, в якому на одному з електродів перебігає лише одна електрохімічна реакція, тобто зі 100% (максимально можливим) виходом за струмом.

Часто використовують *мідний кулонметр*, в якому проводиться електроліз підкисленого розчину CuSO_4 з мідним катодом і анодом. У цьому кулонметрі на катоді зі 100% виходом за струмом проходить реакція:



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

$$m_{\text{O}} = m_{\text{Cu}} \frac{e_{Me}}{e_{\text{Cu}}}, \quad (4.7)$$

де m_{Cu} – маса міді, що осаждена на катоді кулонметра; e_{Cu} та e_{Me} – хімічні еквіваленти міді та металу Me відповідно.

Визначивши m_T і враховуючі рівняння (4.6), далі можна розрахувати вихід за струмом реакції осаждення даного металу:

$$BC_{Me} = \frac{m_{Me} \cdot e_{\text{Cu}}}{m_{\text{Cu}} \cdot e_{Me}} \cdot 100\%. \quad (4.8)$$

Послідовність виконання роботи

1. Обчислити силу струму за вказаною викладачем густиною струму та робочою поверхнею електрода:

$$I = i \cdot S, \quad (4.9)$$

де I – сила струму (мА); i – густина струму (мА/см²); $S = 5$ см² – робоча площа поверхні катоду.

2. Зібрати установку за схемою (рис. 4) (у ролі джерела струму постійного струму може використовуватися акумулятор або випрямляч (джерело стабілізованого струму)).

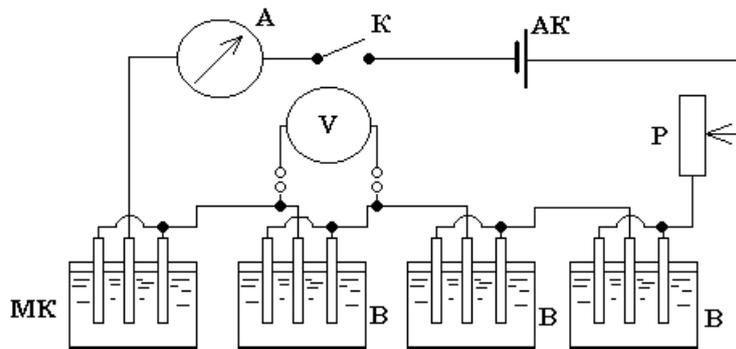


Рис. 4. Схема установки для електроосадження металевих покриттів:
АК – джерело постійного струму; МК – мідний кулонметр; P – реостат;
В – ванна для осадження покриття; А – амперметр; К – ключ

3. Гострим предметом на одному боці робочого електрода (мідна пластинка завширшки 1 см) провести риску на відстані 2,5 см від краю.

4. Робочі електроди ретельно зачистити наждачним 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 мідні пластинки (електроди) на аналітичних терезах.

6. Занурити катоди у ванни до риски, закріпити їх. **Увага:** аноди у ваннах повинні відповідати електролітам: у електроліті нікелювання – нікелеві аноди, в електроліті міднення (мідному кулонметрі) – мідні аноди і т. ін.

7. Ввімкнути джерело струму і встановити обчислену силу струму. 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_{Me} (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 (4.4).

12. Обчислити виходи за струмом за рівнянням (4.8).

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

14. Всі отримані дані звести до таблиці:

Катодна густина струму ____ А/м²

Тривалість електролізу ____ хвилин

Метал покриття	Маса катода до електролізу, г	Маса катода після електролізу, г	Приріст маси m_{Me} , г	Електрохімічний еквівалент металу, г/F	Вихід за струмом, %	Зовнішній вигляд покриття
Cu						
Ni						
Zn						
Cd						

Контрольні питання

1. Сформулюйте закони Фарадея та наведіть відповідні рівняння.
2. Електрохімічний еквівалент: фізичний зміст, розмірність, розрахунок.
3. Що таке число (стала) Фарадея? Фізичний зміст цієї величини.
4. Поняття виходу за струмом.
5. Що таке кулонметр? Типи кулонметрів. Будова мідного кулонметра та обчислення за його допомогою кількості електрики.
6. Що таке катод та анод? Запишіть рівняння реакцій, що будуть проходити 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 гальванопокриттів?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5

ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЇ ПАР НА МЕЖІ "РОЗЧИН-ПОВІТРЯ"

Мета роботи: визначити адсорбцію органічного ПАР на межі поділу фаз "розчин-повітря"; розрахувати значення граничної адсорбції, константу адсорбційної рівноваги в адсорбційному рівнянні Ленгмюра; обчислити площу, яку займає молекула адсорбату в насиченому адсорбційному шарі, та товщину адсорбційного шару.

Адсорбція ПАР на межі фаз "розчин-повітря" може бути описана ізотермою адсорбції Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{KC}{1 + KC}, \quad (5.1)$$

де Γ – гіббсова (надлишкова) адсорбція при рівноважній концентрації ПАР у розчині, рівній C ; Γ_{∞} – гранична гіббсова адсорбція; K – константа адсорбційної рівноваги.

Адсорбцію Γ можна знайти на підставі експериментальної залежності поверхневого натягу від рівноважної концентрації σ , C (ізотерма поверхневого натягу), користуючись рівнянням Гіббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \quad (5.2)$$

де T – температура.

Послідовність виконання роботи

1. У даній роботі поверхневий натяг вимірюють методом максимального тиску у бульбашці. Цей метод ґрунтується на вимірюванні тиску, при якому проходить відрив бульбашки газу (повітря), що продувається у рідину через капіляр.

При повільному продавлюванні бульбашки з капіляра в рідину в ньому виникає надлишковий внутрішній тиск $\Delta P = \frac{2\sigma}{r_m}$. Радіус кривизни меніска змінюється при зростанні бульбашки. Бульбашка зростає, радіус кривизни поступово зменшується, а надлишковий тиск зростає до максимального значення ΔP_{\max} . Цей максимальний тиск відповідає моменту відриву бульбашки від капіляра. Поверхневий натяг прямопропорційний максимальному тиску ΔP_{\max} : $\sigma = \text{const} \cdot \Delta P_{\max}$. Значення константи пропорційності визначають, вимірявши ΔP_{\max} для рідини з відомим поверхневим натягом.

Максимальний тиск вимірюють за допомогою приладу Ребіндера (рис. 5).

У посудину 2 заливають досліджувану рідину у такій кількості, щоб кінчик капіляра 1 тільки дотикався до її поверхні (кінчик капіляра не повинен занурюватися у рідину!). Краном ежектора 3 встановлюють швидкість витікання води, що забезпечує рівномірне проскакування бульбашки повітря у посудині 2 на кінчику капіляра 1 (одне проскакування бульбашки протягом 5–10 с). При цьому в трубці U-подібного манометра 4, що сполучується з посудиною 2, змінюється рівень рідини. Відлік рівня рідини у лівому і правому колінах манометра 4 проводять в момент відриву бульбашки в посудині 2. Записують різницю рівнів рідини у лівому і правому колінах (тобто величину h). Вимірювання у одній і тій же рідині повторюють декілька разів до отримання стабільних результатів.

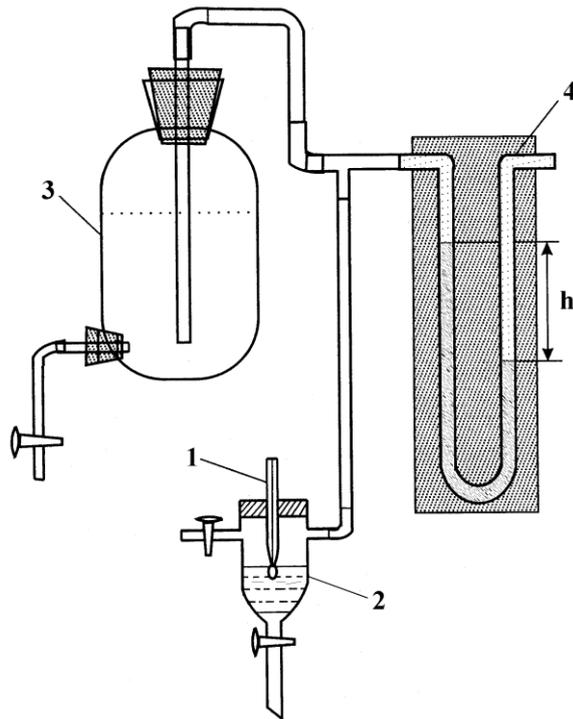


Рис. 5. Схема приладу Ребіндера для вимірювання поверхневого натягу рідини методом максимального тиску у бульбашці

Дослідження починають з вимірювання поверхневого натягу чистої дистильованої води. Потім у посудину 2 заливають розчини досліджуваного ПАР, починаючи з найменших концентрацій, переходячи до більш концентрованих розчинів.

2. Записують температуру, при якій проводилися досліди.

3. Обчислюють поверхневий натяг води при температурі проведення дослідів T (К):

$$\sigma_{H_2O} = \sigma_{H_2O,298} + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_P \cdot (T - 298), \quad (5.3)$$

де $\sigma_{H_2O,298} = 71,95 \text{ мДж/м}^2$ – поверхневий натяг води при 298 К,

$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_P = -0,1541 \text{ мДж/(м}^2 \cdot \text{К)}$ – температурний коефіцієнт поверхневого натягу води (табличні довідкові значення).

4. Обчислюють поверхневий натяг розчинів ПАР за рівнянням:

$$\sigma = \frac{\sigma_{H_2O}}{h_{H_2O}} \cdot h, \quad (5.4)$$

де h_{H_2O} – виміряне значення h для води; h – виміряне значення для даного розчину.

Отримані результати записують у таблицю:

C , моль/м ³	h , см (або мм)	σ , Дж/м ²
0		
....		

5. Будують графік залежності поверхневого натягу від концентрації ПАР (ізотерму поверхневого натягу) (рис. 6).

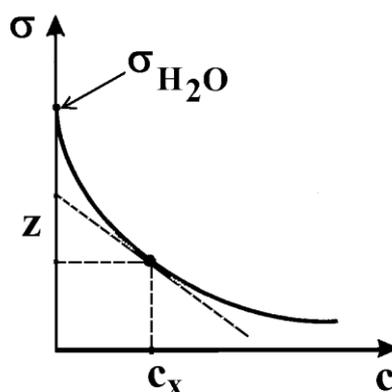


Рис. 6. Ізотерма поверхневого натягу розчинів ПАР

На отриманій кривій σ , C вибирають довільну точку, що відповідає певній концентрації C_x і проводять через цю точку дотичну. З графіку визначають величину z – довжину відрізка, що відсікає на осі ординат горизонтальна пряма, проведена через точку дотику, і дотична до кривої у цій точці дотику.

Можна легко показати, що $z = -C_x \frac{d\sigma}{dC}$. Тоді з урахуванням (5.2) отримуємо рівняння:

$$\Gamma = \frac{z}{RT}. \quad (5.5)$$

Обчислюють надлишкову адсорбцію Γ за рівнянням (5.5).

Проводять дотичні у інших довільно вибраних точках на кривій (5–7 точок) і аналогічно обчислюють Γ для різних концентрацій ПАР.

Отримані результати записують у таблицю:

C , моль/м ³	z , Дж/м ²	$\Gamma \cdot 10^6$, моль/м ²
...		
...		

6. Будують графік ізотерми адсорбції у координатах Γ , C (рис. 7).

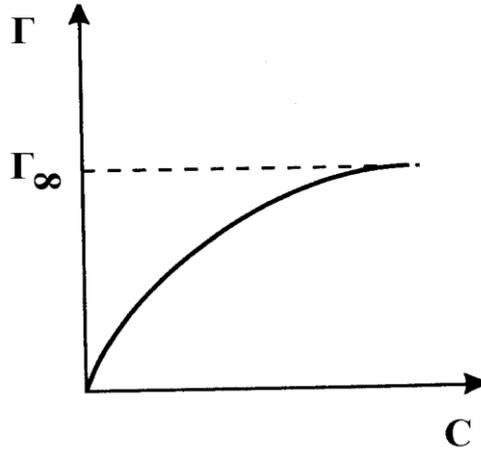


Рис. 7. Ізотерма адсорбції ПАР на межі "розчин-повітря"

7. Ізотерму адсорбції Ленгмюра (5.1) можна перетворити у лінійну форму:

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}K} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}}C. \quad (5.6)$$

Для кожної точки, в якій визначені величини Γ , обчислюють значення $\frac{C}{\Gamma}$.

Будують графік у координатах $\frac{C}{\Gamma}, C$ (рис. 8). Відповідно до формули (5.6) тангенс кута нахилу цієї прямої дорівнює $\frac{1}{\Gamma_{\infty}}$, а довжина відрізка, що відтинає пряма на осі ординат a_0 , складає $\frac{1}{\Gamma_{\infty}K}$. Таким чином, знаходять значення граничної адсорбції і константу адсорбційної рівноваги в адсорбційному рівнянні Ленгмюра:

$$\Gamma_{\infty} = \frac{1}{\text{tg}\alpha}, \quad (5.7)$$

$$K = \frac{1}{\Gamma_{\infty}a_0}. \quad (5.8)$$

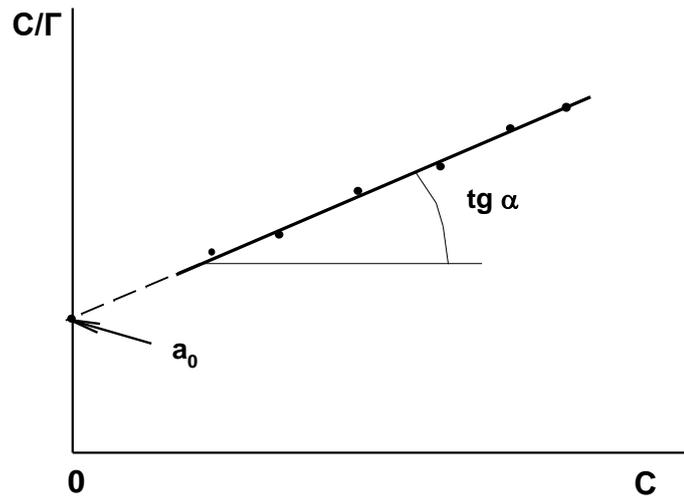


Рис. 8. Ізотерма адсорбції ПАР в лінійній формі

8. Обчислюють площу, яку займає молекула адсорбату в насиченому адсорбційному шарі S_0 , і товщину адсорбційного шару δ :

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} N_A}, \quad (5.9)$$

$$\delta = \frac{\Gamma_{\infty} M}{\rho}, \quad (5.10)$$

де Γ_{∞} – гранична адсорбція (моль/м²); $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – число Авогадро; M – молярна маса адсорбату (кг/моль); ρ – густина адсорбату (для ізоамілового спирту ~ 810 кг/м³ при 293 К).

Контрольні питання

1. Що таке поверхневий натяг? Від яких чинників і як залежить його величина?
2. В чому полягає сутність вимірювання поверхневого натягу рідини методом максимального тиску у бульбашці? Які інші методи вимірювання поверхневого натягу ви знаєте?
3. Що таке адсорбція? Як можна виміряти адсорбцію на підставі експериментальних даних, скориставшись фундаментальним адсорбційним рівнянням Гіббса?
4. Сформулюйте основні положення адсорбційної теорії Ленгмюра. Виведіть рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра та проаналізуйте його.
5. Поясніть, як графічно визначаються константи в ізотермі адсорбції Ленгмюра.
6. Будова молекул ПАР. Що таке поверхнева активність? Як її можна визначити? Як залежить поверхнева активність ПАР від довжини вуглеводневого ланцюга?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6

ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЇ ПАР НА МЕЖІ "РОЗЧИН–ПОРУВАТИЙ АДСОРБЕНТ"

Мета роботи: визначити адсорбцію органічного ПАР на межі поділу фаз "розчин–поруватий адсорбент"; розрахувати значення граничної адсорбції, константу адсорбційної рівноваги в адсорбційному рівнянні Ленгмюра; обчислити питому поверхню адсорбенту.

Адсорбція ПАР на межі фаз "розчин–поруватий адсорбент" у деяких випадках може бути описана ізотермою адсорбції Ленгмюра:

$$A = A_{\infty} \frac{KC}{1 + KC}, \quad (6.1)$$

де A – адсорбція на поруватому адсорбенті при рівноважній концентрації ПАР у розчині, рівній C ; A_{∞} – гранична адсорбція; K – константа адсорбційної рівноваги.

Питома поверхня адсорбенту ($S_{\text{пит}}$) – це площа поверхні одиниці маси адсорбенту. Це важлива характеристика будь-якого поруватого адсорбенту. Величину питомої поверхні можна обчислити за наступним рівнянням:

$$S_{\text{пит}} = A_{\infty} S_0 N_A, \quad (6.2)$$

де S_0 – площа, яку займає у насиченому адсорбційному шарі одна молекула адсорбата; N_A – стала Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹).

У даній роботі досліджується адсорбція ізоамілового спирту на поверхні активованого вугілля. Величину адсорбції знаходять за зміненням концентрації спирту в розчині у результаті адсорбції. Концентрацію розчину визначають, експериментально вимірюючи поверхневий натяг розчинів спирту, користуючись калібрувальною залежністю "поверхневий натяг–концентрація".

Послідовність виконання роботи

1. У чотири сухі колби вміщують по 1 г наважки активованого вугілля (зваженого на технічних терезах). У кожену колбу заливають по 50 мл розчинів ізоамілового спирту наступних концентрацій (моль/дм³): 0,025; 0,05; 0,075 та 0,1 (це початкові концентрації, які далі позначатимемо $C_{\text{поч}}$).

2. Колби з розчинами і активованим вугіллям прикривають корками або фільтрувальним папером та періодично обережно помішують.

3. Протягом часу, який потрібний для встановлення адсорбційної рівноваги (30–60 хвилин), визначають поверхневий натяг розчинів ізоамілового спирту початкових концентрацій методом максимального тиску у бульбашці за допомогою приладу Ребіндера (схема приладу наведена на рис. 5; методика

визначення поверхневого натягу детально описана у попередній лабораторній роботі № 5, пункти 1–4. Не забудьте почати вимірювання з дистильованої води!).

Отримані результати записують у таблицю:

$C_{\text{Поч}}$, моль/м ³	h , см (або мм)	σ , Дж/м ²
0		
....		

4. За отриманими даними будують графік залежності поверхневого натягу від концентрації ПАР (орієнтовний вигляд цього калібрувального графіку наведений на рис. 6).

5. Після встановлення адсорбційної рівноваги розчини ізоамілового спирту відфільтровують від вугілля через складчасті паперові фільтри. Перші 5–10 мл фільтрату використовують для промивання колб, в які збирають фільтрат. Вимірюють поверхневий натяг розчинів-фільтратів і, користуючись отриманим раніше калібрувальним графіком залежності поверхневого натягу від концентрації визначають рівноважну концентрацію ізоамілового спирту (після адсорбції – $C_{\text{РІВН}}$).

6. Значення адсорбції (моль/кг) обчислюють за рівнянням:

$$A = \frac{(C_{\text{Поч}} - C_{\text{РІВН}})V}{m}, \quad (6.3)$$

де $C_{\text{Поч}}$ і $C_{\text{РІВН}}$ – відповідно початкова (до адсорбції) та рівноважна (після встановлення адсорбційної рівноваги) концентрація ізоамілового спирту у кожній з колб (моль/дм³); V – об'єм розчину спирту (0,050 дм³); m – маса наважки активованого вугілля (10⁻³ кг).

Отримані результати записують у таблицю:

$C_{\text{Поч}}$, моль/м ³	σ (для розчинів початкових концентрацій), Дж/м ²	σ (для розчинів після встановлення адсорбційної рівноваги), Дж/м ²	$C_{\text{РІВН}}$, моль/м ³	A , моль/кг	$\frac{C_{\text{РІВН}}}{A}$, кг/м ³
...					
...					

7. Будують графік у координатах лінеаризованого рівняння Ленгмюра $\frac{C_{\text{РІВН}}}{A}$, $C_{\text{РІВН}}$ (рис. 9). Визначають графічно тангенс кута нахилу цієї прямої лінії. Відповідно до лінійної форми рівняння Ленгмюра, знаючи тангенс кута нахилу, можна обчислити граничну адсорбцію:

$$A_{\infty} = \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha}. \quad (6.4)$$

Довжина відрізка, який відтинає ця лінія на осі ординат, дорівнює $a_0 = \frac{1}{A_{\infty} K}$. Звідси константу адсорбційної рівноваги знаходять за рівнянням:

$$K = \frac{1}{A_{\infty} a_0}. \quad (6.5)$$

8. Питому поверхню адсорбенту обчислюють, користуючись рівнянням (6.2) (у даному випадку для ізоамілового спирту $S_0 = 3 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$).

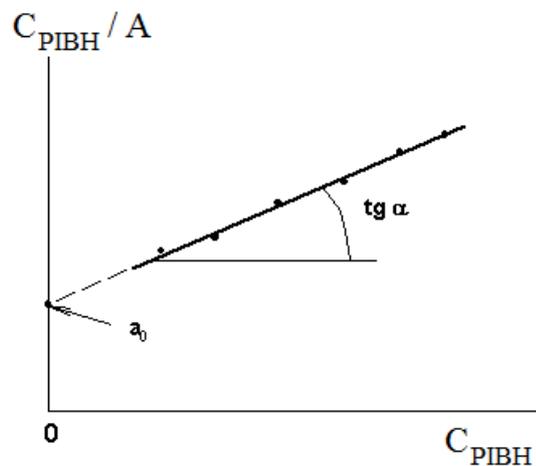


Рис. 9. Ізотерма адсорбції Ленгмюра у лінійній формі

Контрольні питання

1. Що таке адсорбція? Що таке адсорбат і адсорбент?
2. Які величини використовуються для кількісного визначення адсорбції?
3. Сформулюйте основні положення адсорбційної теорії Ленгмюра. Виведіть рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра та проаналізуйте його.
4. Поясніть, як графічно визначають константи в ізотермі адсорбції Ленгмюра.
5. Що таке питома поверхня адсорбенту? Класифікація поруватих адсорбентів. Особливості адсорбції на різних видах поруватих адсорбентів.
6. Особливості молекулярної адсорбції із розчинів. Правило вирівнювання полярностей Ребіндера.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7

ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЇ ОРГАНІЧНИХ КИСЛОТ НА ПОВЕРХНІ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ

Мета роботи: визначити адсорбцію органічної кислоти на активованому вугіллі; за експериментальними даними розрахувати константи у рівнянні Фрейндліха.

Адсорбція багатьох ПАР на поверхні пористих адсорбентів на ділянці середніх ступенів заповнення поверхні описується емпіричним рівнянням Фрейндліха:

$$A = KC^{1/n}, \quad (7.1)$$

де A – адсорбція у розрахунку на одиницю маси адсорбенту; K
і n – константи в рівнянні Фрейндліха (причому $n > 1$, тобто $1/n$ – правильний дріб); C – рівноважна концентрація адсорбату у розчині.

Після логарифмування рівнянням Фрейндліха отримуємо:

$$\ln A = \ln K + \frac{1}{n} \ln C. \quad (7.2)$$

Відповідно до рівняння (7.2) графік, побудований в координатах $\ln A, \ln C$, є прямою лінією (рис. 10), тангенс кута нахилу якої дорівнює $\frac{1}{n}$, а довжина відрізка, що відтинає ця лінія на осі ординат, дорівнює $\ln K$. Таким чином можна графічно визначити константи в рівнянні Фрейндліха (K і n).

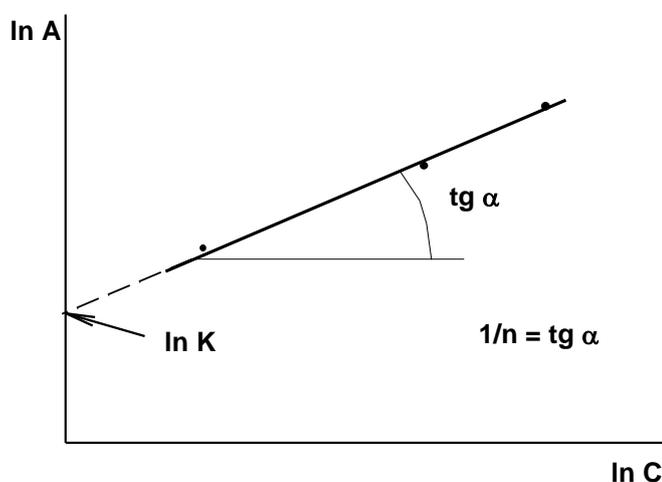


Рис. 10. Графік у лінійних координатах ізотерми адсорбції Фрейндліха

Послідовність виконання роботи

1. У три (чотири) сухі колби вміщують по 1 г наважки активованого вугілля (вугілля можна зважити на технічних терезах). У кожену колбу заливають по 100 (або 50) мл розчинів оцтової кислоти різних концентрацій (кількість колб, об'єм розчинів та концентрації – за вказівкою викладача). Фіксують час початку дослідження.

2. Колби з розчинами та активованим вугіллям прикривають корками або фільтрувальним папером і періодично обережно перемішують.

3. З банок (колб) з вихідними розчинами кислоти відбирають піпеткою проби об'ємом 5 мл, додають кілька крапель індикатора – фенолфталеїну та титрують їх розчином гідроксиду натрію до блідо-рожевого забарвлення. За

допомогою рівняння $C_{\text{кислоти}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{проби}}}$ розраховують точну концентрацію

кислоти на початку експерименту.

4. Після встановлення адсорбційної рівноваги (через 30–60 хвилин після початку дослідження) розчини оцтової кислоти відфільтровують від вугілля через складчасті паперові фільтри. Перші 5–10 мл фільтрату використовують для промивання колб, в які збирають фільтрат. Від фільтратів відбирають піпеткою аліквоти об'ємом 5 мл і титрують їх за описаною у попередньому пункті методикою. Розраховують концентрацію кислоти після встановлення адсорбційної рівноваги.

5. Значення адсорбції (моль/г) обчислюють за рівнянням:

$$A = \frac{(C_{\text{поч}} - C_{\text{рівн}})V}{m}, \quad (7.3)$$

де $C_{\text{поч}}$ і $C_{\text{рівн}}$ – відповідно початкова (до адсорбції) та рівноважна (після встановлення рівноваги) концентрація кислоти у кожній з колб (моль/л); V – об'єм розчину кислоти (л); m – маса наважки активованого вугілля (г).

Отримані результати записують у таблицю:

$C_{\text{поч}}$, моль/дм ³	$C_{\text{рівн}}$, моль/дм ³	A , моль/г	$\ln C_{\text{рівн}}$	$\ln A$
...				
...				

6. Будуєть графік у координатах $\ln A, \ln C_{\text{рівн}}$ (орієнтовний вигляд цього графіку наведений на рис. 10); визначають за графіком константи K і n в рівнянні Фрейндліха.

Контрольні питання

1. Дайте визначення поняттю адсорбція. Класифікація процесів адсорбції. Що таке адсорбент і адсорбат?

2. Що таке ізотерма, ізостера та ізопікна адсорбції?

3. У яких випадках адсорбція описується рівнянням ізотерми адсорбції Фрейндліха? Як графічно визначаються константи в цьому рівнянні?

4. Класифікація пористих адсорбентів. Якими теоріями описується адсорбція на пористих адсорбентах?

5. Що таке ступінь заповнення поверхні? Які значення він може обіймати? Від яких чинників залежить його величина?

6. Як визначається величина адсорбції у даній роботі? Чому в даній роботі адсорбція не розраховується з використанням адсорбційного рівняння Гіббса?

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Физическая химия / И.Н. Годнев, К.С. Краснов, Н.К. Воробьев и др. / Под ред. К.С. Краснова. – М.: Высш. шк., 1982. – С.458-463.

2. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высш. шк., 1988. – С.235-243.

3. Лебідь В.І. Фізична хімія. – Харків: Фоліо, 2005. – 478 с.

4. Гомонай В.І. Фізична та колоїдна хімія: Підручник. – Вінниця: НОВА КНИГА, 2007. – 496 с.

5. Практикум по физической химии / Под ред. И.В. Кудряшова. – М.: Высш. шк., 1986. – С.259-280.

6. Практикум по физической химии / Под ред. В.В. Буданова, Н.К. Воробьева. – М.: Химия, 1985. – С.235-246.

7. Шаталов А.Я., Маршаков И.К. Практикум по физической химии. – М.: Высш. шк., 1975. – С.4–17.

8. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.

9. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1989. – 464 с.

10. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1975. – 512 с.

11. Мчедлов-Петросян М.О., Лебідь В.М., Глазкова О.М., Єльцов С.В., Дубина О.М., Панченко В.Г. Колоїдна хімія. – Харків: Фоліо, 2005. – 304 с.

12. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю.Г. Фролова. – М.: Химия, 1986. – 215 с.

ДОДАТОК

Принцип компенсаційного методу вимірювання ЕРС

Вимірювання електрорушійної сили необхідно проводити при силі струму, яка прямує до нуля, тобто в зворотно працюючому гальванічному елементі. З цією метою використовується компенсаційний метод. Принципова схема установки наведена на рис. 11.

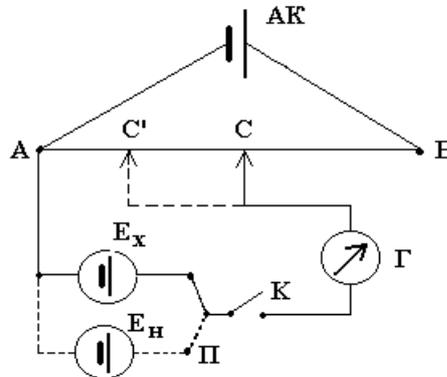


Рис. 11. Принципова схема компенсаційної установки

Джерело струму (акумулятор або елемент АК) з більшою ЕРС, ніж у досліджуваному елементі E_x , замикається на реохорд АВ. Останній являє собою однорідний дріт, натягнутий на лінійку з поділками. Елемент, що досліджується, з'єднується з контактом А реохорда (однаковим за знаком електродом) і з пересувним контактом С. При такому вмиканні струм від елемента компенсується зустрічним струмом від акумулятора, і можна знайти положення пересувного контакту, коли струм в колі дорівнює нулю. У момент компенсації ЕРС елемента дорівнює спаду напруги на ділянці реохорда АС. Наявність або відсутність струму в колі фіксується гальванометром Г. У коло також вмикається переривач струму К.

ЕРС дослідного елемента дорівнює:

$$E_x = E_{AK} \frac{AC}{AB}.$$

Величину ЕРС зовнішнього джерела струму можна знайти, якщо ввести в коло замість досліджуваного елемента нормальний елемент з відомою і сталою величиною електрорушійної сили E_H . Для його введення в схемі передбачається перемикач П. Якщо точці компенсації з включеним у коло нормальним елементом відповідає положення пересувного контакту C' , тоді:

$$E_H = E_{AK} \frac{AC'}{AB},$$

звідки

$$E_{AK} = E_H \frac{AB}{AC'}, \quad E_x = E_H \frac{AC}{AC'}.$$

Нормальним елементом найчастіше виступає так званий *елемент Вестона*, який являє собою електрохімічне коло:



Його електрорушійна сила практично стала, дуже мало змінюється з температурою і при 20⁰С дорівнює 1,0183 В.

При більш точному вимірюванні ЕРС реохорд замінюється різного типу потенціометрами постійного струму заводського виготовлення. Робота потенціометра здійснюється на тому ж принципі компенсації, але опір у цьому випадку виконаний у вигляді магазину, що складений із набору опорів, які можна змінювати стрибками, відповідними зміні різниці потенціалів на 0,1; 0,01; 0,001 і т.д. вольтів.

Потенціометри можуть мати деякі конструктивні та експлуатаційні особливості. Зовнішня панель одного з них (Р-307) показана на рис. 12.

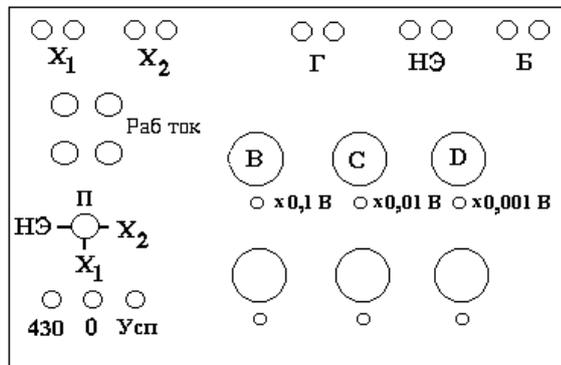


Рис. 12. Зовнішня панель потенціометра Р-307

Для заміру ЕРС за допомогою потенціометра Р-307 необхідно провести такі операції.

1. До відповідних клем потенціометра підключити зовнішнє джерело струму (батарею) (клеми Б), нормальний елемент Вестона (клеми НЭ), гальванометр (клеми Г) і досліджуваний елемент (клеми X₁ або X₂; при підключенні необхідно звертати увагу на полярність).

2. Встановити робочий струм потенціометра. Для цього перемикач П поставити в положення "НЭ" і поворотом ручки "Робочий струм" спочатку грубо, а потім точно добитися компенсації нормального елемента. Гальванометр вмикати в коло послідовним натиском кнопок "430 кОм" при грубій компенсації і "0" при більш точній.

3. Перемикач П поставити в положення "Х" і ручками декадних опорів (В, С, Д) провести компенсацію, виставляючи, як і раніше, стрілку гальванометра в нульове положення. Значення ЕРС відраховується по віконцях декадних опорів. Точність вимірювання до 0,001 В.

Протягом вимірювання необхідно перевіряти сталість ЕРС батареї за допомогою нормального елемента Вестона і в разі необхідності регулювати робочий струм.