

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

А. Г. Ахметшин
Тернопільський національний педагогічний
Університет ім. Володимира Гнатюка

УДК 541.13+543.257

ВИКОРИСТАННЯ АМПЕРОДИНАМІЧНОГО ТИТРУВАННЯ ДЛЯ ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ РЕАКЦІЇ ОСАДЖЕННЯ

Амперометричне титрування раніше широко використовувалося для кількісного визначення різних речовин [1-3]. Останнім часом робіт з використанням даного методу зустрічається значно менше. Це пояснюється підвищенням вимог до чутливості і селективності аналітичних методів контролю виробництва та удосконаленням апаратури оптичних методів аналізу, суміжних з амперометрією інших електрохімічних методів (вольтамперометрії, йоноселективної потенціометрії та інш.). В роботах, що виконуються на кафедрі хімії ТНПУ [4-8], показано, що можливості амперометрії далеко не вичерпані як в аналізі, так і в її використанні для вивчення механізмів реакцій. В роботі [8] різновидність амперметрії – амперодинамічне титрування пропонується для визначення швидкості реакції осадження діетилдитіокарбамату кобальту.

В аналітичній хімії швидкість проходження реакцій має дуже важливе значення. Занадто повільні реакції не можуть бути застосовані ні для кількісного визначення компонентів, ні для їх якісного виявлення [9]. Прикладом може бути неможливість використання еріохром чорного Т як індикатора для комплексонометричного визначення кобальту та нікелю внаслідок дуже повільного заміщення індикатора в складі його комплексів з даними металами трилоном Б [10]. Велике значення має також знання кінетичних характеристик реакцій взаємодії різних компонентів суміші з одним реагентом. Співвідношення цих характеристик, так само як співвідношення констант стійкості комплексних сполук або добуток розчинності погано розчинних речовин, що утворюються під час аналізу такої суміші, впливає на послідовність взаємодії цих компонентів. Важливими кінетичними характеристиками реакцій є константи їх швидкості, порядок реакцій, енергія активації. Методи їх визначення є загальновідомими [11-13]. В більшості випадків ці методи базуються на спектрофотометричному або фотометричному визначенні концентрації компонентів реакції в різні моменти її проходження. Це займає багато часу, а кінетична крива, яку отримують під час такої процедури, являє собою штучно з'єднані експериментальні точки дискретного походження.

В даній роботі кінетика реакції досліджується за допомогою амперодинамічного титрування. Він полягає в комбінуванні дискретного додавання розчину реагенту до розчину, який титрується, і безперервного запису зміни сили струму. В проміжку між черговими додаваннями титранту зміна сили струму, яка пропорційна концентрації електродноактивного реагенту, відбувається виключно внаслідок проходження хімічної реакції. Тому запис зміни сили струму в цьому проміжку часу є кінетичною кривою. Одержання такої кривої займає значно менше часу, ніж при фотометричному визначенні, а об'єктивність положення точок на кривій залежить тільки від чутливості та точності приладу. На рис. 1 представлена в якості прикладу крива амперодинамічного титрування 59 мкг Ni^{2+} 0,1 М розчином діетилдитіокарбамату натрію на фоні 4 М розчину хлориду калію.

Завдання, які необхідно було розв'язати перед тим як обробляти кінетичні криві, полягали у виборі фрагменту кривої амперодинамічного титрування, що відповідає таким умовам проходження реакції, коли її швидкість залежить від концентрації тільки одного компонента, виборі положення осей координат та їх калібруванні.

Положення осі ординат визначали в момент часу, коли самопишучий потенціометр починав реагувати на додавання даної порції титранту. В цей момент струм різко зростає до певної величини, а потім починає поступово зменшуватися внаслідок зменшення концентрації реагента-деполяризатора при його взаємодії з визначуваним катіоном.

Для обробки краще брати фрагмент кривої після першого додавання титранту. Концентрація Ni^{2+} після додавання реагенту $C_{\text{зал.}}$, якщо припустити, що їх взаємодія відбувається кількісно, обчислюється за формулою:

$$C_{\text{зал.}} = (C_{\text{поч.}} \cdot V_{\text{поч.}} - C_{\text{тит.}} \cdot 0,5 \cdot V_{\text{тит.}}) / 25,$$

де $C_{\text{поч.}}$ – концентрація що дорівнює 10^{-3} моль/л; $V_{\text{поч.}}$ – об'єм цього розчину взятий для титрування (1 мл); $C_{\text{тит.}}$ – концентрація титранту (10^{-2} моль/л); $V_{\text{тит.}}$ – об'єм доданого титранту (0.05 мл); 25 – загальний об'єм розчину, що титрується (в мл).

Розрахунок дає величину $3 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Концентрація діетилдитіокарбамату натрію (ДДТК), що додається порціями по 0.05 мл 10^{-2} М розчину, складає $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, якщо він не реагує з компонентами

розчину. При цьому (чутливість потенціометра 20 мВ/см по осі Y) перо потенціометра відхиляється на 15,3 см (L). Але ДДТК при додаванні першої його порції швидко реагує і в момент, коли потенціометр встигає записувати зміну його концентрації, лишається тільки біля 10% від введеної кількості, що встановлюється порівнянням висоти піка фрагмента кривої на рис.2 і величиною L. Це концентрація, яка більше ніж в 10 разів менше за концентрацію йонів Ni^{2+} , тому можна вважати, що в цих умовах остання практично не змінюється при подальшому проходженні реакції до моменту рівноваги. Записана таким чином крива залежності потенціалу від часу є кінетичною кривою реакції взаємодії ДДТК з йонами Ni^{2+} при їх великому надлишку. Це дозволяє визначити порядок реакції за ДДТК та інші кінетичні параметри реакції за цим реагентом. Визначення виконували при різних температурах (0; 10; 20; 30 і 40°C). Для досягнення оптимальної форми кривих запис проводили при чутливості потенціометра по осі Y 5 мВ/см і швидкості пересування каретки 4 с/см по осі X. В цьому випадку масштаб по осі концентрацій (Y) складає $3.27 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·мм) і 0.316 с/мм по осі часу (X).

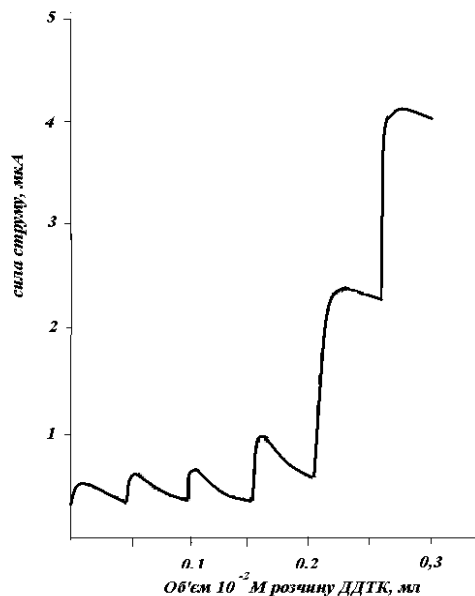


Рис. 1. Крива амперодинамічного титрування 59 мкг Ni^{2+} при 0°C.

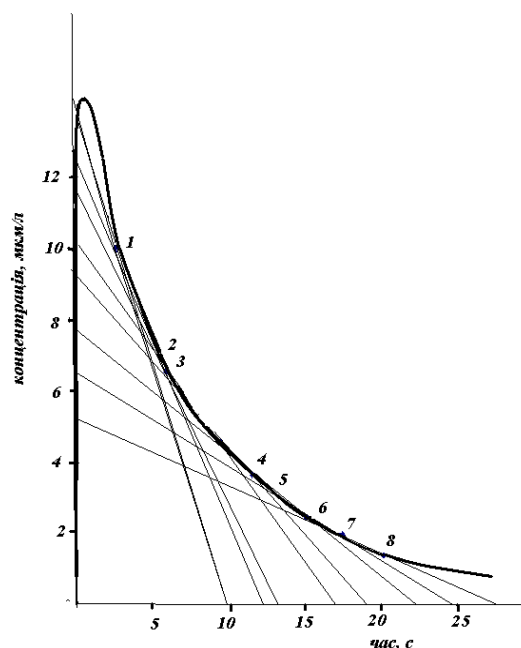


Рис. 2. Фрагмент кривої амперодинамічного титрування 59 мкг Ni^{2+} розчином ДДТК

На рис. 2 представлена кінетична крива, що була записана для реакції при 0°C. До вибраних довільно точок, яким відповідають певні концентрації ДДТК в розчині, проведені дотичні, що перетинаються з віссю ординат та з віссю абсцис. Відношення ординати до абсциси точок перетину дає можливість визначити миттєві швидкості. Швидкість реакції визначається з рівняння:

$$v = -dC/d\tau \quad (1)$$

Одночасно:

$$v = kC_o^n \quad (2),$$

де k – константа швидкості реакції за ДДТК, а n – порядок реакції. $C_o = C - C_p$; де C – концентрація ДДТК в точці, що вибрана на кінетичній кривій, а C_p – його рівноважна концентрація. Логарифмування рівняння (2) дає вираз:

$$lgv = lgk + nlgC_o \quad (3)$$

Якщо побудувати залежність lgv від lgC_o (рис. 3), тоді тангенс кута отриманої прямої буде дорівнювати n . Графічно можна визначити і константу швидкості. З виразу (3) видно, що пряма залежності рис.4 повинна перетинати вісь ординат при $lgC_o = 0$, коли $lgv = lgk$. Але lgk і k можна визначити і розрахунковим шляхом. З рівняння (3) випливає:

$$lgk = lgv - nlgC_o \quad (4)$$

Визначене в дослідженні n дорівнює 2. Тому для кожної вибраної на кінетичній кривій (рис. 2) точки можна визначити lgk . При цьому була виявлена цікава закономірність, що дозволяє визначити рівноважну концентрацію C_p . Порядок виконання експерименту і пасивація графітового електроду при довготривалій його роботі не дозволяє відразу визначити рівноважну концентрацію ДДТК. Це не впливає на визначення швидкості і порядку реакції, але впливає на величину C_o і тому на величину lgk . При неправильно визначеній рівноважній концентрації (C_p), знайдений з виразу (4) lgk не буде сталою величиною, а буде залежати від lgC_o (рис. 4).

Швидкість реакції є тангенсом кута, що утворює дотична при даній C з віссю абсцис, і цей кут не залежить від значення рівноважної концентрації. Не важко помітити, що точки, які відповідають одній швидкості, але різним рівноважним концентраціям лежать на одній прямій (на рис. 4 з'єднані між собою вертикальними відрізками). Тангенс кута, що утворюють ці відрізки з віссю абсцис, дорівнюють порядку реакції. Чітко помітно паралельність всіх цих відрізків. Графічне зображення $\lg k$ від $\lg C_0$, визначених при різних положеннях вісі абсцис, показало, що відхилення значень константи швидкості від сталості тим більше, чим більше різниця між довільно вибраною рівноважною концентрацією та її справжньою величиною, знайденою експериментально. Константу швидкості фактично визначали за виразом:

$$\lg k = \lg v - 2 \lg(C - C_p) \quad (5)$$

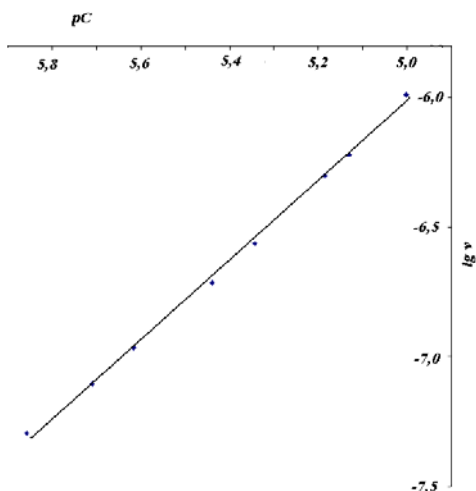


Рис. 3. Графічне визначення порядку реакції ДДТК з йонами Ni^{2+} при $0^\circ C$.

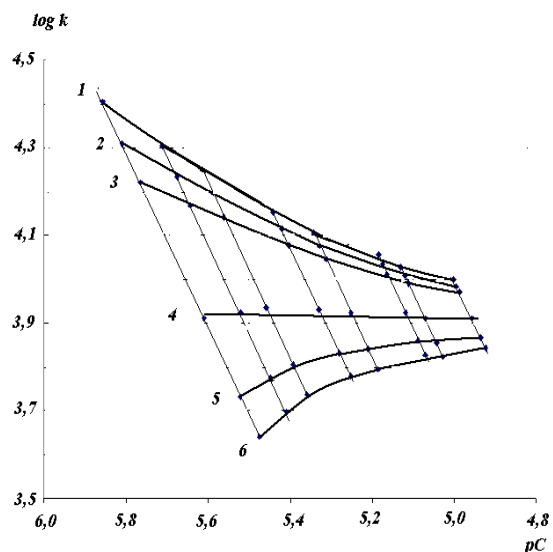


Рис. 4. Логарифмічні залежності константи швидкості реакції від концентрації $(C - C_p)$ при довільно вибраних значеннях C_p : криві 1-3, коли вони більше за справжні, криві 5-6 – менше, пряма 4 – значення $\lg k$ розраховані при справжній рівноважній концентрації ДДТК.

З рис.4 видно, що коли C прагне до великих значень ($C \gg C_p$), тоді $\lg k$ прагне до сталої величини, за якою і можна знайти справжню константу швидкості та, відповідно, з рівняння (5) справжню рівноважну концентрацію. Це має велике значення для визначення величин констант нестійкості і добутоків розчинності. Справа в тому, що при автоматичному безперервному додаванні титранту нові його порції поступають раніше від моменту встановлення рівноваги. Метод, що запропонований в даній роботі, дозволяє точно визначити рівноважну концентрацію при введеній кількості титранта без доведення системи до рівноважного стану.

В таблиці наведені деякі кінетичні характеристики дослідженої реакції запропонованим в роботі методом.

Таблиця

Кінетичні характеристики реакції взаємодії ДДТК з катіонами Ni^{2+}

T, K	Порядок реакції	lgk	Константа швидкості, л/(моль·с)	Температурний Коefіцієнт	Енергія активації Дж/(моль·K)
273	2.00	3.93	$8.59 \cdot 10^3$	2.19 s=0.27	55455
283	1.95	4.33	$2.14 \cdot 10^4$		
293	1.97	4.62	$4.17 \cdot 10^4$		
303	1.96	5.01	$1.02 \cdot 10^5$		
313	2.00	5.29	$1.95 \cdot 10^5$		

Температурний коefіцієнт реакції γ був визначений з використанням правила Вант-Гоффа:

$$k_2/k_1 = \gamma^{(t_2-t_1)/10} \quad (6)$$

З рівняння Арреніуса:

$$k = A \cdot e^{-E_a/(RT)} \quad (7)$$

визначали енергію активації E_a :

$$E_a = \ln(k_2/k_1) \cdot [R \cdot T_1 \cdot T_2 / (T_1 + T_2)] \quad (8)$$

РЕЗЮМЕ

В роботі запропонований простий, швидкий та зручний метод вивчення кінетичних характеристик хімічної реакції та визначення рівноважної концентрації за допомогою амперодинамічного титрування.

РЕЗЮМЕ

В работе предложен простой, быстрый и удобный метод изучения кинетических характеристик химической реакции и определения равновесной концентрации с помощью амперодинамического титрования до достижения системой равновесного состояния.

SUMMARY

Derivative of ammetric titration method is proposed for kinetic investigation of chemical reactions. This method was utilized for determination of equilibrium concentrations without installation of equilibrium state.

ЛІТЕРАТУРА

1. Будников Г. К. Основы современного электрохимического анализа / Г. К. Будников, В. Н. Майстренко, М. Р. Вяселев. – М.: Мир, 2003. – С.508–515.
2. Сонгина О. А. Амперометрическое титрование / О. А. Сонгина, В. А. Захаров. – М.: Химия, 1979. – 304 с.
3. Электроаналитические методы в контроле окружающей среды. / под ред. Кальвода Р. – М.: Химия, 1990. – 253 с.
4. Ахметшин А. Г. Визначення цинку амперометричним способом із хлоридних розчинів і вивчення його діетилдитіокарбамату. / А. Г. Ахметшин, А. Є. Демид, І. М. Драч // Наукові записки ТДПУ ім. Володимира Гнатюка. Серія: Хімія. – 2003. – Вип.7. – С. 25–28.
5. Demyd A.Y. Amperometric analysis of multicationic mixtures with sodium diethyldithiocarbamate / A. Y. Demyd, A. G. Akhmetshin // Telekom Tagenshotel Hamburg. 8th Analytical Russian-German-Ukrainian Symposium (ARGUS). – Abstracts. – 2003. – P. 53–65.
6. Електрометричне визначення купруму(II) і ніколу(II) при їх одночасній присутності в об'єктах аналізу / А. Є. Демид, Д. О. Польовий, А. Г. Ахметшин [та ін.] // Наукові записки ТДПУ ім.Володимира Гнатюка. Серія: Хімія. – 2004. – Вип.8. – С. 41–47.
7. Ахметшин А. Г. Осадження кобальту діетилдитіокарбаматом при амперометричному титруванні у присутності купруму / А. Г. Ахметшин, А. Є. Демид, А. Г. Ахметшина // Наукові записки ТДПУ ім.Володимира Гнатюка. Серія: Хімія. – 2005. – Вип.9. – С. 29–33.
8. Демид А. Є. Амперометричне дослідження розчинності діетилдитіокарбамітату кобальту та кінетичних характеристик реакції його утворення на фоні хлоридів / А. Є. Демид, А. Г. Ахметшин // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 5. – С. 71–75.
9. Ляликов Ю. С. Теоретические основы современного качественного анализа / Ю. С. Ляликов, Ю. А. Клячко – М.: Химия, 1978. – С.172–184.
10. Лайтинен Г. А. Химический анализ / Г. А. Лайтинен. – М.: Химия, 1966. – С. 256–270.
11. Chang R. Chemistry / R. Chang. – New York: McGRAW-HILL, INC, 1991. – P.544–550.
12. Holtzclaw H. General Chemistry / H. Holtzclaw, W. Robinson. – Lexington, Massachusetts: Heath and Company, 1988. – P. 392–408.
13. Стромберг А. Г. Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – М.: Высш. шк., 2001. – С.295–319.

Поступило до редакції 18.05.2010 р.