

Z tego równania wyznacza się wartość stosunku aktywności jonów  $\text{Fe}^{3+}$  do aktywności jonów  $\text{Fe}^{2+}$ , równą A. Równanie

$$\frac{(0,01 - x) \gamma_{\text{Fe}^{3+}}}{1,5x \gamma_{\text{Fe}^{2+}}} = A \quad (3.37)$$

rozwiązuje się metodą prób i błędów.

Zakłada się  $x = a'$  i oblicza  $\gamma_{\text{Fe}^{3+}}$  i  $\gamma_{\text{Fe}^{2+}}$  z zależności

$$I = 0,5 [(0,01 - a') \cdot 3^2 + 1,5a' \cdot 2^2 + 0,03], \quad (3.38)$$

$$\log \gamma_{\text{Fe}^{3+}} = -0,51 \cdot 3^2 \sqrt{I}, \quad (3.39)$$

$$\log \gamma_{\text{Fe}^{2+}} = -0,51 \cdot 2^2 \sqrt{I}. \quad (3.40)$$

Po wstawieniu obliczonych współczynników aktywności do równania (3.37) otrzymuje się pierwsze przybliżenie wartości A. Kolejne próby doprowadzają do uzyskania wartości A wyznaczonej doświadczalnie.

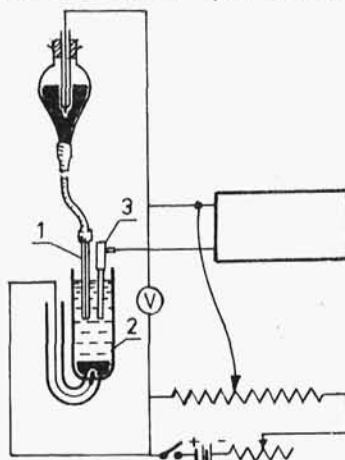
W drugiej części opracowania wyników, na podstawie zmierzonych wartości SEM sporządza się wykres  $E = f(T)$  i dla zadanej temperatury wyznacza współczynnik temperaturowy  $(\partial E / \partial T)_p$ , a następnie oblicza się wartości  $\Delta G$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta H$  i  $Q_{od}$  dla reakcji zachodzącej w ogniwie, uzasadniając jednocześnie kierunek przewidywanych zmian temperatury podczas pracy ogniwa.

Część teoretyczną tego ćwiczenia przedstawiono w punktach: 1.17, 1.18, 2.13 i 2.21.

### 3.18. Wyznaczanie krzywej elektrokapilarnej

Celem ćwiczenia jest wykreślenie krzywych zależności napięcia powierzchniowego rtęci od potencjału (przedstawionych na rys.1.74), wyznaczenie potencjałów zerowego naboju i wyznaczenie krzywych  $q = f(\pi)$ , z których oblicza się przybliżoną wartość pojemności różniczkowej badanej podwójnej warstwy elektrycznej.

Pomiary prowadzi się za pomocą aparatury przedstawionej na rys.3.3. Do wyznaczenia krzywych elektrokapilarnych stosuje się elektrodę kropłową 1, która jest elektrodą doskonale polaryzowalną (nie występuje w niej przepływ ładunków między fazami rtęć-roztwór). Elektrodę zanurza się w wodzie wypełniającej naczynie elektrolityczne 2 i mierzy czas wypływu 20 kropli rtęci. Następnie naczynie 2 napełnia się roztworem  $0,05M K_2SO_4$ , odczytuje (za pomocą miliwoltomierza 4) potencjał elektrody kropłowej 1 i mierzy czas wypływu 20 kropli rtęci.



Rys.3.3

Z kolei włącza się układ polaryzujący elektrodę kropłową i zmienia napięcie polaryzacji co  $0,1 V$ , aż do osiągnięcia potencjału  $-1,5 V$  (względem nasyczonej elektrody kalomelowej 3). Przy każdym ustalonym kolejnym potencjale mierzy się czas wypływu 20 kropli rtęci.

Analogiczne pomiary wykonuje się po dodaniu do roztworu w naczyniu pomiarowym 3,  $0,5 cm^3$  alkoholu n-butyłowego i dokładnym wymieszaniu oraz po wypełnieniu naczynia pomiarowego 3 roztworem  $0,1M KI$ .

Opracowanie wyników

1. Obliczyć wartość napięcia powierzchniowego na granicy rtęć-roztwór dla każdego potencjału ze wzoru

$$\sigma = \frac{0,375 t}{t_w} [N/m], \quad (3.41)$$

gdzie:  $0,375 [N/m]$  - napięcie powierzchniowe na granicy rtęć-woda,

$t$  - czas wypływu 20 kropli rtęci w roztworze elektrolitu przy danym potencjale polaryzacji,

$t_w$  - czas wypływu 20 kropli rtęci w wodzie.

2. Wykreślić na papierze milimetrowym o formacie A4 krzywe elektrokapilarne, tzn. wykresy  $\sigma = f(\pi)$  dla trzech roztworów i wyznaczyć potencjały zerowe naboju.

3. Zróżniczkować krzywą  $\sigma = f(\pi)$  dla 0,05M  $K_2SO_4$  i 0,1M KI.
4. Sporządzić wykresy  $q = f(\pi)$  dla obu roztworów. Służą one do wyznaczenia przybliżonej wartości pojemności różniczkowej z uproszczonej postaci równania (1.374)

$$C = \frac{\Delta q}{\Delta \pi}.$$

W obliczeniach bierze się pod uwagę gęstość ładunku dla wartości  $\pi$ , leżących najbliższej potencjału zerowego naboju, po obu jego stronach.

Część teoretyczna tego ćwiczenia jest przedstawiona w punktach: 1.21 i 1.22.

### 3.19. Polarografia stałoprądowa

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z tzw. maksimum tlenowym oraz z prądami katalitycznymi i kinetycznymi, a więc z tymi zagadnieniami, które w zasadzie nie znajdują większego zastosowania w polarograficznej analizie ilościowej, opierającej się przede wszystkim na wykorzystaniu prądów dyfuzyjnych.

Ćwiczenie polega na wykreśleniu przy użyciu polarografu Radelkis typ OH-102 siedmiu polarogramów dla następujących roztworów:

- 1) 0,0015M KCl,
- 2) 0,0015M KCl + 0,2% roztwór wodny żelatyny,
- 3) 0,5M  $H_2SO_4$  + 0,001M  $Fe^{3+}$ ,
- 4) 0,5M  $H_2SO_4$  + 0,001M  $Fe^{3+}$  + 0,3% roztwór  $H_2O_2$ ,
- 5) 0,1M LiOH +  $1,5 \cdot 10^{-3}$ M  $Pb(NO_3)_2$  +  $1,3 \cdot 10^{-3}$ M HCHO + 0,2% roztwór wodny żelatyny.

Dla ostatniego roztworu wykonuje się jeszcze polarogram szósty (przy podniesionym na wyższy poziom zbiorniku z rtęcią) i polarogram siódmy (po podniesieniu temperatury roztworu o 10 stopni).

Otrzymane polarogramy należy "zwymiarować", tzn. nanieść na oś odciętych wartości napięcia i na oś rzędnych wartości natężenia prądu. Na osi odciętych polarogramu dla roztworu 2

nanosi się wartości potencjału w skali wodorowej. W tym celu punkt o wartości napięcia równej zeru otrzymuje wartość potencjału elektrody kalomelowej w tym roztworze, obliczoną według wzoru (1.335). Współczynnik aktywności jonu chlorkowego określa się za pomocą równania (1.294). Po "zwympirowaniu" polarogramu wyznacza się potencjały półfali I i II fali tlenowej.

Następnie należy uzasadnić:

a) czy punkty o tych samych wartościach napięcia na poszczególnych polarogramach odpowiadają sobie, tzn., czy można wszystkie polarogramy nałożyć na siebie i przypisać im wspólną oś potencjału?

b) dlaczego w obecności nadtlenu wodoru fala jonu  $\text{Fe}^{3+}$  jest wyższa?

c) czy wysokość fali katalitycznej jest istotnie miarą stężenia (czego i w jakim zakresie stężeń)?

d) narysować wykres (wysokość fali katalitycznej jonu  $\text{Fe}^{3+}$  w funkcji czasu), jaki otrzymano by, gdyby wykonano następne polarogramy w stałych odstępach czasu.

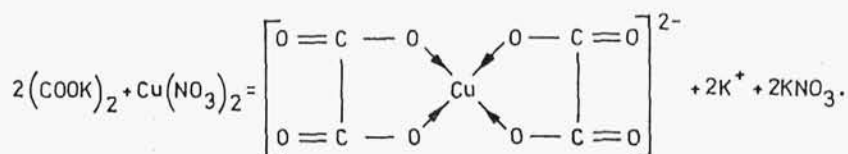
e) która fala jest falą metanalu aldehydu mrówkowego, a która falą jonu ołowinowego  $\text{PbO}_2^{2-}$ . Wyjaśnić różnicę w zachowaniu się fal: aldehydu i ołowiu, gdy zmienia się położenie zbiornika z rtęcią i gdy temperatura roztworu wzrasta o 10 stopni.

f) fala aldehydu jest falą kinetyczną, ponieważ szybkość ustalania się w warstwie dyfuzyjnej nowego stanu równowagi (po zredukowaniu w procesie elektrodowym aldehydu do metanalu) jest najwolniejszym procesem zachodzącym w układzie. Dlaczego dyfuzja nie dostarcza aldehydu z głębi roztworu do warstwy dyfuzyjnej z większą szybkością niż szybkość rozkładu glikolu metylenowego?

Część teoretyczna tego ćwiczenia jest przedstawiona w punktach: 1.20, 1.21, 1.23, 1.24, 1.25, 2.15 i 2.21.

### 3.20. Polarografia zmiennoprądowa<sup>1)</sup>

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie liczby koordynacyjnej kompleksu dwukleszczowego (bidentnego) miedziowo-szczawianowego



Ćwiczenie polega na przygotowaniu kilku roztworów o stałym stężeniu jonu  $\text{Cu}^{2+}$ , a zmiennym stężeniu szczawianu potasowego i wykonaniu dla nich polarogramów zmiennoprądowych, przedstawionych na rys.2.40. Z położenia maksimów otrzymanych pików oblicza się wartości potencjałów półfali względem nasyconej elektrody kalomelowej.

Skład siedmiu próbek o obj.  $50 \text{ cm}^3$ , sporządzanych przez zmieszanie  $0,02\text{M CuSO}_4 \text{ aq}$ ,  $0,2\text{M (COOK)}_2 \text{ aq}$ ,  $0,2\%$  wodnego roztworu żelatyny i czystej wody podaje tabela:

	1	2	3	4	5	6	7
$\text{Cu}^{2+}$	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	45	35	27,5	20	12,5	7,5	5
0,2% żel.	1	1	1	1	1	1	1
$\text{H}_2\text{O}$	1,5	11,5	19	26,5	34	39	41,5

Potencjał półfali jonu kompleksowego jest bardziej ujemny niż potencjał półfali odpowiedniego jonu prostego. Przesunięcie potencjału półfali zależy od stałej nietrwałości kompleksu i stężenia środka kompleksującego. Zależność potencjału półfali od logarytmu stężenia ligandu w roztworze jest liniowa

<sup>1)</sup> Ćwiczenie to opracowano w Zakładzie Chemii Fizycznej na Wydziale Chemicznym PW.

$$\pi_{1/2}^k - \pi_{1/2} = \Delta\pi_{1/2} = \frac{RT}{nF} \ln K - \frac{RT}{nF} \ln [C_k]^p, \quad (3.42)$$

gdzie: K - stała nietrwałości, tzn. odwrotność stałej asocjacji,

p - liczba koordynacyjna.

Jest to równanie prostej typu  $y = ax + b$ . Współczynnik kierunkowy a oblicza się metodą najmniejszych kwadratów uwzględniając fakt, że  $\pi_{1/2}$  nie zależy od stężenia jonu metalu tworzącego kompleks. Ze współczynnika kierunkowego tej prostej wyznacza się wartość p.

Część teoretyczna tego ćwiczenia zawarta jest w punktach: 1.21, 1.26, 2.15.

### 3.21. Wyznaczanie momentu dipolowego wiązania węgiel-chlor

W celu wyznaczenia momentu dipolowego wiązania węgiel-chlor, najpierw wyznacza się względne przenikalności elektryczne (stałe dielektryczne) roztworów trzech izomerycznych dichlorobenzenów w benzenie o stężeniach: 0,01M, 0,02M, 0,03M, 0,04M.

Następnie, z danych doświadczalnych określa się dla tych czterech stężeń polaryzacje molowe poszczególnych dichlorobenzenów, sporządza się wykresy  $P = f(x)$  i przez ekstrapolację do wartości  $x = 0$  wyznacza się polaryzacje molowe dla orto-, meta- i paradichlorobenzenów. Z kolei oblicza się ich refrakcje molowe i momenty dipolowe z zależności

$$\mu = 3 \sqrt{\frac{\epsilon_0 kT}{N}} (P - 1,15 R). \quad (3.43)$$

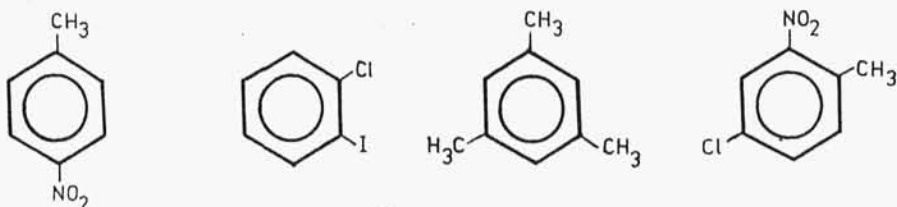
Uznając wyniki dla izomerów orto- i meta-dichlorobenzenów za wypadkowe dwóch wektorów tworzących ze sobą kąty, odpowiednio:  $60^\circ$  i  $120^\circ$  oblicza się wartość momentu wiązania węgiel-chlor.

Poniżej podano wartości momentów dipolowych kilku monopodstawionych pochodnych benzenu: fenyl-X

X	H	CH <sub>3</sub>	Br	I	Cl	NO <sub>2</sub>
$\mu(D)$	0	+0,4	-1,52	-1,3	-1,55	-3,95

(znaki "+" i "-" oznaczają kierunek dipola, skierowanego odpowiednio do lub od pierścienia).

Obliczyć momenty dipolowe następujących związków



Jeżeli moment dipolowy p-metoksytoluenu wynosi 1,65 D, to jaki moment dipolowy będzie miał eter metylowo-fenylowy (anizol)?

Część teoretyczna tego ćwiczenia zawarta jest w punktach: 1.27, 2.16 i 2.21.

### 3.22. Spektrofotometryczne wyznaczanie stechiometrii adduktu $\pi$ benzen-jod

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z widmami absorpcyjnymi UV VIS roztworów jodu w n-heksanie oraz w mieszaninie n-heksanu z benzenem. Widma wykonuje się na spektrofotometrze Spektord UV VIS.

Roztwór jodu w n-heksanie sporządza się przez odpipetowanie do kolby miarowej o poj. 10 cm<sup>3</sup> 0,1 cm<sup>3</sup> 0,1M roztworu jodu i dopełnienie do kreski n-heksanem. Roztworem tym napełnia się kufkę pomiarową i umieszcza w komorze spektrofotometru na drodze strumienia pomiarowego. Drugą kufkę napełnia się n-heksanem, umieszcza się w spektrofotometrze na drodze strumienia porównawczego i wykonuje widmo UV VIS w zakresie 200÷800 nm (50000÷12500 cm<sup>-1</sup>).

Następnie sporządza się w kolbie miarowej o poj. 10 cm<sup>3</sup> roztwór 0,05 cm<sup>3</sup> 0,01M I<sub>2</sub> w n-heksanie + 8 cm<sup>3</sup> benzenu i do-

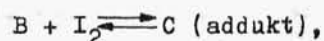
pełnia do kreski n-heksanem. W drugiej kolbie przygotowuje się roztwór porównawczy: 2 cm<sup>3</sup> benzenu + 0,5 cm<sup>3</sup> n-heksanu. Roztworami napełnia się kufy i wykonuje zapis widma w analogicznym zakresie.

W podobny sposób wykonuje się widma dla następujących roztworów:

Roztwór badany				Roztwór porównawczy	
	0,01M I <sub>2</sub> [ml]	benzen [ml]	heksan [ml]	benzen [ml]	heksan [ml]
2	0,10	6	3,9	1,5	1
3	0,15	4	5,85	1	1,5
4	0,20	2	7,8	0,5	2

Z otrzymanych widm UV VIS odczytuje się wartości transmittancji dla maksimów absorpcji w paśmie 300 nm. Służą one do obliczania molowego współczynnika absorpcji  $\epsilon$  oraz stałej równowagi reakcji tworzenia adduktu  $\pi$  (tzw. stałej trwałości adduktu).

W przypadku tworzenia się adduktu 1:1 wg równania reakcji



stałą asocjacji definiuje się równaniem

$$K = \frac{[C]}{([B] - [C])([I_2] - [C])},$$

gdzie:  $[C]$  - stężenie adduktu  $\pi$  w stanie równowagi,  
 $[B]$  - stężenie początkowe benzenu,  
 $([I_2] - [C])$  - stężenie wolnego jodu w stanie równowagi.  
 Ponieważ  $[B] \gg [C]$ ,  $[B] - [C] \approx [B]$ .

Wykorzystując prawo Lamberta-Beera (1.464) mamy

$$[C] = \frac{A}{\epsilon_c b},$$

gdzie:  $A$  - absorbancja,  
 $\epsilon_c$  - molowy współczynnik absorbancji,  
 $b$  - grubość warstwy w cm.



Po podstawieniu tej zależności do równania na stałą równowagi, eliminuje się stężenie adduktu

$$K = \frac{\frac{A}{\epsilon_c b}}{\left([I_2] - \frac{A}{\epsilon_c b}\right) [B]},$$

$$K [I_2][B] - \frac{K A}{\epsilon_c b} [B] = \frac{A}{\epsilon_c b},$$

$$\frac{[I_2] b}{A} = \frac{1}{K \epsilon_c [B]} + \frac{1}{\epsilon_c}.$$

Równanie to ma postać:  $y = m x + n$ .

Jeżeli zatem początkowe założenie, że stechiometria adduktu wynosi 1:1, jest słuszne, to wykres zależności  $[I_2] b/A$  od  $1/[B]$  będzie linią prostą, której nachylenie jest równe  $1/K \epsilon_c$  i która wyznacza na osi rzędnych odcinek równy  $1/\epsilon_c$ .

Po wykonaniu tego wykresu i odczytaniu z niego wartości  $\epsilon_c$  oraz tangensa kąta nachylenia prostej należy obliczyć  $K$  oraz wykazać, że taki wykres w przypadku stechiometrii 1:2 nie będzie linią prostą.

Część teoretyczna tego ćwiczenia jest przedstawiona w punktach: 1.26, 1.31 oraz 2.19.

### 3.23. Identyfikacja pasm absorpcyjnych w widmie IR etanolu i obliczanie energii wiązania wodorowego

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z widmem IR etanolu w tetrachlorometanie. Zapis widma wykonuje się na spektrofotometrze Spekord 71-IR.

Najpierw napełnia się kufkę porównawczą czystym tetrachlorometanem, zaś kufkę pomiarową roztworem sporządzonym z  $5 \text{ cm}^3 \text{ CCl}_4$  +  $0,02 \text{ cm}^3$  etanolu i wykonuje zapis widma IR w zakresie liczb falowych  $4600 \div 650 \text{ cm}^{-1}$ .

Następnie zmienia się papier w rejestratorze i przeprowadza zapis widma w zakresie liczb falowych  $4000 \div 2625 \text{ cm}^{-1}$ .

Zakres ten obejmuje drgania walencyjne swobodnych grup OH, CH<sub>2</sub> i CH<sub>3</sub> oraz grup OH z udziałem wiązania wodorowego.

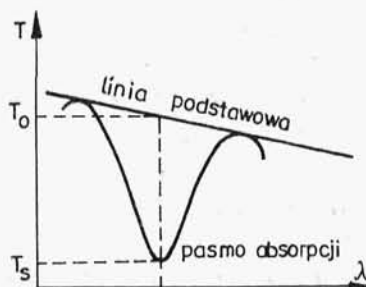
Kolejne widma zapisuje się na tym samym papierze dla roz-  
tworów otrzymanych przez dodanie do 5 cm<sup>3</sup> CCl<sub>4</sub> następujących  
ilości etanolu: 0,04 cm<sup>3</sup>, 0,06 cm<sup>3</sup>, 0,08 cm<sup>3</sup>, 0,12 cm<sup>3</sup>,  
0,16 cm<sup>3</sup> i 0,20 cm<sup>3</sup>.

Na podstawie otrzymanych widm (biorąc pod uwagę tylko  
pasma o maksymalnej intensywności) należy:

a) odczytać położenie pasm ab-  
sorpcyjnych drgań walencyjnych i  
deformacyjnych,

b) określić, jak można odróż-  
nić pasmo wolnej grupy OH od pas-  
ma grupy OH związanej,

c) wyznaczyć metodą linii pod-  
stawowej absorbancję roztworów e-  
tanolu w pasmie swobodnej grupy  
OH.



Rys.3.4

Metoda linii podstawowej polega na poprowadzeniu linii  
stycznej do zarejestrowanej krzywej zmian transmitancji w  
interesującym zakresie liczb falowych. Linia podstawowa jest  
więc oszacowaniem miejsca, gdzie powinna znajdować się linia  
tła, przy nieobecności danego pasma absorpcji. Prostopadła do  
osi odciętych i przechodząca przez maksimum absorpcji wyzna-  
cza punkty T<sub>0</sub> i T<sub>S</sub> (rys.3.4), umożliwiając obliczenie absor-  
bancji, która wynosi

$$A = \log \frac{T_0}{T_S} \quad (3.44)$$

Następnie należy obliczyć energię potrzebną do rozerwania  
mola wiązań wodorowych przy tworzeniu roztworu o stężeniu  
0,1 cm<sup>3</sup> C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/5 cm<sup>3</sup> CCl<sub>4</sub> oraz dla roztworu ∞ rozcieńczone-  
go, jeżeli entalpia mieszania C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH z CCl<sub>4</sub> wynosi

x <sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</sub>	0,016	0,023	0,049	0,07
H [J]	201	272	389	448

Część teoretyczna przedstawiona jest w punktach: 1.26,  
1.31, 2.20.

