

А.В. Балмасов, Ю.Я. Лукомский

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Иваново

2008

Федеральное агентство по образованию
Государственное учреждение высшего профессионального образования
Ивановский государственный химико-технологический университет

А.В. Балмасов, Ю.Я. Лукомский

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Учебное пособие

Иваново 2008

УДК 541.13

Балмасов, А.В. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии / А.В. Балмасов, Ю.Я. Лукомский; Иван. гос. хим.–технол. ун-т. – Иваново, 2008. – 84 с. ISBN 5-9616-0274-6.

В практикуме содержатся лабораторные работы по следующим разделам курса теоретической электрохимии:

1. Законы Фарадея. Кулонометрия.
2. Термодинамика растворов электролитов.
3. Неравновесные явления в растворах электролитов. Электрическая проводимость растворов электролитов.
4. Равновесные электродные процессы.
5. Кинетика электродных процессов.

В тексте описания каждой работы содержатся: задание, краткое теоретическое введение, порядок выполнения работы, обработка экспериментальных данных, приложения, содержащие дополнительные сведения справочного и методического характера.

Предназначен для студентов дневного и заочного отделения, обучающихся по специальности 240302 «Технология электрохимических производств» и изучающих дисциплину «Теоретическая электрохимия» и студентов, обучающихся по специальности 121200 «Технология художественной обработки материалов», специализация «металл – покрытия», изучающих дисциплину «Электрохимия»

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты:

Лаборатория электрохимических процессов в конденсированных ионных средах Института химии растворов РАН; доктор химических наук Л.В. Курицын (Ивановский государственный университет)

ISBN 5-9616-0274-6

© Балмасов А.В., Лукомский Ю.Я., 2008

© Ивановский государственный химико-технологический университет, 2008

1. ХИМИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1. Законы Фарадея. Выход по току

При прохождении электрического тока через электрохимические системы на электродах происходят электрохимические превращения, протекающие в определенном направлении и с конечной скоростью. Равновесное состояние $Ox + z\bar{e} \Leftrightarrow Red$, установившееся на электроде в отсутствие внешнего тока, нарушается. В зависимости от направления тока электродная реакция идет как восстановительная (катодная) $Ox + z\bar{e} \rightarrow Red$ или как окислительная (анодная) $Red \rightarrow Ox + z\bar{e}$. Соотношение между количеством протекшего через систему электричества Q и массами прореагировавших веществ m выражается законами Фарадея.

1. Количество вещества, прореагировавшего на электроде под действием электрического тока, пропорционально количеству протекшего электричества:

$$m = k_3 Q = k_3 I t \quad , \quad (1.1)$$

где m – количество прореагировавшего вещества, кг; г; Q – количество электричества, Кл; А·ч; I – сила тока, А; t – время электролиза, с; ч; k_3 – *электрохимический эквивалент* – количество вещества, прореагировавшего при протекании единицы количества электричества. В зависимости от выбранных единиц количества электричества k_3 может выражаться в кг/Кл, г/(А·ч)... .

2. При пропуске через различные электрохимические системы одного и того же количества электричества массы прореагировавших веществ пропорциональны их химическим эквивалентам \mathcal{E} :

$$\frac{m_1}{\mathcal{E}_1} = \frac{m_2}{\mathcal{E}_2} = \frac{m_3}{\mathcal{E}_3} = \dots = const. \quad (1.2)$$

Из второго закона следует, что для электрохимического превращения 1 моль-эквивалента любого вещества требуется одинаковое количество электричества F , называемое *числом Фарадея*. Оно составляет 96485 (≈ 96500) Кл или 26,8 А·ч на 1 моль-экв. Поскольку $\mathcal{E} = M/n$, где M – молекулярная (атомная A) масса реагирующего вещества; z – число электронов, участвующих в акте электрохимического превращения, получаем:

$$k_3 = \frac{\mathcal{E}}{F} = \frac{M}{zF} \quad (\text{или} \quad k_3 = \frac{A}{zF}) \quad . \quad (1.3)$$

Отсюда

$$k_3 = \frac{M}{z \cdot 96500} \quad \text{г/Кл}; \quad \text{или} \quad k_3 = \frac{M}{z \cdot 26,8} \quad \text{г/(А·ч)} \quad (1.4)$$

Уравнение, объединяющее оба закона Фарадея, может быть записано:

$$m = \frac{MQ}{zF} = \frac{MI t}{zF} = \frac{MjSt}{zF} \quad , \quad (1.5)$$

где j – плотность тока (сила тока, отнесенная к единице поверхности электрода), А/м²; А/дм²; А/см²; S – площадь электрода, м²; дм²; см².

Скорость химической реакции v определяется как количество вещества, прореагировавшего в единицу времени. Для электрохимических процессов, используя уравнения (1.1) и (1.5) получаем:

$$v = \pm \frac{dm}{dt} = k_s \frac{dQ}{dt} = k_s j S . \quad (1.6)$$

Законы Фарадея являются общими и точными законами электрохимии. Однако при практическом осуществлении электрохимических процессов наблюдаются отклонения от этих законов: масса m_d действительно полученного или разложившегося вещества не соответствует теоретическому значению, рассчитанному по закону Фарадея m_t . Эти отклонения – кажущиеся и вызваны следующими причинами:

- 1) одновременным протеканием на электроде нескольких электрохимических реакций, на каждую из которых затрачивается определенное количество электричества;
- 2) химическими реакциями между полученным продуктом и веществами, содержащимися в электролите или образующимися при побочных электрохимических реакциях;
- 3) механическими потерями продукта;
- 4) возникновением коротких замыканий между электродами.

Для учета кажущихся отклонений от законов Фарадея используют величину *выхода по току* (ВТ), который рассчитывается:

при постоянном значении Q :
$$ВТ = (m_d/m_t)100\% ; \quad (1.7)$$

постоянном значении m :
$$ВТ = (Q_t/Q_d)100\% . \quad (1.8)$$

В уравнении (1.8) Q_t количество электричества, теоретически необходимое для получения массы m продукта; Q_d – действительно затраченное количество электричества.

Законы Фарадея широко используются в электрохимии при различных теоретических и технологических расчетах.

1.2. Кулонометрия

Законы Фарадея могут быть применены для расчета количества электричества при использовании кулометров, а также при кулонометрическом методе анализа. В последнем случае по количеству электричества, затраченного на электрохимическое превращение какого-либо вещества, рассчитывается его масса. Основным условием применения законов Фарадея для расчетов при кулонометрических измерениях является стопроцентный выход по току на рабочем электроде.

Кулонометры – приборы для определения количества электричества, протекшего через электрическую цепь. Они представляют собой электролизеры, на рабочих электродах которых идут электрохимические реакции с образованием определенных продуктов. По количеству последних,

используя законы Фарадея, можно рассчитать количество прошедшего через цепь электричества. Необходимыми условиями для использования электрохимических систем в качестве кулонометров являются:

1) протекание на рабочем электроде электрохимической реакции с выходом по току, равным 100%;

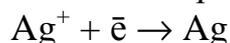
2) достаточно простой и надежный метод определения количества вещества, образовавшегося на рабочем электроде.

По способу определения количеств веществ, образующихся на рабочих электродах, различают *весовые, объемные и титрационные* кулонометры.

Весовой серебряный кулонометр (рис. 1.1, а):



Реакция на рабочем электроде – катоде:



Катодом служит платиновая чашка 1, анод – серебряная пластинка или проволока 2 – помещен в пористый керамический сосуд или мешок из ткани для предотвращения попадания анодного шлама в катодный осадок. Максимально допустимые значения плотности тока: $j_k - 0,02 \text{ A/cm}^2$; $j_a - 0,2 \text{ A/cm}^2$. Точность показаний 0,05%.

Весовой медный кулонометр (рис. 1.1, б):



Реакция на рабочем электроде – катоде:



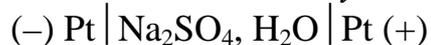
Кулонометр представляет собой электролизер 1 с двумя медными анодами 2 и катодом 3 из меди или латуни. Кроме сульфата меди электролит содержит серную кислоту (для повышения электропроводности раствора), этиловый спирт (для предотвращения окисления катодного осадка меди). Катодная плотность тока не должна превышать $0,02 \text{ A/cm}^2$. Точность показаний 0,1%.

При использовании весовых кулонометров определяют массу выделившегося на катоде металла (серебра или меди). Расчет количества электричества производится по уравнениям:

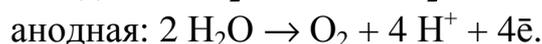
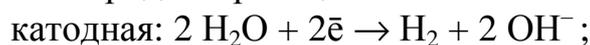
$$Q_F = mz/A; \quad Q_{\text{кл}} = 96500mz/A; \quad Q_{\text{А.ч}} = 26,8mz/A; \quad (1.9)$$

где m – масса осадка металла на катоде, г; A – атомная масса металла, г/моль; z – количество электронов, участвующих в реакции на катоде кулонометра.

Объемный газовый кулонометр (рис. 1.1, в):



Электродные реакции:



Кулонометр представляет собой градуированную бюретку 1, в нижний конец которой впаяны два платиновых электрода 2 и которая соединена с уравнительной склянкой 3. Бюретка и склянка заполнены раствором

электролита. При электролизе в верхней части бюретки накапливается смесь водорода и кислорода, объем которой легко измерить.

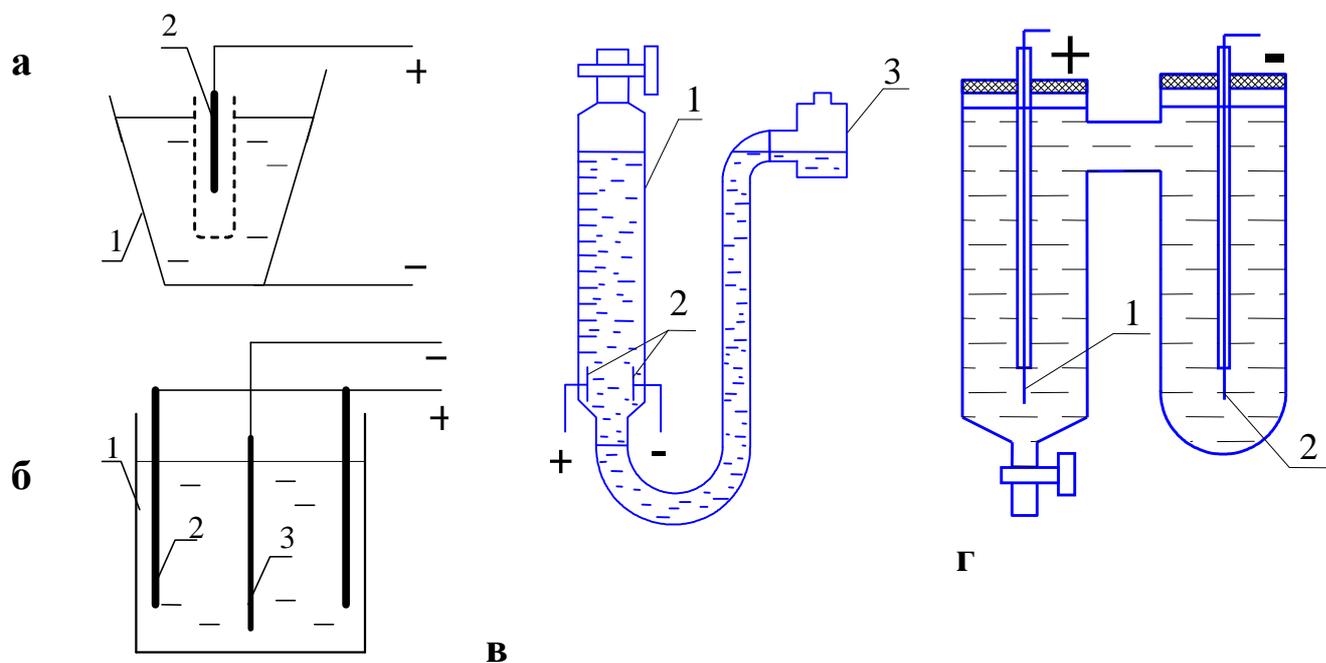


Рис. 1.1. Кулонометры: а – весовой серебряный; б – весовой медный; в – газовый; г – титрационный иодный (описание в тексте)

Расчет количества электричества производится следующим образом. Согласно уравнениям электродных реакций на образование 1 моля водорода требуется 2 фарадея электричества, а на 1 моль кислорода – 4. В соответствии с этим при прохождении через раствор 1 фарадея электричества (96500 Кл или 26,8 А·ч) объем газовой смеси при нормальных условиях составляет 16800 см³ (11200 см³ водорода, 5600 см³ кислорода). Количество электричества определяют по формуле:

$$Q_F = \frac{4(P - P_1)V}{3RT}, \quad (1.10)$$

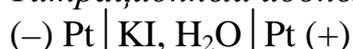
где P – атмосферное давление; P_1 – давление насыщенного пара воды над раствором, которое можно принять равным давлению насыщенного водяного пара при температуре опыта; V – объем газа в бюретке; T – температура опыта, К.

Если давление выражено в мм рт. ст., а объем газовой смеси – в см³, формула имеет вид:

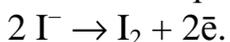
$$Q_F = 2,13 \cdot 10^{-5} \frac{(P - P_1)V}{T}. \quad (1.11)$$

Точность показаний газовых кулонометров из-за возможной утечки газов невелика. Преимуществом их конструкции является возможность осуществлять текущий контроль количества электричества в ходе опыта.

Титрационный иодный кулонометр (рис. 1.1, г):



Реакция на рабочем электроде – аноде:



Кулонометр представляет собой H-образный сосуд, в одной из частей которого, снабженной краном, находится платиновый анод 1, а в другой – платиновый катод 2. По окончании опыта анолит сливают через кран и титруют образовавшийся при электролизе иод раствором тиосульфата натрия. В качестве индикатора при титровании используют раствор крахмала. Максимальная анодная плотность тока $0,015 \text{ А/см}^2$. Точность 0,01%.

Количество электричества рассчитывается по формуле:

$$Q_F = 10^{-3}VC, \quad (1.12)$$

где V – объем раствора тиосульфата натрия, затраченный на титрование I_2 , мл;
 C – нормальная концентрация раствора реагента, моль-экв/л.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 1.1. Кулонометрия. Сравнение показаний кулонометров

Задание: определить погрешность в показаниях кулонометров по сравнению с показаниями кулонометра, принятого за эталон.

Введение

Точность показаний кулонометров определяется соблюдением необходимого режима электролиза (превышение допустимого значения плотности тока на рабочем электроде сопровождается снижением выхода по току образующегося на электроде продукта), а также точностью метода, применяющегося для определения количества продукта реакции (взвешивание, титрование, измерение объема газа). Наиболее точным является весовой серебряный кулонометр.

Экспериментальная часть работы выполняется в соответствии с заданием в одном из вариантов, например, сравнение показаний весового медного и иодного кулонометров; сравнение показаний медного и газового кулонометров и др. В задании указываются: типы кулонометров, значение силы тока в цепи или плотность тока на рабочем электроде, время опыта.

Порядок выполнения работы

1. Подготовка кулонометров к работе.

Весовой серебряный кулонометр.

Платиновую чашку очищают концентрированной азотной кислотой, промывают водопроводной и дистиллированной водой, сушат в сушильном шкафу и взвешивают на аналитических весах. Собирают кулонометр и заливают его 10–20 % раствором нитрата серебра.

Весовой медный кулонометр.

Электроды зачищают наждачной бумагой, травят в азотной кислоте (разбавленной 1:4), промывают водопроводной и дистиллированной водой. Собирают кулонометр и наливают в него раствор, содержащий 150 г/л сульфата меди, 50 г/л серной кислоты, 50 мл/л этилового спирта. Перед началом основного опыта через кулонометр пропускают электрический ток плотностью $0,01 \text{ А/см}^2$ в течение 20 – 25 мин. Покрытый медью катод

промывают дистиллированной водой и спиртом, сушат в сушильном шкафу, взвешивают на аналитических весах и помещают в кулонометр для основного опыта.

Газовый кулонометр.

Заполняют уравнительную склянку 0,5 н. раствором сульфата натрия или 10% раствором гидроксида натрия. При открытом кране бюретки с помощью уравнительной склянки устанавливают уровень жидкости на нулевую отметку, после чего кран закрывают.

Иодный кулонометр.

Н-образный сосуд промывают хромовой смесью, платиновые электроды – концентрированной азотной кислотой, затем водопроводной и дистиллированной водой. В сосуд наливают 10% раствор иодида калия, подкисленный небольшим количеством 2 М НСl, и помещают электроды.

2. Собирают экспериментальную установку согласно схеме, приведенной на рис. 1.2, и проводят электролиз при условиях, заданных преподавателем.

3. По окончании опыта выполняют следующие операции.

Катоды *весовых кулонометров* промывают дистиллированной водой и спиртом, сушат в сушильном шкафу и взвешивают на аналитических весах.

В *газовом кулонометре* определяют объем гремучего газа, совмещая уровни жидкости в бюретке и уравнительной склянке. Отмечают температуру в помещении и барометрическое давление.

Из *иодного кулонометра* через кран сливают анолит в мерную колбу подходящего объема, доводят раствор до метки и, взяв пробу, например 20 мл, титруют иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. В конце титрования добавляют несколько миллилитров водного раствора крахмала. При расчете Q_F по уравнению (1.12) следует учитывать соотношение объема мерной колбы и объема пробы, взятой на титрование.

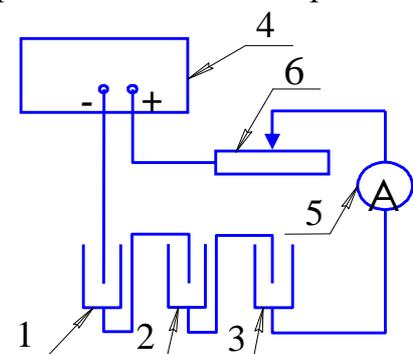


Рис. 1.2. Принципиальная схема установки к работам по кулометрии: 1; 2; 3 – кулонометры (например, медный, газовый и иодный); 4 – источник постоянного тока (выпрямитель В-24); 5 – многопредельный миллиамперметр; 6 – реостат

Таблица опытных и расчетных данных*

Условия опыта		Масса катода кулонометра, г		Привес, г	Объем газа, см ³	Объем Na ₂ S ₂ O ₃ , мл	Количество электричества, Кл			Ошибки			
сила тока, МА	время, мин	до опыта	после опыта				Q ₁	Q ₂	Q ₃	абсолютн.		относит.	
									ΔQ ₂	ΔQ ₃	δ ₂ %	δ ₃ %	

* – в таблице заполняются столбцы, относящиеся только к используемым в работе кулонометрам

Обработка опытных данных

Для каждого кулонометра рассчитывают количества электричества Q_1 , Q_2 , Q_3 (Кл), используя уравнения (1.9 – 1.12). Величины давления насыщенного водяного пара P_1 в уравнении (1.11) в зависимости от температуры приведены в приложении 2. Количество электричества, определенное по газовому или иодному кулонометру, необходимо выразить в кулонах, для чего полученные по формулам (1.11) и (1.12) значения Q_F следует умножить на 96500.

Приняв за эталон показания наиболее точного из исследуемых кулонометров, например Q_1 , рассчитывают абсолютную и относительную ошибки в показаниях других кулонометров:

$$\text{Абсолютная ошибка, Кл: } \Delta Q_2 = Q_1 - Q_2; \Delta Q_3 = Q_1 - Q_3. \quad (1.13)$$

$$\text{Относительная ошибка, \%: } \delta Q_2 = 100 \Delta Q_2 / Q_1; \delta Q_3 = 100 \Delta Q_3 / Q_1. \quad (1.14)$$

Содержание отчета

Отчет должен содержать формулировку задания, краткое изложение теоретических основ изучаемого вопроса и последовательность выполнения работы, опытные и расчетные данные, выводы.

Работа 1.2. Кулонометрия. Проверка показаний амперметра с помощью кулонометра

Задание: с помощью кулонометра определить количество электричества Q_K и среднюю силу тока I_K в электрической цепи и сравнить их значения с аналогичными величинами, полученными на основании показаний миллиамперметра – Q_A и I_A ; найти абсолютную и относительную ошибки при определении этих величин с помощью миллиамперметра.

Введение

Величину силы тока и количества протекшего через цепь электричества легко можно определить на основании показаний амперметра и времени t процесса: $Q_A = I_A t$. Однако из-за возможных колебаний силы тока в цепи для точного определения количества электричества и средней силы тока целесообразно использовать кулонометры. С помощью кулонометра определяют количество электричества Q_K , а среднюю силу тока рассчитывают по формуле: $I_K = Q_K / t$. Экспериментальная часть выполняется в соответствии с заданием, выданным преподавателем, в котором указывается тип используемого кулонометра, сила тока и продолжительность опыта.

Порядок выполнения работы

1. Подготовку кулонометров к работе производить так же, как указано в описании методики выполнения работы 1.1. Катод весового кулонометра после очистки и сушки взвешивают на аналитических весах.

2. Собирают экспериментальную установку согласно схеме, приведенной на рис. 1.2, в которой имеется один, рекомендованный заданием, кулонометр. После проверки схемы преподавателем включают ток и проводят электролиз, точно отмечая продолжительность опыта.

3. После окончания опыта выполняют операции, описанные в п. 3 работы 1.1.

Таблица опытных и расчетных данных*

Условия опыта		Масса катода кулонометра, г		Привес, г	Объем газа, см ³	Объем Na ₂ S ₂ O ₃ , мл	Количество электричества, Кл, по данным:		Ошибки			
сила тока, мА	время, мин	до опыта	после опыта				миллиамперметра Q _A	кулонометра Q _K	абсолютн.		относит.	
				ΔQ Кл	ΔI мА	δQ %			δI %			

* – в таблице заполняются столбцы, относящиеся только к используемым в работе кулонометрам

Обработка опытных данных

На основании показаний миллиамперметра рассчитывают величину количества электричества Q_A, Кл:

$$Q_A = 10^{-3} I_A t, \quad (1.15)$$

где I_A – сила тока, мА; t – продолжительность опыта, с.

По данным, полученным с помощью кулонометра, рассчитывают значение Q_K (Кл), используя формулы (1.9), (1.11) или (1.12). Величины давления насыщенного водяного пара P₁ [см. уравнение (1.11)] в зависимости от температуры приведены в приложении 1.2. Количество электричества, определенное по газовому или иодному кулонометру, необходимо выразить в кулонах, для чего полученное по формулам (1.11) или (1.12) значение Q_F следует умножить на 96500.

По величине Q_K рассчитывают среднее значение силы тока в цепи – I_K, мА, используя уравнение (1.15):

$$I_K = 10^{-3} Q_K / t.$$

Пользуясь формулами (1.13) и (1.14) рассчитывают величины ошибок, полученные при определении количества электричества и силы тока с помощью миллиамперметра. Абсолютные ошибки ΔQ, Кл и ΔI, мА:

$$DQ = Q_K - Q_A; \quad DI = I_K - I_A.$$

Относительные ошибки d, %:

$$dQ = 100DQ/Q_K; \quad dI = DI/I_K.$$

Содержание отчета

Отчет должен содержать формулировку задания, краткое изложение теоретических основ изучаемого вопроса, последовательность выполнения работы, опытные и расчетные данные, выводы.

Работа 1.3. Определение выхода по току при электролизе

Задание: определить выход по току при электролитическом осаждении цинка из водного раствора его соли и оценить величины действительной скорости процессов выделения цинка и водорода, одновременно протекающих на катоде. Согласно заданию могут быть изучены процессы электроосаждения других металлов.

Введение

В теоретической части показано, что мерой скорости электрохимической реакции является сила (плотность) тока, а также приведены причины кажущихся отклонений от законов Фарадея и введено понятие о выходе по току.

Экспериментальное определение величины выхода по току позволяет оценить:

1) технологическое совершенство процесса производства продукта электрохимическим методом, что весьма полезно для практики;

2) действительную скорость реакции образования продукта электрохимическим путем. В этом случае исследуют процессы, продукты которых не участвуют в побочных химических реакциях и не теряются механически. Примером таких процессов является электролитическое осаждение металлов из водных растворов их солей.

При электроосаждении цинка одновременно с основным процессом: $Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$ на катоде идет выделение водорода: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$. Величина протекающего через электрод тока I характеризует суммарную скорость реакций выделения цинка и водорода. Чтобы в таких условиях определить скорость образования этих веществ, экспериментально определяют выход по току одного вещества. В данном случае удобно определить выход по току металла.

Как показано выше, выход по току – это отношение действительно полученной при электрохимическом процессе массы продукта m_D к той массе продукта, которая теоретически, в соответствии с первым законом Фарадея, должна быть получена при прохождении через электрохимическую систему количества электричества Q . Величина выхода по току (ВТ) выражается или в процентах, или в долях единицы. В рассматриваемом случае последнее более удобно. При электроосаждении цинка:

$$BT_{Zn} = \frac{m_D}{m_T} = \frac{kQ_{Zn}}{kQ} = \frac{kI_{Zn}t}{kIt} = \frac{I_{Zn}}{I} = \frac{j_{Zn}}{j}, \quad (1.16)$$

где Q , I , j – количество электричества, прошедшего через электролизер, сила и плотность тока соответственно; Q_{Zn} – количество электричества, расходуемого на электроосаждение цинка; I_{Zn} – сила тока и j_{Zn} – плотность тока, характеризующие скорость осаждения цинка; k – электрохимический эквивалент цинка; t – продолжительность электролиза.

Из уравнения (1.16) следует:

$$j_{Zn} = j BT_{Zn}. \quad (1.17)$$

Скорость выделения водорода (в данном случае единственный побочный электрохимический процесс):

$$j_{H_2} = j(1 - BT_{Zn}). \quad (1.18)$$

В технологии гальванотехники для оценки производительности процесса электроосаждения металлов используют показатель «скорость осаждения металла» – d , мкм/ч, которая соответствует толщине металлического осадка,

образующегося на катоде в течение часа при данных условиях электролиза и выходе по току. Из формулы (1.17) следует:

$$d = 10^4 k j \text{ВТ} / r, \quad (1.19)$$

где k – электрохимический эквивалент осаждаемого металла, г/(А·ч); j – плотность тока на электроде, А/см²; ВТ – выход по току металла, в долях единицы; r – плотность металла, г/см³.

Экспериментальная часть лабораторной работы состоит в определении выхода по току при катодном осаждении цинка из одного из указанных ниже растворов в соответствии с заданием преподавателя. Рекомендуется вести электролиз в течение 30 – 40 мин, а для определения количества электричества использовать весовой медный кулонометр.

Таблица
Состав рабочих растворов и режим электролиза

Компоненты	Концентрация компонентов, г/л		
	1	2	3
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	200 – 250	–	350 – 400
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	50 – 100	–	–
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	20 – 30	–	–
ZnO	–	12 – 15	–
NH ₄ Cl	–	250 – 270	–
H ₃ BO ₃	–	20 – 30	–
H ₂ SO ₄	–	–	50 – 60
Декстрин	8 – 10	–	–
Столярный клей	–	1 – 2	–
рН	3,6 – 4,4	6,5 – 6,7	–
Температура, °С	18 – 25	18 – 25	18 – 25
Плотность тока, А/см ²	0,01 – 0,02	0,005 – 0,01	0,03 – 0,04

Порядок выполнения работы

1. Подготовка электролизера. В качестве электролизера для осаждения цинка используют стеклянный или пластмассовый сосуд прямоугольной формы емкостью 100 – 150 мл. Катодом служит стальная, медная или латунная пластинка, приблизительные размеры которой показаны на рис. 1.3 (пунктиром показана граница погруженной части катода).

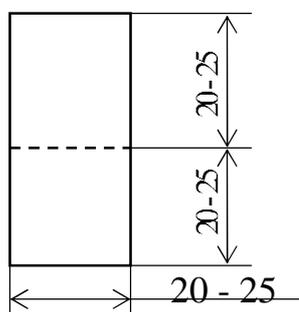


Рис. 1.3. Форма и размеры катода, используемого в электролизере при исследовании выхода по току при электролитическом осаждении металлов. Рабочая поверхность – площадь погруженной части катода: $S_p = 2S = 2ab$ (катод работает двусторонне)

Перед опытом определяют рабочую поверхность катода S_p , см². Затем катод очищают наждачной бумагой, травят 3 – 5 мин в 5 – 10 % серной

кислоте, промывают водопроводной и дистиллированной водой, сушат в сушильном шкафу и взвешивают на аналитических весах.

Два анода – цинковые пластинки, имеющие общий провод для подвода тока, очищают наждачной бумагой и промывают водой. Аноды размещают в электролизере по обе стороны от катода.

2. Рассчитывают значение силы тока, при котором необходимо вести электролиз в соответствии с заданным значением рабочей плотности тока и поверхности катода: $I = jS_p$.

3. Подготовку медного кулонометра производят так, как описано на с. 7, п. 1. В кулонометр необходимо поместить катод таких размеров, чтобы плотность тока $j_{кл}$ не превышала $0,02 \text{ А/см}^2$.

4. Собирают экспериментальную установку согласно схеме, приведенной на рис. 1.4. Рабочий раствор наливают в электролизер так, чтобы обеспечить необходимую рабочую поверхность.

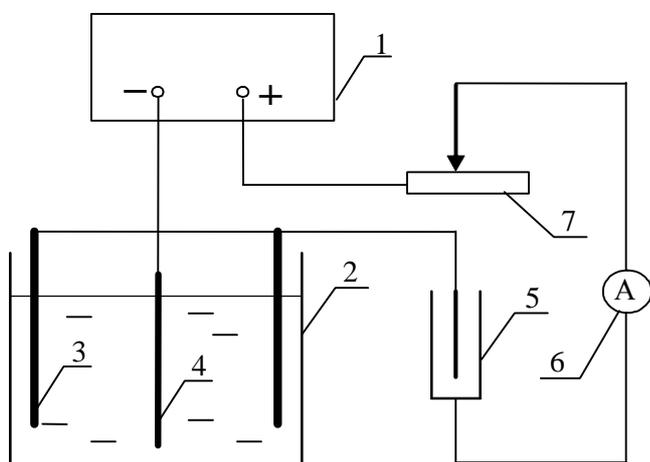


Рис. 1.4. Принципиальная схема установки для определения выхода по току:

- 1 – источник постоянного тока, выпрямитель В-24;
- 2 – электролизер; 3 – аноды;
- 4 – катод; 5 – медный кулонометр;
- 6 – миллиамперметр;
- 7 – реостат

5. После проверки схемы преподавателем проводят электролиз в течение заданного времени. Сила тока контролируется по миллиамперметру и регулируется реостатом. Необходимо точно определить продолжительность опыта.

6. По окончании опыта катоды электролизера и кулонометра промывают водой, спиртом, сушат в сушильном шкафу, взвешивают на аналитических весах.

Условия опыта, экспериментальные и расчетные данные представляют в следующем виде.

Условия опыта, экспериментальные данные

Плотность тока на катоде электролизера, А/см^2 _____ (по заданию)

Продолжительность электролиза, ч _____

Сила тока в цепи, А _____

Масса катода электролизера, г: до опыта _____; после опыта _____

Масса цинка на катоде $m_{\text{д}}$, г _____

Масса катода кулонометра, г: до опыта _____; после опыта _____

Масса меди на катоде m_{Cu} , г _____

Расчетные данные

Масса цинка, которая должна быть получена теоретически $m_{\text{т}}$, г _____

Выход цинка по току, доли единицы _____
Количество электричества, прошедшего через цепь Q , А·ч _____
Действительная сила тока в цепи, А _____
Действительная средняя плотность тока в цепи j , А/см² _____
Скорость осаждения цинка j_{Zn} , А/см² _____
Скорость выделения водорода j_{H_2} , А/см² _____
Скорость осаждения цинка d , мкм/ч _____

Обработка опытных данных

Определяют массу m_T для цинка. Поскольку через электролизер и кулонометр проходит одно и то же количество электричества, из второго закона Фарадея [см. формулу (1.2)] следует:

$$m_T = \frac{m_{Cu} \mathcal{E}_{Zn}}{\mathcal{E}_{Cu}},$$

где \mathcal{E} – эквивалентная масса металла: для меди $\mathcal{E}_{Cu} = 31,77$; цинка $\mathcal{E}_{Zn} = 32,9$ г/моль-экв.

Рассчитывают выход по току цинка по формуле (1.16).

Определяют количество электричества, прошедшего через цепь за время опыта по привесу катода в медном кулонометре, используя уравнение (1.9) В этом случае удобно выразить значение Q в А·ч.

На основании полученной величины Q рассчитывают действительное значение средней силы тока I , А с учетом продолжительности опыта t , ч: $I = Q/t$.

Определяют действительную плотность тока j , А/см² на катоде электролизера при электроосаждении цинка, используя для расчета величину рабочей поверхности катода S_P , см²: $j = I/S_P$.

Используя уравнения (1.17, 1.18) рассчитывают значения плотности тока, характеризующие скорости выделения цинка и водорода, а по формуле (1.19) определяют скорость осаждения цинка d , мкм/ч при данных условиях электролиза.

Содержание отчета

Отчет должен содержать формулировку задания, краткое изложение теоретических основ изучаемого вопроса и последовательность выполнения работы, опытные и расчетные данные, выводы.

Необходимые приборы и материалы

К работам 1.1 и 1.2: кулонометры в сборе – медный, газовый, иодный; выпрямитель В-24; миллиамперметр многопредельный; реостат на 200 Ом; растворы: иодид калия 10 %; раствор для медного кулонометра (сульфат меди – 150 г/л; серная кислота – 50г/л; этиловый спирт – 50 мл/л); сульфат натрия 0,5 М; гидроксид натрия 10 %; титрованный раствор тиосульфата натрия 0,1 н.; водный раствор крахмала.

К работе 1.3: выпрямитель В-24; миллиамперметр многопредельный; реостат на 200 Ом; медный кулонометр в сборе; электролизер – стеклянный или пластмассовый сосуд прямоугольной формы размерами примерно

70×50×50 с крышкой для крепления катода; электроды – парные аноды из цинка (размеры примерно 40×40 каждый); катод в соответствии с рис. 1.3; растворы для медного кулонометра и для осаждения цинка (см. табл. на с. 12).

2. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ЧИСЛА ПЕРЕНОСА ИОНОВ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Электрическая проводимость растворов электролитов. Удельная и молярная электрическая проводимость

В растворе электролита сольватированные ионы находятся в беспорядочном тепловом движении. При наложении на раствор электрического поля возникает упорядоченное движение ионов к электродам противоположного знака, называемое *миграцией* или *переносом*. В электрическом поле ионы мигрируют под действием силы, сообщаящей им ускорение, однако одновременно с увеличением скорости движения ионов возрастает сопротивление среды. Поэтому через определенный промежуток времени скорость ионов становится постоянной.

Скорость движения v ионов i -го вида в электрическом поле зависит от заряда иона, градиента потенциала и сопротивления среды по отношению к движущемуся иону:

$$v_i = (\bar{e}z_i / k_i)(U / l), \quad (2.1)$$

где \bar{e} – элементарный электрический заряд; z_i – количество элементарных зарядов, которое несет один ион; U – разность потенциалов между электродами; l – расстояние между ними; k_i зависит от природы иона, растворителя и температуры.

Сравнение скоростей движения ионов различного вида производится при градиенте поля, равном 1 В/м. В этих условиях скорость движения ионов называется абсолютной скоростью или *электрической подвижностью*; она имеет размерность м²/(В·с):

$$u_i = \bar{e}z_i / k_i. \quad (2.2)$$

Движение ионов в электрическом поле обуславливает способность раствора проводить электрический ток. Мерой такой способности является *электрическая проводимость* L – величина, обратная электрическому сопротивлению R . Так как

$$R = r l / S, \quad (2.3)$$

$$\text{то } L = S / r l = \varkappa S / l, \quad (2.4)$$

где L – электрическая проводимость, См (Сименс; См = Ом⁻¹); r – удельное сопротивление, Ом·м; $\varkappa = 1/r$ – удельная электропроводность, См/м; S – поперечное сечение раствора, м²; l – расстояние между электродами, м.

Удельная электрическая проводимость раствора электролита – это электрическая проводимость объема раствора, заключенного между двумя параллельными электродами, имеющими площадь 1 м² каждый и расположенными на расстоянии 1 м друг от друга. Величина удельной

электропроводности определяется количеством ионов, переносящих электричество, и скоростью их миграции:

$$\kappa = F \sum z_i C_i u_i, \quad (2.5)$$

где для ионов i -го сорта: z_i – заряд иона; C_i – концентрация; u_i – электрическая подвижность; F – число Фарадея.

Для бинарного электролита при концентрации C (моль/л), $z_k = z_a = z$ и степени диссоциации α :

$$\kappa = 10^3 \alpha z F C (u_k + u_a). \quad (2.6)$$

Зависимость удельной электропроводности растворов некоторых электролитов от концентрации приведена на рис. 2.1. Для разбавленных растворов электролитов рост электропроводности с концентрацией обусловлен увеличением количества ионов, переносящих электричество. В концентрированных растворах электропроводность падает с ростом концентрации, что связано с увеличением вязкости растворов, усилением межйонного взаимодействия и снижением скорости движения ионов. У слабых электролитов с ростом концентрации также значительно снижается степень диссоциации и количество ионов, переносящих электричество.

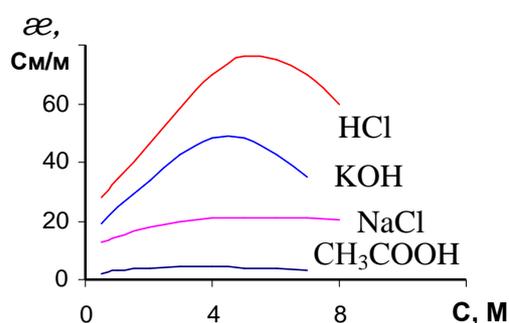


Рис. 2.1. Зависимость удельной электропроводности растворов некоторых электролитов от концентрации

При повышении температуры раствора электролита от T_1 до T_2 возрастают скорости движения ионов и удельная электрическая проводимость, что выражается формулой:

$$\kappa_2 = \kappa_1 [1 + b(T_2 - T_1)] \quad (2.7)$$

где b – температурный коэффициент электропроводности, $1/K$ (приблизительно можно принять для солей 0,020 – 0,025; для сильных кислот 0,012 – 0,016; для сильных оснований 0,016 – 0,020).

Молярная электрическая проводимость раствора – мера электрической проводимости всех ионов, образующихся при диссоциации 1 моля электролита при данной концентрации. Она представляет собой электропроводность объема V электролита, находящегося между двумя параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга и имеющими такую площадь, чтобы в этом объеме содержался 1 моль растворенного вещества. Между величинами молярной и удельной электропроводностей имеется соотношение:

$$\lambda = \kappa V = \kappa / C, \quad (2.8)$$

где λ – молярная электрическая проводимость, $См \cdot м^2 / моль$; κ – удельная электрическая проводимость, $См / м$; V – разведение раствора, $м^3 / моль$; C –

концентрация, моль/м³. Если концентрация выражена в молях на литр раствора, уравнение (2.8) записывается в следующем виде:

$$\lambda = 10^{-3} \kappa / C = 10^{-3} \kappa V. \quad (2.9)$$

Из уравнений (2.6) и (2.9) следует:

$$\lambda = \alpha z F (u_k + u_a). \quad (2.10)$$

В литературе по электрохимии встречается термин эквивалентная электропроводность λ_3 – мера электрической проводимости всех ионов, образующихся при диссоциации 1 моль-экв электролита при данной концентрации. Молярная и эквивалентная электропроводности связаны соотношением:

$$\lambda = z \lambda_3, \quad (2.11)$$

где z – сумма зарядов катионов или равная ей сумма зарядов анионов, образующихся при диссоциации 1 молекулы электролита.

Общий характер зависимости молярной электропроводности от концентрации для сильных и слабых электролитов представлен на рис. 2.2.

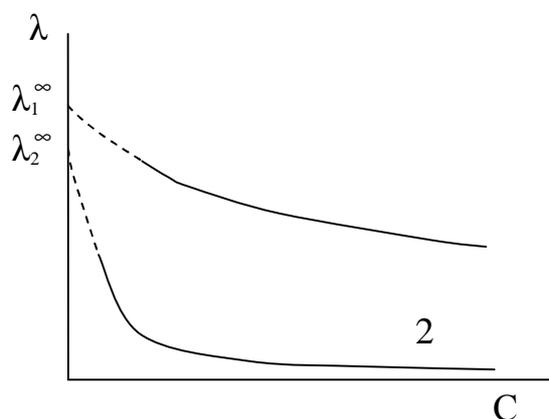


Рис. 2.2. Зависимость молярной электропроводности растворов сильного (1) и слабого (2) электролита от концентрации

С увеличением разведения значение λ возрастает и стремится к некоторому предельному значению – λ^∞ . Эта величина отвечает электропроводности гипотетического бесконечно разбавленного раствора, который характеризуется полной диссоциацией электролита и отсутствием электростатического взаимодействия между ионами. В соответствии с уравнением (2.10) электрическая проводимость такого раствора выражается уравнением:

$$\lambda^\infty = z F (u_k^\infty + u_a^\infty) = z (F u_k^\infty + F u_a^\infty), \quad (2.12)$$

где u_k^∞ и u_a^∞ – предельные электрические подвижности катиона и аниона, м²/(В·с).

Произведение $F u_i^\infty = \lambda_i^\infty$ называют предельной молярной электрической проводимостью иона. Уравнение (2.12) можно записать в виде:

$$\lambda^\infty = z (\lambda_k^\infty + \lambda_a^\infty), \quad (2.13)$$

где λ_k^∞ , λ_a^∞ – предельные молярные электропроводности катиона и аниона при бесконечном разведении, См·м²/моль.

Таким образом, величина молярной электрической проводимости бесконечно разбавленного раствора электролита представляет собой сумму независимых слагаемых, каждое из которых отвечает определенному виду ионов. Этот вывод, установленный Кольраушем, называется *законом независимого движения ионов*. Предельная молярная электропроводность является специфической величиной для данного вида ионов и зависит только от природы растворителя и температуры. В приложении 3 приведены величины λ_i^∞ , необходимые для расчетов при выполнении изложенных ниже практических работ.

Из таблиц видно, что значения λ^∞ ионов гидроксония и гидроксида на порядок выше, чем величины λ^∞ других катионов и анионов. Это позволяет предположить, что ионам H_3O^+ и OH^- наряду с миграцией свойственен и другой механизм переноса заряда в электрическом поле, связанный с переходом протона от иона гидроксония к молекуле воды (или от молекулы воды – к иону OH^-). Этот механизм называется *эстафетным*.

Из уравнений (2.10) и (2.12) следует:

$$\frac{\lambda}{\lambda^\infty} = \alpha \frac{u_k + u_a}{u_k^\infty + u_a^\infty} = \alpha f_\lambda, \quad (2.14)$$

где $f_\lambda = (u_k + u_a) / (u_k^\infty + u_a^\infty)$ называется *коэффициентом электрической проводимости*.

Величины электрической подвижности ионов в разбавленных растворах слабых электролитов и в бесконечно разбавленных близки между собой ($f_\lambda = 1$); в этом случае:

$$\lambda / \lambda^\infty = \alpha. \quad (2.15)$$

Для слабых электролитов, диссоциирующих по схеме $\text{KA} \leftrightarrow \text{K}^{z^+} + \text{A}^{z^-}$, константа диссоциации выражается уравнением Оствальда:

$$K_0 = \frac{[\text{K}^{z^+}][\text{A}^{z^-}]}{[\text{KA}]} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \frac{\lambda^2 C}{\lambda^\infty (\lambda^\infty - \lambda)}. \quad (2.16)$$

Рост молярной электрической проводимости с увеличением разведения для слабых электролитов (рис. 2.1, кривая 2) может быть объяснен на основе представлений классической теории электролитической диссоциации: с уменьшением концентрации раствора степень диссоциации электролита возрастает и в пределе стремится к 1.

Для сильных электролитов, диссоциирующих полностью, падение молярной электрической проводимости с ростом концентрации (рис. 2.1, кривая 1), согласно теории Дебая и Онзагера, связано с уменьшением скорости движения ионов. Увеличение концентрации электролита сопровождается усилением эффектов торможения ионов за счет электростатического взаимодействия между ионами и ионными атмосферами. В связи с этим молярная электропроводность раствора сильного электролита при данной концентрации всегда меньше λ^∞ , и отношение значений электропроводности равно:

$$\lambda / \lambda^\infty = f_I. \quad (2.17)$$

Измерение электрической проводимости электролитов – *кондуктометрия* – широко применяется в лабораторной практике для определения некоторых физико-химических характеристик растворов электролитов (степень и константа диссоциации, растворимость труднорастворимых соединений и др.), а также для целей химического анализа.

В технологии электрохимических производств величина удельной электропроводности раствора, подвергающегося электролизу, имеет важное практическое значение. Падение напряжения на преодоление омического сопротивления электролита U_0 , а следовательно, и расход энергии на электролиз, существенно зависят от величины κ :

$$U_0 = IR = \frac{I l}{\kappa S}, \quad (2.18)$$

где I – сила тока; R – сопротивление электролита; l – расстояние между катодом и анодом; S – среднее значение между величинами катодной и анодной поверхности.

Удельная электропроводность раствора электролита определяется его концентрацией, температурой, а также наличием в его составе дополнительных веществ, обладающих хорошей электрической проводимостью. Исследование электропроводности смеси электролитов позволяет выбрать оптимальный состав раствора для целей технологии. Для смеси 1-1-валентных сильных электролитов, между которыми нет химического взаимодействия, удельная электропроводность может быть рассчитана по уравнению:

$$\kappa = \left(1,1 - 0,33\sqrt{\sum 10^{-3} C_i}\right) \sum (\lambda_i^\infty C_i), \quad (2.19)$$

где κ – удельная электропроводность смеси, См/м; C_i – концентрация i -го электролита, моль/м³; $\sum C_i$ – сумма концентраций всех электролитов, входящих в состав раствора, моль/м³; λ_i^∞ – предельная молярная электропроводность i -го электролита, См·м²/моль. Формула (2.19) полезна, например, для оценки электропроводности электролита в ванне электролиза раствора поваренной соли, содержащей NaCl и NaOH.

В технологии осаждения ряда металлов (Cu, Ni, Zn, Cd, Sn и др.) основными компонентами промышленных электролитов являются их соли, растворы которых характеризуются умеренной электропроводностью. В этих случаях необходимо вводить в состав растворов вещества, повышающие электропроводность, но не оказывающие влияния на электродные процессы (кислоты, соли щелочных металлов).

2.2. Кондуктометрическое титрование

При кондуктометрическом титровании положение точки эквивалентности определяется по изменению электропроводности раствора в процессе титрования. Это изменение может происходить при образовании или исчезновении в ходе реакции малодиссоциирующих или труднорастворимых соединений. Точку эквивалентности находят из графика зависимости электропроводности титруемого раствора от количества добавляемого

титрующего реагента; этой точке соответствует излом кривой титрования (рис. 2.3).

При этом точность определения точки эквивалентности обусловлена наличием резкого излома кривой: тангенсы углов θ_1 и θ_2 наклона ветвей титрования должны значительно отличаться друг от друга.

Допустим, что вещество АВ титруется веществом CD и при этом образуется малодиссоциирующее или малорастворимое соединение AD. Реакция титрования:

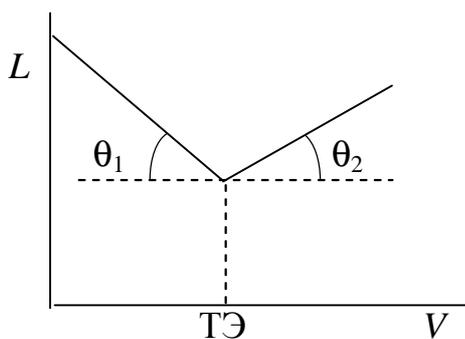


Рис. 2.3. Кривая кондуктометрического титрования:

L – электропроводность раствора;
 V – объем титрующего реагента

Значения тангенсов углов наклона ветвей кривой титрования рассчитываются по следующим уравнениям:

$$\operatorname{tg}\theta_1 = C \frac{\lambda_C^\infty - \lambda_A^\infty}{V}; \quad \operatorname{tg}\theta_2 = C \frac{\lambda_C^\infty + \lambda_D^\infty}{V}, \quad (2.20)$$

где λ_A^∞ , λ_C^∞ , λ_D^∞ – предельные молярные электропроводности ионов A^+ , C^+ и D^- , $\text{См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}\cdot\text{экв}$; C – концентрация титрующего раствора, моль-экв/л; V – объем титруемого раствора, мл.

Для определения концентрации веществ с помощью кондуктометрического титрования используются реакции нейтрализации, осаждения, комплексообразования. При титровании сильной кислоты сильным основанием, например по реакции: $H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- \rightarrow H_2O + Na^+ + Cl^-$, электропроводность раствора до точки эквивалентности падает (рис. 2.4, а), т.к. ионы H^+ с высокой молярной электрической проводимостью ($\lambda_{H^+}^\infty = 349,8 \cdot 10^{-4} \text{ См}\cdot\text{м}^2/\text{моль}$) связываются ионами OH^- в малодиссоциирующие молекулы воды и заменяются ионами Na^+ с намного меньшей электропроводностью ($\lambda_{Na^+}^\infty = 50,1 \cdot 10^{-4} \text{ См}\cdot\text{м}^2/\text{моль}$). После точки эквивалентности в растворе появляются избыточные ионы OH^- ($\lambda_{OH^-}^\infty = 198,3 \cdot 10^{-4} \text{ См}\cdot\text{м}^2/\text{моль}$), и электропроводность начинает расти. Кривая титрования сильного основания сильной кислотой имеет аналогичный вид, но с обратным соотношением наклона ветвей.

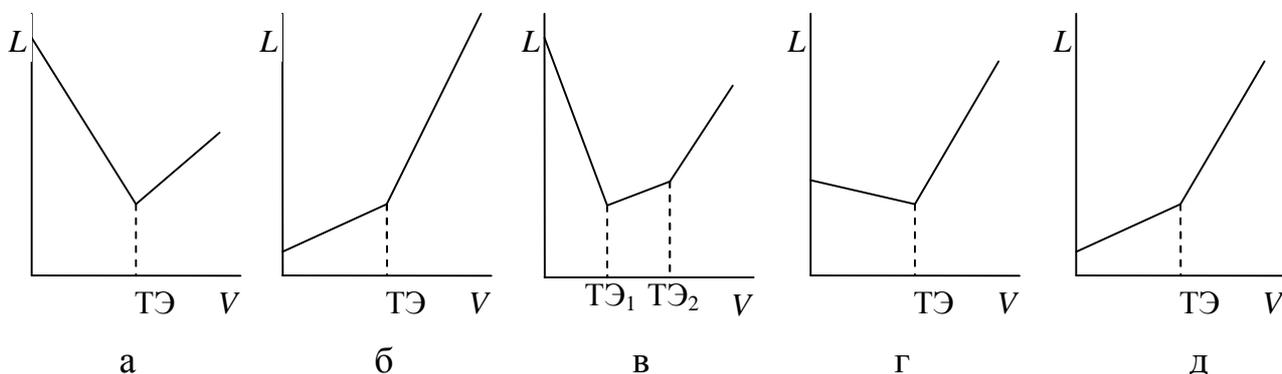
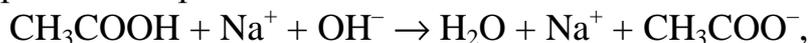


Рис. 2.4. Кривые кондуктометрического титрования:

а, б, в – титрование сильным основанием сильной кислоты, слабой кислоты, смеси сильной и слабой кислот соответственно; г, д – титрование нитрата серебра раствором гидроксида натрия и раствором гидроксида калия соответственно

При титровании слабой кислоты, раствор которой обладает малой электрической проводимостью, сильным основанием, например:



электропроводность раствора по мере добавления титранта возрастает, т.к. слабодиссоциирующая кислота заменяется ее сильнодиссоциирующей солью. В избытке NaOH электропроводность раствора возрастает более сильно за счет увеличения содержания ионов OH^- с высокой электропроводностью (рис. 2.4, б).

При титровании смеси сильной и слабой кислот сильным основанием (рис. 2.4, в) сначала в реакцию вступает сильная кислота (TЭ_1), а после ее нейтрализации – слабая (TЭ_2).

При титровании с использованием реакций осаждения изменение электропроводности титруемого раствора связано с образованием малорастворимых соединений и заменой одних ионов в растворе другими с большим или меньшим значением молярной электропроводности, содержащимися в растворе титранта. Например, при титровании раствора нитрата серебра гидроксидом натрия: $\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^- + \text{Na}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{AgOH} + \text{Na}^+ + \text{NO}_3^-$, электропроводность раствора до точки эквивалентности падает за счет образования осадка AgOH и замены ионов Ag^+ ($\lambda_{\text{Ag}^+}^\infty = 61,9 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$) менее подвижными ионами Na^+ . В избытке титранта электропроводность возрастает с увеличением концентрации NaOH (рис. 2.4, г). Однако, если нитрат серебра титровать гидроксидом калия, то кривая титрования будет иметь вид, представленный на рис. 2.4, д, поскольку ионы Ag^+ заменяются в ходе реакции осаждения гидроксида серебра более подвижными ионами K^+ ($\lambda_{\text{K}^+}^\infty = 73,5 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$).

Кондуктометрическое титрование является удобным методом анализа окрашенных и мутных растворов, а также растворов, содержащих вещества, реагирующие с индикаторами, используемыми при химическом объемном

анализе. Метод может быть применен в установках автоматического титрования. Однако необходимо учитывать, что этот метод не является универсальным. С его помощью можно получить результаты с точностью 1-2 % только для тех реакций, в которых участвуют ионы, характеризующиеся значениями предельной электропроводности, которые обеспечивают согласно уравнению (2.20) существенную разницу между значениями $\text{tg}\theta_1$ и $\text{tg}\theta_2$.

2.3. Числа переноса ионов

При наложении на раствор электролита электрического поля каждый вид ионов переносит определенное количество электричества, которое зависит от заряда ионов, их концентрации и скорости движения ионов в электрическом поле. Для оценки доли участия каждого вида ионов в переносе электричества Гитторфом введено понятие о числах переноса. Число переноса t_i ионов i -го вида представляет собой отношение количества электричества Q_i , перенесенного данным видом ионов, к общему количеству электричества Q , прошедшего через электролит:

$$t_i = Q_i / Q. \quad (2.21)$$

В соответствии с этим сумма чисел переноса всех видов ионов в растворе $\sum t_i = 1$.

Для бинарного электролита КА, диссоциирующего на ионы K^{z^+} и A^{z^-} , количества электричества, переносимые катионами и анионами:

$$Q_k = \bar{e} z_k C_k u_k; \quad Q_a = \bar{e} z_a C_a u_a. \quad (2.22)$$

Поскольку раствор в целом электронейтрален и $z_k C_k = z_a C_a$, то с учетом уравнения (2.21) для величин чисел переноса получаем:

$$t_k = \frac{u_k}{u_k + u_a} = \frac{\lambda_k^\infty}{\lambda_k^\infty + \lambda_a^\infty} = \frac{\lambda_k^\infty}{\lambda^\infty}; \quad t_a = \frac{u_a}{u_k + u_a} = \frac{\lambda_a^\infty}{\lambda_k^\infty + \lambda_a^\infty} = \frac{\lambda_a^\infty}{\lambda^\infty}. \quad (2.23)$$

Из (2.23) видно, что число переноса данного вида ионов зависит от электрической подвижности всех видов ионов, содержащихся в электролите, т.е. оно различно в растворах разных электролитов.

При протекании электрического тока через электрохимическую систему происходит изменение содержания электролита в растворе около электродов. Это связано с движением ионов в электрическом поле и их участием в электрохимических реакциях. Около каждого электрода можно выделить некоторый объем раствора (анодное и катодное пространство, анолит и католит) и определить изменение содержания электролита в нем путем составления электродного баланса. При этом для каждого конкретного электролита следует учитывать участие переносящих электричество ионов в электродных реакциях. Здесь можно выделить два случая:

- 1) ионы, переносящие электричество, участвуют в электродных реакциях, что приводит к разложению электролита;
- 2) из ионов, переносящих электричество, только один принимает участие и в анодной, и в катодной реакциях, что не сопровождается разложением электролита.

Эти случаи можно проиллюстрировать следующими примерами.

1. Допустим, что электричество в количестве Q_F фарадеев проходит через раствор HCl. Ионы H^+ и Cl^- , образующиеся при диссоциации молекул HCl, переносят электричество и участвуют в электродных реакциях:

на катоде: $2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2$; инертном аноде: $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\bar{e}$.

Общая реакция в электролизере: $2HCl \rightarrow H_2 + Cl_2$.

Изменение содержания HCl в катодном пространстве:

а) Количество катионов H^+ , моль-экв:

прореагировало на катоде	Q_F ;
пришло из анодного пространства	$t_k Q_F$;
убыло	$Q_F - t_k Q_F = Q_F(1 - t_k) = t_a Q_F$.

б) Количество ионов Cl^- , моль-экв:

ушло к аноду	$t_a Q_F$.
--------------	-------------

Уменьшение содержания HCl в катодном пространстве, моль-экв:

$$\Delta_K = t_a Q_F. \quad (2.24)$$

Аналогичный баланс составляется для анодного пространства и определяет уменьшение содержания HCl, моль-экв:

$$\Delta_A = t_k Q_F. \quad (2.25)$$

Уменьшение содержания HCl во всем объеме электролита после прохождения Q_F электричества:

$$\Delta_{HCl} = \Delta_K + \Delta_A = t_a Q_F + t_k Q_F = Q_F. \quad (2.26)$$

2. При электролизе водного раствора KOH с инертными электродами перенос электричества осуществляется ионами K^+ и OH^- . Анодная реакция: $2OH^- \rightarrow 1/2 O_2 + 2\bar{e} + H_2O$. На катоде идет выделение водорода из молекул воды:

$2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2 + 2OH^-$. В результате этой реакции у катода увеличивается содержание переносящих ток ионов OH^- .

Изменение содержания KOH в катодном пространстве после прохождения Q_F фарадеев электричества:

а) Количество анионов OH^- , моль-экв:

образовалось при электродном процессе	Q_F ;
ушло к аноду	$t_a Q_F$;
прибыло	$Q_F - t_a Q_F = Q_F(1 - t_a) = t_k Q_F$.

б) Количество катионов K^+ , моль-экв:

пришло из анодного пространства	$t_k Q_F$.
---------------------------------	-------------

Увеличение содержания KOH в катодном пространстве, моль-экв:

$$\Delta_K = t_k Q_F. \quad (2.27)$$

Баланс для анодного пространства:

а) Количество анионов OH^- , моль-экв:

прореагировало на аноде	Q_F ;
пришло из катодного пространства	$t_a Q_F$;
убыло	$Q_F - t_a Q_F = Q_F(1 - t_a) = t_k Q_F$.

б) Количество катионов K^+ , моль-экв:

ушло к катоду

$$t_k Q_F.$$

Уменьшение содержания КОН в анодном пространстве, моль-экв:

$$\Delta_A = t_k Q_F. \quad (2.28)$$

Сравнение выражений (2.27) и (2.28) показывает, что после пропускания тока содержание КОН не изменилось, однако среда у катода стала более щелочной, а у анода – более кислой. Разложения КОН не происходит, разлагается вода, что легко подтвердить, сочетая катодную и анодную реакции.

3. При пропускании Q_F фарадеев электричества через раствор $AgNO_3$ с серебряными электродами в переносе тока принимают участие ионы Ag^+ и NO_3^- . На катоде и аноде идут реакции, обратные друг другу:



Изменение содержания $AgNO_3$ в катодном пространстве определяется аналогично примеру 1 – уменьшение количества $AgNO_3$ в соответствии с (2.27) составляет $\Delta_K = t_a Q_F$.

Изменение содержания $AgNO_3$ в анодном пространстве:

а) Количество катионов Ag^+ , моль-экв:

образовалось при электродном процессе

$$Q_F;$$

ушло к катоду

$$t_k Q_F;$$

прибыло

$$Q_F - t_k Q_F = Q_F(1 - t_k) = t_a Q_F.$$

б) Количество анионов NO_3^- , моль-экв:

пришло из катодного пространства

$$t_a Q_F.$$

Увеличение содержания $AgNO_3$ в анодном пространстве, моль-экв:

$$\Delta_A = t_a Q_F \quad (2.29)$$

Сравнение уравнений (2.28) и (2.29) показывает, что количество $AgNO_3$ в системе не меняется, однако за счет электродных реакций и переноса ионов изменяется содержание $AgNO_3$ около электродов.

Уравнения (2.24 – 2.29) позволяют рассчитать изменение содержания электролита в приэлектродных пространствах в ходе электролиза, а также определить числа переноса ионов при проведении эксперимента в специальных ячейках, используя данные по изменению концентрации электролита в катодном или анодном пространствах (метод Гитторфа).

При экспериментальном определении чисел переноса ионов методом движущейся границы для расчета используется формула:

$$t_k = l S F C / I t, \quad (2.30)$$

где l – расстояние, пройденное границей, см; S – площадь поперечного сечения трубки, cm^2 ; C – концентрация электролита, моль-экв/ cm^3 ; t – время опыта, с; F – число Фарадея, 96500 Кл.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика измерения электрического сопротивления растворов электролитов

Для измерения электрического сопротивления растворов электролитов используются различные установки и приборы (мосты переменного тока, кондуктометры), действующие по принципу схемы моста Уитстона (рис.2.5).

Из теории моста следует, что при его балансе ($I = 0$) определяемое сопротивление R_1 равно:

$$R_1 = \frac{R_2 R_3}{R_4}. \quad (2.31)$$

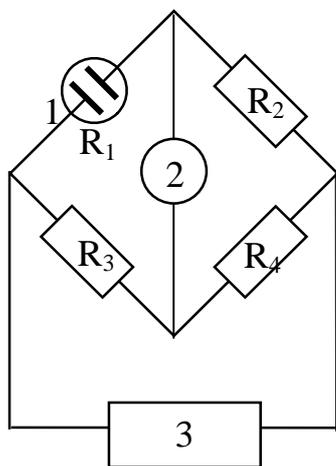


Рис. 2.5. Принципиальная схема моста Уитстона для измерения сопротивления растворов электролитов:

1 – ячейка с раствором; 2 – нульиндикатор; 3 – генератор переменного тока; $R_2 - R_4$ – известные сопротивления

Раствор электролита находится в специальной ячейке с фиксированными платиновыми платинированными электродами. Платинирование – покрытие электродов платиновой «чернью» – производится для увеличения рабочей поверхности электродов с целью снижения поляризационных эффектов при прохождении тока через раствор. Для этой же цели измерение сопротивления растворов электролитов ведется с использованием переменного тока высокой частоты (1000 Гц). В ряде случаев используют приборы, работающие на токе частотой 50 Гц. Порядок измерений сопротивления на той или иной установке или отдельном приборе изложен в соответствующих инструкциях, которыми следует пользоваться при работе.

Для расчета величины удельной электропроводности применяется следующее из уравнения (2.4) соотношение:

$$R = l/\kappa S = k/\kappa, \quad (2.32)$$

где l – расстояние между электродами в ячейке для определения сопротивления электролита, м; S – площадь электродов, м^2 (среднее значение); $k = l/S$ – постоянная ячейки, м^{-1} .

Поскольку прямое измерение величин l и S затруднено, постоянную ячейки определяют экспериментально. Для этого измеряют сопротивление R' ячейки, заполненной раствором электролита с известным значением удельной электропроводности (например, 0,02 М КСl), и из уравнения (2.32) рассчитывают величину k . Значения κ раствора КСl при различной температуре приведены в приложении 4.

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

Общие замечания к выполнению работ 2.1 – 2.4

1. Ячейку для измерения электрического сопротивления электролита перед началом работы и при смене рабочего раствора тщательно моют водопроводной и дистиллированной водой и 2 – 3 раза – рабочим раствором. При необходимости платинируют электроды согласно инструкции, приведенной в приложении 13.

2. Ячейку с раствором помещают в термостат, предварительно отрегулированный на заданную преподавателем температуру, и выдерживают в нем 10 – 15 мин до начала измерений. При смене рабочего раствора и температуры опыта выдержку сосуда в термостате каждый раз повторяют.

3. Определяют постоянную ячейки при температуре 20 или 25°C. Для этого ячейку заполняют 0,02 М раствором KCl и измеряют величину электрического сопротивления R' . Рассчитывают из уравнения (2.32) значение постоянной k .

Работа 2.1. Определение степени и константы электролитической диссоциации или коэффициента электропроводности электролита

Задание: установить зависимость удельной и молярной электропроводности раствора электролита от концентрации; определить степень и константу диссоциации для слабого электролита или коэффициент электропроводности – для сильного.

Порядок выполнения работы

1. Согласно «Общим замечаниям к выполнению работ» подготавливают ячейку для измерения сопротивления, термостат. Ячейку заполняют раствором KCl, измеряют ее сопротивление R' и определяют постоянную ячейки k . Температура опыта задается преподавателем.

2. В соответствии с заданием в отдельных мерных колбах готовят 5 растворов электролита различной концентрации, например, 0,1; 0,05; 0,025; 0,01 и 0,005 М. Растворы следует готовить путем разбавления исходного, например,

0,1 М раствора, используя для этого соответствующие пипетки и колбы.

3. Учитывая «Общие замечания к выполнению работ», измеряют значения электрического сопротивления каждого раствора при заданной преподавателем температуре.

Таблица опытных и расчетных данных

Номер измерения	C моль/л	R Ом	ϱ См/м	λ См·м ² /моль	α или f_1	K_d

Обработка опытных данных

Для расчета значений ϱ используют уравнение (2.32); величину λ рассчитывают по уравнениям (2.8) или (2.9); α и f_1 – по уравнениям (2.15) и (2.17) соответственно; константу диссоциации – по уравнению (2.16).

Предельную молярную электрическую проводимость для слабых электролитов рассчитывают по уравнению (2.13) по значениям предельной молярной электрической проводимости ионов (см. приложение 3). Для сильных электролитов строят график зависимости λ от \sqrt{C} и, экстраполируя полученную кривую на ось ординат, находят величину λ^∞ .

Строят график зависимости α или f_1 от концентрации электролита и делают выводы.

При проведении работы в качестве исходных могут быть использованы растворы следующих слабых электролитов – кислоты: муравьиная HCOOH; уксусная CH₃COOH; бензойная C₆H₅COOH; основания: гидроксид аммония NH₄OH; метиламин CH₃NH₂·H₂O; этиламин C₂H₅NH₂·H₂O; моноэтаноламин NH₂C₂H₄OH.

Работа 2.2. Определение температурного коэффициента удельной электропроводности раствора электролита

Задание: установить зависимость удельной электропроводности раствора сильного электролита от температуры и определить температурный коэффициент электропроводности.

Порядок выполнения работы

1. Согласно «Общим замечаниям к выполнению работ», подготавливают ячейку для измерения сопротивления, термостат. Ячейку заполняют раствором KCl, измеряют ее сопротивление R' и определяют постоянную ячейки k . Температура опыта задается преподавателем.

2. В ячейку наливают исследуемый раствор, помещают его в термостат и измеряют электрическое сопротивление раствора при 4 – 5 значениях температуры в интервале от 20 до 60°C. Электролит, его концентрация и рабочие значения температуры задаются преподавателем. Измерения сопротивления следует проводить, начиная с более низкой температуры, выдерживая при каждом ее значении ячейку с раствором в термостате 10 – 15 мин.

Таблица опытных и расчетных данных

Номер измерения	Температура °C	R Ом	ε См/м	b 1/К

Обработка опытных данных

Для расчета значений ε используют уравнение (2.22); для расчета b – уравнение (2.7), из которого следует:

$$b = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_1(T_2 - T_1)}. \quad (2.33)$$

Находят величину температурного коэффициента удельной электропроводности раствора в исследуемых промежутках температуры и среднее значение b в интервале температуры опыта. Строят графики зависимости ε от температуры и делают выводы.

Работа 2.3. Исследование электрической проводимости смесей электролитов

Задание: установить зависимость удельной электропроводности раствора сильного электролита от концентрации и оценить влияние посторонних электролитов на удельную электропроводность смеси.

Варианты заданий.

а) Исследование зависимости удельной электропроводности раствора сульфата никеля от концентрации и изучение влияния сульфата натрия (магния) на удельную электропроводность смеси.

б) Исследование зависимости удельной электропроводности раствора сульфата меди от концентрации и изучение влияния серной кислоты на удельную электропроводность смеси.

в) Исследование зависимости удельной электропроводности раствора хлорида натрия от концентрации и изучение влияния гидроксида натрия на удельную электропроводность смеси; сравнение экспериментальных данных с расчетными, полученными по формуле (2.19).

Порядок выполнения работы

1. Согласно «Общим замечаниям к выполнению работ», подготавливают ячейку для измерения сопротивления, термостат. Ячейку заполняют раствором KCl, измеряют ее сопротивление R' и определяют постоянную ячейки k . Температура опыта задается преподавателем.

В качестве примера рассмотрим дальнейший порядок выполнения работы по варианту «а».

2. По указанию преподавателя в трех мерных колбах на 100 мл готовят рабочие растворы различной концентрации из исходного, содержащего 400 г/л сульфата никеля. Для разбавления отбирают, например, 75; 50 и 25 мл исходного раствора и водой доводят объем раствора в каждой колбе до метки.

3. Учитывая «Общие замечания к выполнению работ», измеряют значения электрического сопротивления каждого раствора при заданной преподавателем температуре.

4. В вымытые мерные колбы вновь вводят те же количества исходного раствора, в каждую колбу добавляют одинаковое количество (например, 10 – 15 г по указанию преподавателя) сульфата натрия или сульфата магния, растворяют добавленную соль и доводят объем в каждой колбе до метки.

5. Измеряют электрическое сопротивление каждого раствора при той же температуре, при которой проводились измерения по п. 3.

Таблица опытных и расчетных данных

Номер измерения	Раствор NiSO ₄			Номер измерения	Раствор NiSO ₄ + Na ₂ SO ₄		
	C г/л	R Ом	ρ См/м		C г/л	R Ом	ρ См/м

Обработка опытных данных

Для расчета значений α используют уравнение (2.32). Строят график зависимости α от концентрации сульфата никеля сначала для растворов NiSO_4 , а затем – $\text{NiSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ и делают выводы.

Работа 2.4. Определение удельной электрической проводимости воды

Задание: определить удельную электропроводность воды и оценить влияние кипячения на удельную электропроводность.

Электропроводность воды обусловлена двумя причинами: диссоциацией молекул воды на ионы и наличием в воде примесей солей и кислот, в частности H_2CO_3 , образующейся при растворении CO_2 воздуха. Поэтому при проведении многих физико-химических экспериментов требуется использование очищенной воды. При определении электропроводности очень разбавленных водных растворов электролитов следует учитывать электропроводность воды, которая должна быть установлена с помощью отдельного опыта. Измерение α воды может также служить методом контроля степени ее чистоты.

Порядок выполнения работы

1. Согласно «Общим замечаниям к выполнению работ», готовят ячейку для измерения сопротивления, термостат. Ячейку заполняют раствором KCl , измеряют ее сопротивление R' и определяют постоянную ячейки k . Температура опыта задается преподавателем.

2. В хорошо вымытую коническую колбу отбирают 500 – 600 мл дистиллированной воды, которую используют для дальнейших опытов.

3. В тщательно вымытую ячейку наливают воду, помещают ее в термостат при температуре 20 – 25°C, выдерживают ячейку в термостате 10 – 15 мин и измеряют электрическое сопротивление воды R .

4. Заменяв воду в ячейке, повторяют измерение R . Если полученные данные отличаются друг от друга не более, чем на 10 %, вычисление α производят по усредненным данным.

5. Колбу с водой кипятят на электрической плитке в течение 10 мин, затем колбу затыкают пробкой и быстро охлаждают струей водопроводной воды. Охлажденной водой заполняют ячейку для измерения сопротивления, помещают ее в термостат, где выдерживают 10 – 15 мин и измеряют R .

6. Повторяют измерение R , заменив воду в ячейке водой из колбы.

7. Колбу с остатком воды кипятят еще раз в течение 10 мин, охлаждают и вновь дважды производят измерения R (см. пп. 5 и 4).

Таблица опытных и расчетных данных

Номер опыта	Время кипячения воды, мин	Сопротивление, Ом		R_{cp} Ом	α См/м
		R_1	R_2		
1	–				
2	10				
3	20				

Обработка опытных данных

Величину удельной электропроводности κ рассчитывают по уравнению (2.32), используя среднее значение сопротивления $R_{\text{ср}}$. Сопоставляют величины $\kappa_{\text{оп}}$ и $\kappa_{\text{расч}}$. Для расчета последней используют значения λ_i^∞ для ионов H_3O^+ и OH^- (приложение 3) и значение ионного произведения воды при соответствующей температуре (приложение 5).

В выводах необходимо объяснить причины изменения удельной электропроводности воды после кипячения, а также причины различия в значениях $\kappa_{\text{оп}}$ и $\kappa_{\text{расч}}$.

Работа 2.5. Кондуктометрическое титрование

Задание: ознакомиться с методом кондуктометрического титрования, определить количество анализируемого вещества в пробе, пояснить ход экспериментально полученной кривой титрования.

Варианты заданий.

Раствором 0,1 н. NaOH титруются растворы: а) HCl; б) CH₃COOH; в) HCl + CH₃COOH; г) NiSO₄; д) H₂SO₄ + CuSO₄ (электролит для катодного осаждения меди); е) раствором 0,1 н. AgNO₃ титруется раствор NH₄SCN. Рекомендуется выполнение одного или двух анализов по вариантам а – д по указанию преподавателя.

Порядок выполнения работы

1. В данном случае нет необходимости определения удельной электропроводности раствора, важно изменение электропроводности раствора в процессе титрования. Поэтому при титровании используют электроды в виде платиновых проволок, впаянных в стеклянный шарик (рис. 2.6) – электроды с «бусинкой». Анализируемый раствор выдается преподавателем в мерной колбе на 100 мл. Дистиллированной водой объем раствора в колбе доводят до метки, отбирают пробу 10 – 25 мл (по указанию преподавателя), переносят в стакан и дистиллированной водой разбавляют приблизительно в 10 раз так, чтобы электроды были полностью погружены в раствор.

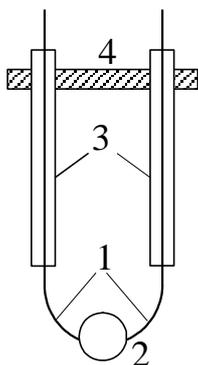


Рис. 2.6. Электроды для кондуктометрического титрования:

1 – платиновые проволоки; 2 – стеклянный шарик;
3 – стеклянные трубки; 4 – крышка

2. Собирают ячейку для титрования, поместив стакан с титруемым раствором на магнитную мешалку.

3. В бюретку наливают раствор титранта (по указанию преподавателя), включают прибор для измерения электрического сопротивления раствора и магнитную мешалку.

4. Измеряют сопротивление раствора до начала титрования.

5. Производят измерение значений сопротивления по мере добавления к пробе титранта по 1 мл (до 20 – 25 мл).

6. Раствор в стакане заменяют новой порцией титруемого раствора из мерной колбы и повторяют опыт в соответствии с пп. 3 – 5. Таким образом получают две серии опытных данных.

Таблица опытных и расчетных данных (для каждой серии)

Номер измерения	Объем титранта, мл	Сопротивление R , Ом	Электропроводность $L = 1/R$, См

Обработка опытных данных

Находят значение электропроводности раствора L при каждом измерении сопротивления R в процессе титрования по формуле : $L = 1/R$. Строят график титрования в координатах объем добавленного титранта V – электрическая проводимость L раствора – две кривые для двух серий опытов. Находят объемы растворов, отвечающие точкам эквивалентности и их среднее значение $V_{ср}$. Если на графике переход одной ветви кривой в другую происходит плавно, то точку эквивалентности определяют по пересечению продолжений прямолинейных участков ветвей кривой.

Содержание анализируемого вещества в титруемой пробе определяют по формуле:

$$n_{эк} = 10^{-3} CV_{ср}, \quad (2.34)$$

где $n_{эк}$ – количество г-экв вещества в пробе; C – концентрация раствора титранта, г-экв/л.

С учетом разбавления раствора в мерной колбе и объема пробы, взятой на титрование, рассчитывают количество вещества в растворе, выданном преподавателем для анализа.

В выводах необходимо объяснить ход кривых титрования с учетом протекающих реакций.

Необходимые приборы и материалы

Прибор для измерения электрического сопротивления раствора; ячейка для измерения сопротивления; термостат; мерные колбы на 100 мл; пипетки на 10 и 25 мл, магнитная мешалка; платиновые электроды для кондуктометрического титрования (рис. 2.6); стеклянный стакан емкостью 250 – 300 мл; бюретка на 25 мл.

Общие замечания к выполнению работ 2.6 – 2.9
Методика определения чисел переноса по методу Гитторфа

При экспериментальном определении чисел переноса по методу Гитторфа электролиз проводится в сосуде с разделением катодного и анодного пространств (рис. 2.7). Это дает возможность найти изменение содержания электролита около электрода (Δ_A или Δ_K) за время электролиза, анализируя раствор до и после опыта. Следует иметь в виду, что Δ_A (или Δ_K) должно относиться к определенному количеству раствора, находящегося в анодном (или катодном) пространстве в данном опыте. Это количество определяется следующим образом. По окончании опыта раствор из колена сосуда, в котором находится рабочий электрод, спускают в чистый предварительно высушенный цилиндр и измеряют объем V раствора с точностью 0,5 мл. Методом химического анализа определяют количество вещества (электролита), содержащегося в этом объеме раствора после электролиза. Данные анализа исходного раствора позволяют рассчитать количество вещества (электролита) в таком же объеме до опыта. Расчет позволяет найти изменение содержания электролита (Δ_A или Δ_K) в объеме раствора за время опыта. Изменение содержания электролита за время электролиза должно быть выражено в виде количеств моль-эквивалентов.

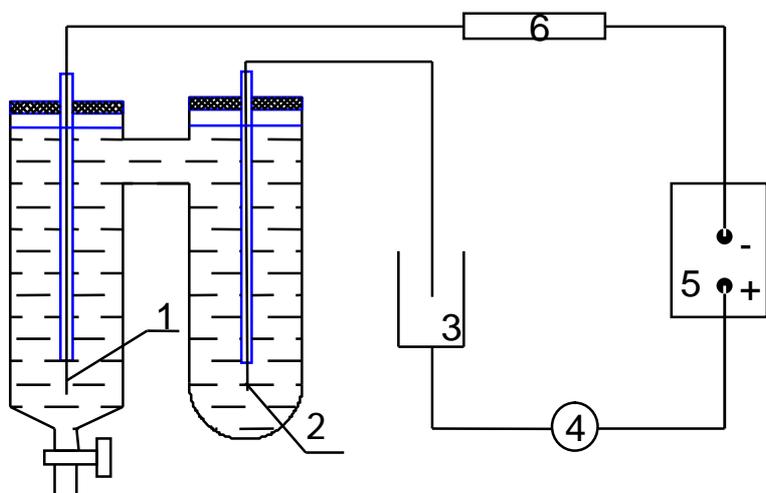


Рис. 2.7.
 Принципиальная схема установки для измерения чисел переноса ионов:
 1 – рабочий электрод;
 2 – вспомогательный электрод;
 3 – кулонометр;
 4 – миллиамперметр;
 5 – источник постоянного тока В-24;
 6 – балластное сопротивление

Для определения количества электричества, прошедшего через раствор при электролизе, используют кулонометры. Количество электричества должно быть выражено в Фарадеях – Q_F ($1 F \approx 96500$ Кл).

При использовании медного кулонометра

$$Q_F = m/\mathcal{E}, \tag{2.35}$$

где m – масса меди, выделившейся на катоде кулонометра, г; $\mathcal{E} = 31,77$ г – химический эквивалент меди при ее электроосаждении из раствора сульфата меди.

Работа 2.6. Определение чисел переноса в растворе серной кислоты

Задание: определить числа переноса ионов H^+ и SO_4^{2-} в водном растворе серной кислоты.

При электролизе водного раствора серной кислоты с инертными электродами перенос электричества осуществляется ионами H^+ и SO_4^{2-} . Катодная реакция: $2 \text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$. На инертном аноде в водном растворе серной кислоты возможны процессы окисления ионов SO_4^{2-} и молекул воды, причем последний протекает при более низком анодном потенциале. Поэтому на аноде протекает реакция: $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4\bar{e}$, в результате которой около анода увеличивается содержание ионов H^+ . Составление материальных балансов для католита и анолита подобно тому, как это было сделано в примере 2 (с. 23-24) для раствора гидроксида калия, приводит к следующим выводам: за счет электролиза в анолите происходит увеличение содержания серной кислоты: $\Delta_A = t_a Q_F$, а в католите – уменьшение в том же количестве: $\Delta_K = t_a Q_F$. Таким образом, по изменению содержания кислоты как в католите, так и в анолите, учитывая, что сумма чисел переноса всех видов ионов в растворе $\sum t_i = 1$, можно определить числа переноса ионов H^+ и SO_4^{2-} . Электролиз ведется с использованием инертных платиновых электродов.

Порядок выполнения работы

1. Подготавливают к работе медный кулонометр (см. с. 7).
2. Электролизер для определения чисел переноса и платиновые электроды промывают хромовой смесью, водопроводной и дистиллированной водой.
3. Заполняют электролизер раствором серной кислоты и собирают установку в соответствии с рис. 2.7. В зависимости от задания, рабочий электрод подключают к клемме «+» или «-» источника тока. Таким образом выбирают рабочее пространство – анолит или католит, в котором затем определяют Δ_A или Δ_K .
4. Проводят электролиз при условиях, указанных преподавателем. Рекомендуются: концентрация исходного раствора серной кислоты от 0,05 до 0,1 моль-экв/л; сила тока 20 – 50 мА; время опыта 1 – 1,5 ч. За время опыта определяют концентрацию серной кислоты в исходном растворе. Пипеткой отбирают 10 мл раствора кислоты, пробу титруют 0,1 н. раствором гидроксида натрия в присутствии индикатора метилового оранжевого. Производят титрование трех проб и определяют среднее значение объема $V_{\text{исх}}$ раствора NaOH, израсходованного на титрование 10 мл исходного раствора серной кислоты.
5. По окончании электролиза раствор из рабочего пространства электролизера (анолит или католит) сливают через кран в мерный цилиндр и определяют его объем V с точностью 0,5 мл.

6. Из мерного цилиндра отбирают 3 пробы раствора по 10 мл и титруют каждую 0,1 н. раствором NaOH. Определяют среднее значение объема NaOH, израсходованного на титрование 10 мл анолита V_A или католита V_K .

7. Катод медного кулонометра промывают водой, спиртом, сушат в сушильном шкафу, взвешивают на аналитических весах и определяют массу меди, выделившейся на катоде за время электролиза.

Таблица опытных данных

Сила тока ___ мА; продолжительность электролиза ___ ч;
 объем раствора в рабочем пространстве ___ мл.

Расход 0,1 н. раствора NaOH на титрование, мл	Исходный раствор	Анолит (католит)
1 проба		
2 проба		
3 проба		
Среднее значение, мл		

Масса катода кулонометра до опыта, г ___

— — после опыта, г ___

Масса осадка меди, г ___

Количество электричества Q_F ___

Обработка опытных данных

Рассчитывают изменение содержания серной кислоты в анолите Δ_A или католите Δ_K за время опыта. Если рабочим электродом является анод, то увеличение содержания серной кислоты в анолите определяется по формуле:

$$\Delta_A = 10^{-3} C \frac{V(V_A - V_{исх})}{V_{пр}}. \quad (2.36)$$

Если рабочий электрод – катод, то для расчета уменьшения содержания кислоты в католите используется формула:

$$\Delta_K = 10^{-3} C \frac{V(V_{исх} - V_K)}{V_{пр}}. \quad (2.37)$$

В этих уравнениях: C – концентрация раствора NaOH, моль-экв/л; V – объем раствора в рабочем пространстве электролизера (католита или анолита), мл; $V_{пр}$ – объем пробы раствора кислоты, взятый на титрование, мл; $V_{исх}$, V_A и V_K – средние значения объемов NaOH.

Количество электричества Q_F рассчитывают по уравнению (2.35); число переноса аниона – по уравнениям: $\Delta_K = t_a Q_F$ или $\Delta_A = t_a Q_F$. Число переноса катиона рассчитывается по формуле: $t_k = 1 - t_a$.

Работа 2.7. Определение чисел переноса в растворе гидроксида натрия

Задание: определить числа переноса ионов Na^+ и OH^- в водном растворе гидроксида натрия.

При электролизе водного раствора серной кислоты с инертными электродами перенос электричества осуществляется ионами Na^+ и OH^- . Анодная реакция: $2 \text{OH}^- \rightarrow 1/2 \text{O}_2 + 2\bar{e} + \text{H}_2\text{O}$. Восстановление ионов Na^+ на твердом катоде невозможно, т.к. для этого необходимо очень отрицательное значение потенциала. Поэтому на катоде происходит выделение водорода из молекул воды: $2 \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$. Составление материальных балансов для католита и анолита показано в примере 2 (с. 23). За счет электролиза в анолите происходит уменьшение содержания NaOH , а в католите – увеличение в том же количестве: $\Delta_A = t_{\text{Na}^+} Q_F$; $\Delta_K = t_{\text{Na}^+} Q_F$.

Таким образом, после пропускания тока содержание гидроксида натрия не изменяется, однако среда у катода стала более щелочной, а у анода более кислой. Разложения NaOH не происходит, разлагается вода, что легко подтвердить, сочетая катодную и анодную реакции.

Порядок выполнения работы

Работу выполняют в том же порядке, какой установлен для определения чисел переноса в растворе серной кислоты (см. работу 2.6). Титрование раствора NaOH следует производить 0,1 н. раствором HCl с индикатором метиловым оранжевым.

Обработка опытных данных

Изменение содержания NaOH в анолите рассчитывают по формулам, аналогичным (2.36) и (2.37).

Уменьшение содержания NaOH в анолите:

$$\Delta_A = 10^{-3} C \frac{V(V_{\text{исх}} - V_A)}{V_{\text{np}}}. \quad (2.38)$$

Увеличение содержания NaOH в католите:

$$\Delta_K = 10^{-3} C \frac{V(V_K - V_{\text{исх}})}{V_{\text{np}}}. \quad (2.39)$$

Количество электричества Q_F рассчитывают по уравнению (2.35). Число переноса катиона можно рассчитать как по убыли NaOH в анолите, так и по его прибыли в католите [см. уравнения (2.27); (2.28)]. Число переноса аниона OH^- определяется по формуле: $t_a = 1 - t_k$.

Работа 2.8. Определение чисел переноса в растворе сульфата меди

Задание: определить числа переноса ионов Cu^{2+} и SO_4^{2-} в водном растворе сульфата меди.

При пропускании электричества через систему $(+)\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu}(-)$ на аноде происходит растворение меди: $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\bar{e}$, а на катоде – обратная реакция: $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}$. Составление электродных балансов подобно тому, как это было сделано в примере 3 (с. 24) для нитрата серебра, приводит к

следующим результатам: во время электролиза в анолите происходит увеличение содержания сульфата меди, а в католите – уменьшение в том же количестве:

$$\Delta_A = t_{SO_4^{2-}} Q_F ; \Delta_K = t_{SO_4^{2-}} Q_F . \quad (2.40)$$

Таким образом, если вести электролиз при условиях, обеспечивающих равенство выходов по току на катоде и аноде, то содержание сульфата меди в растворе не изменяется. Однако за счет электродных реакций и переноса ионов изменяется содержание $CuSO_4$ около электродов. Согласно уравнениям (2.40), определение чисел переноса ионов можно проводить по изменению содержания сульфата меди как в католите, так и в анолите. Электродами служат медные пластинки.

Порядок выполнения работы

Работу проводят в том же порядке, какой установлен для определения чисел переноса ионов в растворе серной кислоты (см. работу 2.6). Анализ раствора сульфата меди на содержание меди проводят иодометрическим методом. Для этого отбирают пипеткой 10 мл раствора, переносят в колбу для титрования, добавляют 10 мл 1 М серной кислоты, 1 – 1,5 г иодида калия и сразу титруют 0,1 н раствором тиосульфата натрия, добавив в конце титрования 1 – 2 мл раствора крахмала.

Обработка опытных данных

Изменение содержания сульфата меди в анолите или католите за время электролиза рассчитывают по уравнениям (2.36) или (2.37); количество прошедшего электричества – по (2.35); число переноса иона SO_4^{2-} – по уравнению 2.40, число переноса катиона – по уравнению $t_k = 1 - t_a$.

Работа 2.9. Определение чисел переноса в растворе серной кислоты и сульфата меди

Задание: определить числа переноса ионов SO_4^{2-} в растворах серной кислоты и сульфата меди одинаковой концентрации; сравнить значения чисел переноса ионов SO_4^{2-} в обоих растворах; рассчитать значения чисел переноса ионов H^+ и Cu^{2+} в растворах серной кислоты и сульфата меди; дать теоретически обоснованное объяснение полученных результатов.

При выполнении этого занятия в установку (рис. 2.7) следует включить последовательно два электролизера – один для измерения чисел переноса в растворе кислоты, другой – в растворе соли. Концентрация исходных растворов должна быть одинаковой – от 0,1 до 0,2 моль-экв/л. В качестве рабочих электродов в обоих электролизерах удобно выбрать катоды.

Порядок выполнения работы

Работу проводят в том же порядке, какой установлен для работ 2.6 и 2.8. Необходимо определить изменение содержания серной кислоты и сульфата меди в рабочем пространстве электролизера за время опыта.

Обработка опытных данных

Значения чисел переноса ионов SO_4^{2-} рассчитывают по убыли содержания серной кислоты и сульфата меди в католите электролизера, используя уравнения (2.35), (2.37), (2.40). Значения чисел переноса катиона рассчитывают по формуле: $t_k = 1 - t_a$.

Содержание отчета

Отчет должен содержать: формулировку задания, краткое описание теоретических основ и методики выполнения работы, таблицу опытных и расчетных данных, необходимый графический материал, расчетные формулы и пример расчета, выводы по работе с анализом полученных результатов.

Необходимые приборы и материалы

Источник постоянного тока В-24; миллиамперметр; Н-образный сосуд (рис.2.7); электроды – платиновые, медные (в работах 2.8, 2.9); кулонометр; мерный цилиндр на 100 мл; пипетка на 10 мл; бюретка на 25 мл.

3. ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Кисотно-основные равновесия в растворах электролитов

Согласно Бренстеду, кислотой называется вещество, способное отдавать ионы H^+ , а основанием – вещество, способное их присоединять. Концентрация ионов H^+ в растворе характеризуется водородным показателем рН:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} \approx -\lg C_{\text{H}^+}, \quad (3.1)$$

где a_{H^+} , C_{H^+} – активность и концентрация ионов водорода, моль/л.

Для нейтрального раствора $\text{pH} = 7$, для кислого – < 7 , для щелочного – > 7 .

Величина рН раствора оказывает существенное влияние на ход многих электрохимических реакций. Например, для получения хлората натрия оптимальная величина рН электролита должна соответствовать 6,7 – 6,8. При отклонении рН от этих значений технико-экономические показатели электролиза ухудшаются. Величину рН необходимо поддерживать в определенных границах при электроосаждении никеля, цинка и других металлов. Для создания оптимальных значений рН и их корректирования в технологических электролитах используют кислоты, основания, гидролизующиеся соли. Величина рН определяется константой диссоциации этих веществ и их концентрацией в растворе.

Сильные кислоты полностью диссоциированы. Поэтому рН раствора сильной кислоты, например HCl , должен соответствовать ее аналитической концентрации C :

$$\text{pH} \approx -\lg C. \quad (3.2)$$

В растворах слабых кислот, например CH_3COOH , диссоциация неполная, поэтому $\text{pH} > [-\lg C]$. Величина pH при этом может быть определена по формуле:

$$\text{pH} \approx 1/2 \text{p}K_a - 1/2 \lg C, \quad (3.3)$$

где K_a – константа диссоциации кислоты; $\text{p}K_a = -\lg K_a$ (для уксусной кислоты $\text{p}K_a = 4,76$).

Ионные равновесия при гидролизе

Гидролизом называют обменную реакцию между веществом и водой, которая приводит к образованию в растворе кислоты или основания. При гидролизе анионов слабых кислот, например уксусной, в растворе образуются ионы OH^- :



при гидролизе катионов слабых оснований образуются ионы H^+ :



Гидролизующиеся соли используют в электрохимической технологии для создания определенных значений pH растворов. Так, для создания щелочной среды используют Na_2CO_3 , Na_3PO_4 (растворы для обезжиривания изделий перед нанесением гальванических покрытий), для создания кислой среды – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (электролит цинкования).

Величина pH раствора зависит от природы соли и ее концентрации. В первом приближении для солей слабых кислот:

$$\text{pH} \approx 7 + 1/2 \text{p}K_a + 1/2 \lg C; \quad (3.4)$$

для солей слабых оснований:

$$\text{pH} \approx 7 - 1/2 \text{p}K_b - 1/2 \lg C. \quad (3.5)$$

Значения констант диссоциации некоторых кислот и оснований приведены в приложении 6. Обычно в подобных расчетах учитывается только первая ступень диссоциации, вкладом остальных ступеней можно пренебречь.

Ионные равновесия с образованием твердой фазы

Образование в растворе твердой фазы (соли, гидроксиды) может оказывать влияние на электродные реакции, используемые в электрохимической технологии. Так, при нанесении гальванических покрытий побочная реакция разряда ионов H^+ приводит к подщелачиванию электролита в прикатодном пространстве, что может сопровождаться выпадением в осадок твердого гидроксида металла. Этот осадок обычно отрицательно влияет на качество гальванических покрытий.

Условия образования твердой фазы описываются величиной произведения растворимости (ПР) труднорастворимого вещества. Для экспериментального определения ПР и изучения условий выпадения осадка часто используют потенциометрические методы.

Процесс выпадения в растворе твердой фазы – гидроксида или основной соли металла – называется гидратообразованием. Водный раствор любой соли характеризуется определенной величиной pH , зависящей от равновесия гидролиза. Добавление к раствору, содержащему ионы металла, щелочи

сопровождается ростом рН, и при определенном его значении начинается образование твердой фазы. Это значение называется рН гидратообразования (рН_г).

Например, в процессе титрования щелочью подкисленного раствора сульфата меди, в котором находятся ионы Cu²⁺, H₃O⁺ и SO₄²⁻, наблюдается изменение рН раствора, выраженное кривой, представленной на рис. 3.1. Первые порции NaOH расходуются на реакцию с кислотой (участок АВ), и рН раствора постепенно возрастает. После нейтрализации всей кислоты рН резко увеличивается (участок ВС) и достигает значения рН_г, при котором начинается реакция Cu²⁺ + 2 OH⁻ → Cu(OH)₂. Дальнейший пологий участок кривой (CD) отражает расход добавляемой щелочи на осаждение новых порций труднорастворимого гидроксида. Второй скачок рН (участок DE) появляется тогда, когда практически все ионы Cu²⁺ переходят в Cu(OH)₂ и в растворе появляются свободные ионы OH⁻. Значение рН, соответствующее началу перегиба кривой (участок ВС), называется рН гидратообразования – рН_г.

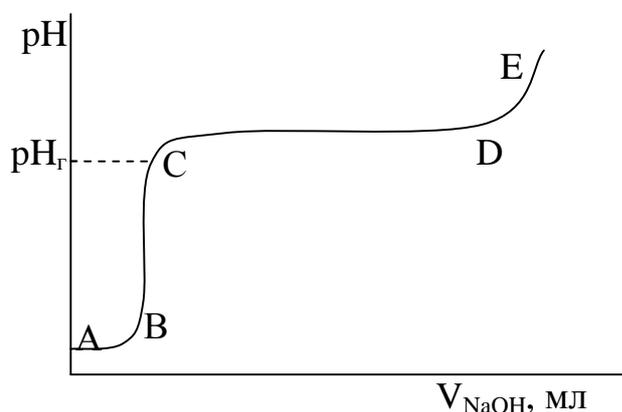


Рис. 3.1. Изменение рН подкисленного раствора сульфата меди при титровании его щелочью

Исходя из значения ПР труднорастворимого соединения получена формула зависимости рН_г от активности (концентрации) катиона, входящего в состав осадка:

$$\text{pH}_g = \text{pH}_g^0 - \frac{1}{z} \lg a \approx \text{pH}_g^0 - \frac{1}{z} \lg C, \quad (3.6)$$

где a – активность, C – концентрация катиона, моль/л; pH_g^0 – стандартное значение рН гидратообразования (см. приложение 7), z – заряд катиона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Настоящий раздел практикума посвящен изучению зависимости рН раствора от величины константы диссоциации и концентрации кислот и гидролизующихся солей. Для измерения рН используется потенциометрический метод с применением стеклянного или хингидронного электродов. Последний можно использовать, если ожидаемое значение рН < 6. Определение аналитической концентрации кислот производится потенциометрическим титрованием, солей – расчетным методом.

Работа 3.1. Исследование ионных равновесий в растворах кислот

Задание: определить зависимость рН раствора кислоты от ее аналитической концентрации и сопоставить экспериментально полученное значение рН с расчетным значением.

Введение

В растворах сильных кислот рН соответствует их аналитической концентрации [см. уравнение 3.2)]. В растворах слабых кислот диссоциация неполная, и для расчета рН используют уравнение 3.3.

Величину рН раствора определяют с использованием, согласно заданию преподавателя, в качестве индикаторного стеклянного или хингидронного электродов. Затем этот же раствор титруют щелочью для определения аналитической концентрации кислоты. Сопоставляют экспериментальные и расчетные результаты.

Порядок выполнения работы

1. Приготовление рабочих растворов.

Для получения от преподавателя проб исследуемой кислоты подготавливают 2 –3 мерных колбы на 100 мл. Колбы тщательно моют хромовой смесью, водопроводной и дистиллированной водой. В колбу преподавателем наливается 1 М раствор исследуемой кислоты в различных количествах – примерно от 5 до 25 мл. В каждой колбе пробу разбавляют водой, доводя объем до метки 100 мл, получают рабочие растворы различной концентрации.

2. Определяют значения рН рабочих растворов. При использовании стеклянного электрода собирают гальванический элемент, и его электроды присоединяют к рН-метру (рис. 3.2).

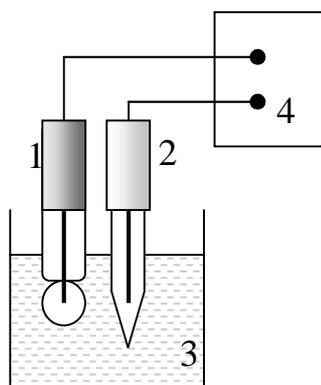


Рис. 3.2. Схема установки для измерения рН раствора со стеклянным электродом:
1 – индикаторный стеклянный электрод;
2 – хлорсеребряный электрод сравнения
3 – стакан с исследуемым раствором;
4 – рН-метр

Включают в сеть переменного тока рН-метр и оставляют его на 5 – 10 мин для стабилизации температурного режима, после чего измеряют рН каждого рабочего раствора, пользуясь инструкцией по использованию рН-метра.

При замене рабочего раствора необходимо: тщательно промыть стаканчик и электроды водой (использовать промывалку!); ополоснуть электроды и стаканчик небольшим количеством нового рабочего раствора.

3. Определение аналитической концентрации кислоты в каждом рабочем растворе производят методом потенциометрического титрования. При использовании стеклянного электрода собирают установку согласно рис. 3.3.

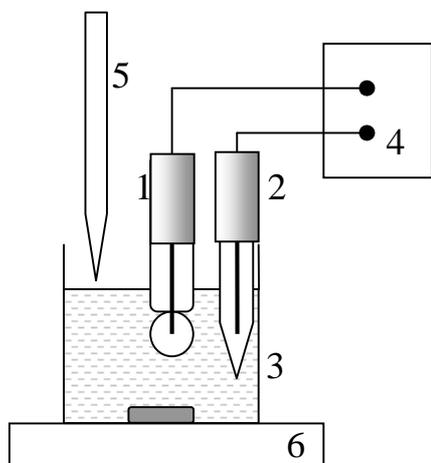


Рис. 3.3. Схема установки для потенциометрического титрования с использованием стеклянного электрода:
 1 – индикаторный стеклянный электрод;
 2 – электрод сравнения – хлорсеребряный;
 3 – сосуд с исследуемым раствором;
 4 – рН-метр;
 5 – бюретка;
 6 – магнитная мешалка

4. Из мерной колбы отбирают 10 мл рабочего раствора, переносят в сосуд для титрования и разбавляют произвольным количеством воды так, чтобы оба электрода находились в жидкости.

5. Включают в сеть переменного тока рН-метр и магнитную мешалку. Титруют раствор кислоты 0,1 н. раствором NaOH. Приливая по 1 мл раствора щелочи из бюретки, каждый раз отмечают по рН-метру величину рН. При этом находят приблизительное положение точки эквивалентности по графику, построенному в координатах $V_{\text{NaOH}} - \text{pH}$ (рис. 3.4).

6. Для более точного определения положения точки эквивалентности проводят повторное титрование новой пробы раствора. При этом вблизи точки эквивалентности раствор NaOH добавляют по 0,2 мл.

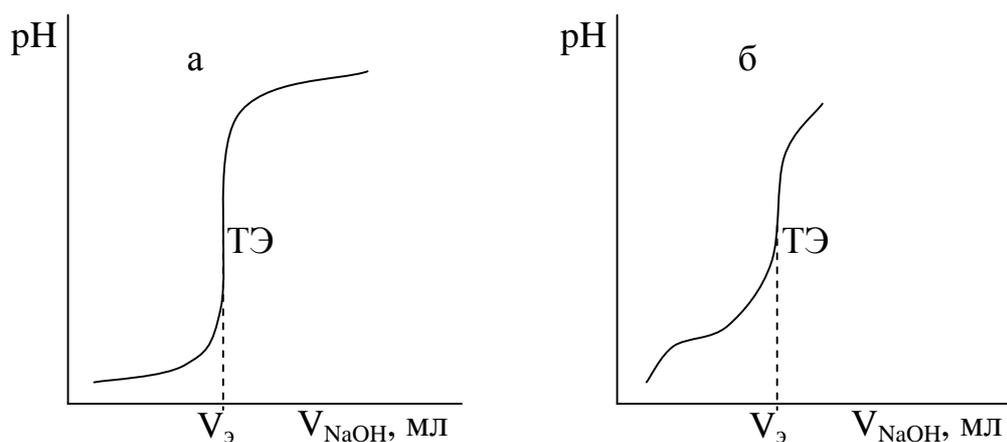


Рис. 3.4. Вид кривых потенциометрического титрования:
 а – раствора сильной кислоты раствором сильного основания;
 б – раствора слабой кислоты раствором сильного основания.
 ТЭ – точка эквивалентности

Методика определения рН раствора с индикаторным хингидронным электродом

Собирают установку согласно рис. 3.5. Платиновый электрод предварительно обезжиривают содой, 2– 3 мин обрабатывают хромовой смесью и промывают водой. В исследуемый раствор добавляют в избытке (одну мерную ложечку) хингидрон. Солевым мостиком служит полоска фильтровальной бумаги, пропитанная насыщенным раствором КСl. Измерительным прибором служит высокоомный цифровой вольтметр Ц-300. Платиновый электрод подключают к клемме вольтметра, маркированной красным цветом.

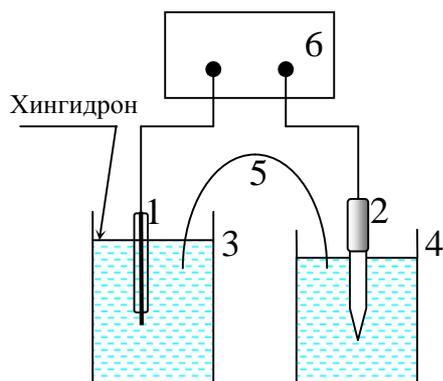


Рис. 3.5. Схема установки для измерения рН раствора с индикаторным хингидронным электродом:

- 1 – платиновый электрод;
- 2 – хлорсеребряный электрод сравнения;
- 3 – стакан с исследуемым раствором;
- 4 – стакан с насыщенным раствором КСl;
- 5 – солевой мостик;
- 6 – цифровой вольтметр Ц-300

Через 3 – 5 мин выдержки электрода в исследуемом растворе измеряют ЭДС (E) гальванической цепи. Величину рН при 25°С рассчитывают по формуле:

$$pH = 8,3 - E/0,059. \quad (3.7)$$

Перед измерением рН исследуемого раствора проверяют хингидронный электрод по стандартному буферному раствору с рН = 3,56. Если измеренное значение рН отличается от 3,56, то эту поправку вводят при последующих измерениях. Для получения более точных результатов производят калибрование электрода по нескольким буферным растворам с рН менее 6.

Таблица 1
Значения рН рабочих растворов

Рабочий раствор	Экспериментальные данные			Расчетное значение рН (ур. 3.2 или 3.3)
	$E, В^*$	рН	Аналитическая концентрация кислоты, моль/л (ур. 3.8)	

Таблица 2
Результаты титрования рабочего раствора

Первое титрование				Второе титрование			
Номер измерения	Объем NaOH, мл	$E, В^*$	рН	Номер измерения	Объем NaOH, мл	$E, В^*$	рН

* – значения ЭДС (E) гальванического элемента, полученные при измерениях рН и титровании с использованием хингидронного электрода.

Обработка опытных данных

Для каждого рабочего раствора по данным первого титрования строят кривую в координатах $V_{\text{NaOH}} - \text{pH}$. При измерениях с использованием хингидронного электрода кривую можно построить в координатах $V_{\text{NaOH}} - E$. По кривой определяют приблизительное положение точки эквивалентности. По результатам повторного титрования получают более точное значение объема щелочи, отвечающее точке эквивалентности – V_3 .

По данным потенциометрического титрования рассчитывают концентрацию (C) кислоты в каждом рабочем растворе по формуле:

$$C = 10^{-1} C_{\text{NaOH}} V_3, \quad (3.8)$$

где C_{NaOH} – точная концентрация раствора NaOH, н.; V_3 – объем NaOH, пошедший на титрование 10 мл рабочего раствора кислоты, мл.

По уравнению (3.2) или (3.3) рассчитывают значения pH для каждого рабочего раствора, используя величину аналитической концентрации кислоты, полученную по формуле (3.8). Сравнивают опытные и расчетные значения pH, оценивают зависимость pH от концентрации кислоты, делают выводы.

Содержание отчета

Отчет должен содержать формулировку задания, краткое изложение теоретических основ изучаемого вопроса и последовательность выполнения работы, схему установки, опытные и расчетные данные, необходимый графический материал, выводы.

Необходимые приборы и материалы

Измерительные приборы: pH-метр pH-150, цифровой вольтметр Щ-300. Электроды: стеклянный, платиновый, хлорсеребряный, магнитная мешалка; бюретка на 50 мл. Растворы: буферные для калибрования pH-метра (согласно инструкции по использованию pH-метра); буферный с pH 3,56 (для калибрования хингидронного электрода); KCl насыщенный; NaOH 0,1 н.; исходные: HCl – 1 М; CH₃COOH – 1 М. Хингидрон.

Работа 3.2. Исследование ионных равновесий при гидролизе

Задание: определить pH растворов солей слабых кислот и оснований в зависимости от концентрации. Сопоставить опытные и расчетные данные.

Введение

Гидролиз – это обменная реакция между веществом и водой, приводящая к образованию в растворе кислоты или основания.

Цель работы состоит в изучении влияния на величину pH раствора значений константы диссоциации кислоты или основания, образующихся при гидролизе, а также концентрации соли. Величину pH растворов определяют потенциометрическим методом с использованием в качестве индикаторного стеклянного или хингидронного электрода. Последний применяют, если ожидаемое значение pH раствора меньше 6.

При измерениях со стеклянным электродом применяют pH-метр, пользуясь инструкцией по его использованию. При работе с хингидронным электродом применяют высокоомный цифровой вольтметр Щ-300.

Порядок выполнения работы

1. Приготовление рабочих растворов.

По заданию преподавателя готовят 2 серии рабочих растворов:

I) солей слабых кислот, например CH_3COONa ;

II) солей слабых оснований, например NH_4Cl .

Каждая серия должна содержать 4 раствора различной концентрации от 0,01 до 0,2 моль/л. Рабочие растворы готовят путем разбавления исходных растворов солей с концентрацией 1 моль/л (см. приложение 8).

2. Определяют значения pH рабочих растворов. При использовании стеклянного электрода собирают электрохимическую цепь и ее электроды присоединяют к pH-метру (см. рис. 3.2).

Включают pH-метр в цепь переменного тока и оставляют его на 5 – 10 мин для стабилизации температурного режима. Измеряют pH каждого рабочего раствора, пользуясь инструкцией к использованию pH-метра. При замене исследуемого раствора необходимо: а) тщательно промыть стакан и электроды водой (использовать промывалку!); б) ополоснуть электроды и стакан небольшим количеством нового раствора.

В том случае, когда, согласно заданию, определение pH растворов должно проводиться с использованием индикаторного хингидронного электрода (схема установки приведена на рис. 3.5), пользуются методикой, описанной в работе 3.1.

Таблица опытных и расчетных данных

Рабочий раствор			Опытные данные		Значения pH, рассчитанные по уравнениям (3.4) и (3.5)
№ п/п	Соль	C моль/л	E В*	pH	

* – значения ЭДС (E) гальванического элемента, полученные при измерении pH с использованием хингидронного электрода.

Обработка опытных данных

Для каждого рабочего раствора по уравнениям (3.4) или (3.5) рассчитывают значения pH и сравнивают их с величинами, полученными на опыте. Для обеих серий рабочих растворов (I и II) строят график зависимости pH от концентрации раствора в координатах $\text{pH}_{\text{оп}} - \lg C$ и $\text{pH}_{\text{расч}} - \lg C$ и делают выводы.

Содержание отчета

Отчет должен содержать формулировку задания, краткое изложение теоретических основ изучаемого вопроса и последовательности выполнения работы, схему установки, опытные и расчетные данные, необходимый графический материал, выводы. В выводах следует: 1) объяснить, почему исследуемый раствор имеет кислую или щелочную реакцию, написать уравнение процесса гидролиза; 2) сравнить полученные значения pH с расчетными, исходя из величины константы диссоциации кислоты (основания) и концентрации соли; 3) объяснить, почему зависимость pH от $\lg C$ имеет линейный характер.

Необходимые приборы и материалы

Измерительные приборы: рН-метр, цифровой вольтметр Щ-300. Электроды: стеклянный, платиновый, хлорсеребряный. Растворы: буферные для калибрования рН-метра (согласно инструкции по использованию рН-метра); буферный с рН 3,56 (для калибрования хингидронного электрода); КСl насыщенный; исходные ($C = 1$ моль/л): NH_4Cl ; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; CH_3COONa ; Na_2CO_3 ; $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Хингидрон.

Работа 3.3. Изготовление хлорсеребряного электрода и потенциметрическое определение произведения растворимости хлорида серебра

Задание: изготовить хлорсеребряный электрод и определить произведение растворимости AgCl .

Введение

Хлорсеребряный электрод представляет собой электрод второго рода $\text{Cl}^- | \text{AgCl}, \text{Ag}$, которому отвечает обратимая электродная реакция: $\text{AgCl} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$. Величина равновесного электродного потенциала

$$E_{\text{Cl}^-, \text{AgCl}, \text{Ag}} = E_{\text{Cl}^-, \text{AgCl}, \text{Ag}}^o - b_o \lg a_{\text{Cl}^-}, \quad (3.9)$$

где $E_{\text{Cl}^-, \text{AgCl}, \text{Ag}}^o$ – стандартный потенциал, В; a_{Cl^-} – активность ионов Cl^- в растворе, моль/кг; $b_o = 2,3 RT/F$ (при 25°C $b_o = 0,059$).

Электрод второго рода можно рассматривать как электрод первого рода ($\text{Ag}^+ | \text{Ag}$), обратимый относительно катиона, активность которого в растворе определяется растворимостью AgCl . Тогда соотношение между величинами стандартных потенциалов обоих электродов выражается уравнением:

$$E_{\text{Cl}^-, \text{AgCl}, \text{Ag}}^o = E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^o + \lg \text{PP}_{\text{AgCl}}. \quad (3.10)$$

Благодаря стабильности потенциала хлорсеребряный электрод широко применяют в потенциметрии в качестве электрода сравнения. Его также можно использовать как индикаторный электрод при потенциметрическом определении PP труднорастворимого соединения AgCl . Значение $\text{PP}_{\text{AgCl}} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}$ находят методом прямой потенциметрии. Для этого измеряют ЭДС концентрационной цепи: $\text{Ag}, \text{AgCl} | \text{KCl} (m_2) || \text{AgNO}_3 (m_1) | \text{Ag}$.

Поскольку равновесный потенциал электрода $\text{Ag}^+ | \text{Ag}$ определяется уравнением:

$$E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^o + b_o \lg a_{\text{Ag}^+}, \quad (3.11)$$

то легко показать, что ЭДС концентрационной цепи равна:

$$E = b_o \lg \frac{a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}}{\text{PP}_{\text{AgCl}}} = 0,000198 T \lg \frac{\gamma_1 m_1 \gamma_2 m_2}{\text{PP}_{\text{AgCl}}}, \quad (3.12)$$

где a – активности ионов; m_1 и m_2 – моляльности; γ_1 и γ_2 – значения средних ионных коэффициентов активности растворов AgNO_3 и KCl соответственно; T – температура опыта, К; $0,000198 = 2,3 R/F$.

Из уравнений (3.11) и (3.12) следует:

$$-\lg PP_{AgCl} = \frac{E}{0,000198 T} - \lg(\gamma_1 m_1 \gamma_2 m_2). \quad (3.13)$$

Порядок выполнения работы

1. Приготовление хлорсеребряного электрода.

Серебряную пластинку или проволочку, снабженную клеммой, хорошо очищают щеткой или ваткой с содовой кашицей, промывают водой и помещают в стакан с раствором HCl (0,1 – 0,2 М). В этот же раствор помещают платиновый электрод. Присоединяют оба электрода к источнику постоянного тока ВС-24 и устанавливают напряжение 2 – 4 В так, чтобы на платиновом электроде наблюдалось выделение газа. В течение 2 – 3 мин пропускают ток, несколько раз меняя полярность электродов. Последний раз серебряный электрод должен быть подключен к отрицательному полюсу источника тока для удаления адсорбированного хлора. После промывки водой хлорсеребряный электрод готов к работе.

2. Определение произведения растворимости хлорида серебра.

Для измерения ЭДС концентрационной цепи $Ag, AgCl | KCl (m_2) || AgNO_3 (m_1) | Ag$ используют установку, схема которой приведена на рис. 3.6.

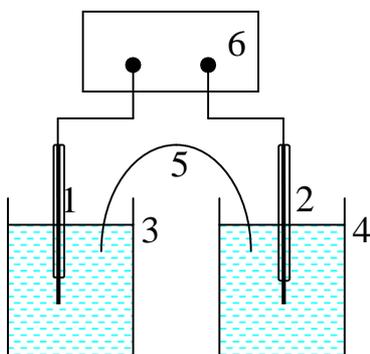


Рис. 3.6. Схема установки для определения произведения растворимости хлорида серебра: 1 – серебряный электрод; 2 – хлорсеребряный электрод; 3 – стакан с раствором AgNO₃; 4 – стакан с раствором KCl; 5 – солевой мостик; 6 – цифровой вольтметр Щ-300

Путем разбавления имеющихся в лаборатории исходных растворов AgNO₃ и KCl готовят рабочие растворы, концентрация которых задается преподавателем: AgNO₃ – в пределах 0,01 – 0,1 моль/кг, KCl – 0,01 – 1,0 моль/кг.

В стакан 3 наливают раствор AgNO₃ и помещают предварительно очищенный содовой кашицей и промытый серебряный электрод 1. В стакан 4 наливают раствор KCl и помещают подготовленный хлорсеребряный электрод 2. Растворы соединяют солевым мостиком – полоской фильтровальной бумаги, смоченной насыщенным раствором KNO₃.

Оба электрода присоединяют к цифровому вольтметру. После стабилизации показаний вольтметра, через 3 – 5 мин, записывают величину ЭДС. Отмечают температуру опыта, которая соответствует температуре окружающего воздуха.

Для большей точности результатов проводят не менее трех опытов при различных концентрациях KCl или AgNO₃ согласно заданию. При замене

растворов электроды и стаканы промывают водой. Стакан, предназначенный для AgNO_3 , сушат в сушильном шкафу, стакан для KCl ополаскивают раствором KCl . Отработанный раствор AgNO_3 и промывные воды, содержащие AgNO_3 , сливают в сборник, имеющийся в лаборатории.

Таблица опытных и расчетных данных

Номер измерения	Концентрация растворов, моль/кг		T К	E В	$-\lg PP_{\text{AgCl}}$ (уравнение 3.13)

Обработка опытных данных

Исходя из принятых значений m_1 и m_2 , табличных данных для γ_1 и γ_2 (см. приложение 9), а также опытных величин E и T , по уравнению (3.13) определяют $-\lg PP_{\text{AgCl}}$. Рассчитывают значение произведения растворимости для всех выполненных опытов и определяют среднее значение PP . Сопоставляют экспериментальное значение PP с табличным.

Содержание отчета

Отчет должен содержать формулировку задания, краткое изложение теоретических основ изучаемого вопроса и последовательность выполнения работы, схему установки, опытные и расчетные данные, выводы.

Необходимые приборы и материалы

Источник постоянного тока В-24, цифровой вольтметр Щ-300. Электроды: серебряный – 2 шт., платиновый. Растворы: HCl – 0,2 моль/л; AgNO_3 – 0,1 моль/кг; KCl – 1,0 моль/кг; KCl насыщенный.

Работа 3.4. Исследование реакции гидратообразования

Задание: определить pH гидратообразования (pH_r) для различных катионов. Сравнить полученные экспериментальные результаты с расчетными значениями.

Введение

Гидратообразование – это процесс выпадения в растворе твердой фазы – гидроксида или основной соли металла.

Величину pH_r определяют экспериментально методом потенциометрического титрования исследуемого раствора щелочью с использованием в качестве индикаторного электрода стеклянного или хингидронного. Последний можно использовать, если ожидаемое значение $pH_r < 6$ (см. приложение 7).

При измерениях со стеклянным электродом используют pH -метр, руководствуясь инструкцией по его применению. При работе с хингидронным электродом используют высокоомный цифровой вольтметр Щ-300 (методика определения pH раствора с индикаторным хингидронным электродом приведена в работе 3.1).

Порядок выполнения работы

1. Приготовление рабочих растворов. Согласно заданию готовят 1 – 2 рабочих раствора солей, приведенных в приложении 8, в количестве около 200 мл каждого. Растворы могут отличаться природой катиона или концентрацией. рабочие растворы готовят разбавлением исходных в мерной колбе. Кроме растворов солей готовят раствор 0,01 н. NaOH для титрования, точная величина концентрации которого значения не имеет.

2. При определении рН гидратообразования с использованием индикаторного стеклянного электрода собирают установку, схема которой приведена на рис. 3.3.

3. Включают рН-метр в сеть переменного тока и оставляют его на 5 – 10 мин для стабилизации температурного режима.

4. Отбирают около 100 мл исследуемого раствора в стакан для титрования, добавляют 1 – 2 капли раствора 0,1 М H₂SO₄ и измеряют рН этого раствора.

5. Включают магнитную мешалку в сеть переменного тока и производят титрование раствора. Приливая по 0,5 мл раствора NaOH из бюретки, каждый раз отмечают показания рН-метра. Получив несколько экспериментальных точек на участке CD (рис. 3.1), титрование заканчивают.

При определении рН растворов с использованием в качестве индикаторного хингидронного электрода руководствуются методикой, приведенной в работе 3.1.

Таблица опытных и расчетных данных

Номер измерения	Титруемый раствор		Объем NaOH, мл	E, В*	рН
	Соль	C, моль/л			

* – значения ЭДС (E) гальванического элемента, полученные при измерении рН и титровании с использованием хингидронного электрода.

Обработка опытных данных

По опытным данным строят кривую в координатах V_{NaOH} – рН. По форме она должна соответствовать типичной кривой (рис. 3.1). По перегибу на кривой определяют значение рН гидратообразования. Сравнивают полученное значение рН_г со значением, рассчитанным по формуле (3.6) и определяют разницу между ними.

Содержание отчета

Отчет должен содержать формулировку задания, краткое изложение теоретических основ изучаемого вопроса и последовательности выполнения работы, схему установки, опытные и расчетные данные, необходимый графический материал, выводы.

Необходимые приборы и материалы

Измерительные приборы: рН-метр, цифровой вольтметр Щ-300. Электроды: стеклянный, платиновый, хлорсеребряный. Магнитная мешалка; бюретка на 50 мл. Растворы: буферные для калибрования рН-метра (согласно инструкции по использованию рН-метра); буферный с рН 3,56 (для калибрования хингидронного электрода); КСl насыщенный; NaOH 0,01 н.; исходные ($C = 0,5 \text{ M}$): $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; CuSO_4 ; ZnSO_4 ; CoSO_4 ; CdSO_4 ; NiSO_4 ; MgSO_4 . Хингидрон.

4. ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАТИМЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Термодинамический подход используют для определения параметров электрохимических систем, находящихся в состоянии равновесия (ЭДС, обратимое напряжение разложения и др.). Кроме того, экспериментальное исследование ЭДС обратимых гальванических элементов позволяет определить термодинамические характеристики происходящих в них электрохимических реакций.

В общем случае, когда в электрохимической цепи имеет место реакция



для расчета ЭДС используется уравнение:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}}{a_C^{\nu_C} a_D^{\nu_D}}, \quad (4.1)$$

где E° – стандартная ЭДС химической цепи:

$$E^{\circ} = E_{+}^{\circ} - E_{-}^{\circ} = \frac{RT}{zF} \ln K_a, \quad (4.2)$$

где K_a – константа равновесия реакции; z – количество электронов, принимающих участие в электродных реакциях (одинаковое для обоих электродов); E_{+}° , E_{-}° – стандартные потенциалы электродов, В.

Химическая реакция в обратимом гальваническом элементе при постоянных значениях температуры и давления характеризуется изменением энергии Гиббса ΔG , энтропии ΔS и энтальпии ΔH . В основе определения этих величин лежат формулы:

$$\Delta G = -zFE, \quad (4.3)$$

$$\Delta S = zF \frac{dE}{dT}, \quad (4.4)$$

$$\Delta H = -zFE + zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P, \quad (4.5)$$

где ΔG – изменение энергии Гиббса, Дж/моль; ΔS – изменение энтропии реакции, Дж/(моль·К); ΔH – изменение энтальпии, Дж/моль; $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$ – температурный коэффициент ЭДС, В/К; z – участвующих в суммарной реакции в гальваническом элементе; F – число Фарадея (96485 Кл/моль); T – температура, К.

Классификация обратимых электродов

Электрод первого рода – это система, в которой восстановленной формой является металл электрода, а окисленной – простые или комплексные ионы этого же металла.

Электроды, обратимые относительно катионов:



Потенциал такой системы рассчитывается:

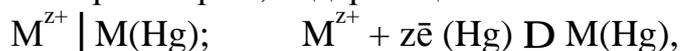
$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}. \quad (4.6)$$

Электроды, обратимые относительно анионов:



$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z-}}. \quad (4.7)$$

Амальгамные электроды состоят из амальгамы металла, находящейся в контакте с раствором, содержащим ионы этого же металла.



$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_{M(Hg)}}, \quad (4.8)$$

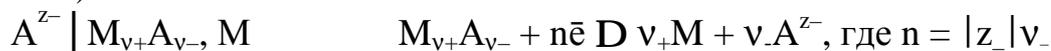
где $a_{M(Hg)}$ – активность металла в амальгаме.

Потенциал металла в растворе комплексной соли становится более отрицательным, чем в растворе простой соли, что видно из соотношения стандартных потенциалов:

$$E_K^{\circ} = E_{II}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln K_{уст}, \quad (4.9)$$

где $E_{II}^{\circ}, E_K^{\circ}$ – стандартные потенциалы в растворе простой и комплексной соли, $K_{уст}$ – константа устойчивости комплексного соединения.

Электрод второго рода представляет собой металл, покрытый слоем его труднорастворимого соединения (соли, оксида, гидроксида) и погруженный в раствор, содержащий анионы этого соединения (для оксида и гидроксида – ионы OH^-).



$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{|z_-|F} \ln a_{A^{z-}}. \quad (4.10)$$

Электрод второго рода можно рассматривать как электрод первого рода, обратимый относительно катиона, активность которого определяется растворимостью $M_{v+}A_{v-}$. В этом случае

$$E^{\circ} = E_1^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln PP, \quad (4.11)$$

где E°, E_1° – стандартные потенциалы реакций $M_{v+}A_{v-} + n\bar{e} \rightleftharpoons v_+M + v_-A^{z-}$ и $M^{z+} + z\bar{e} \rightleftharpoons M$; PP – произведение растворимости $M_{v+}A_{v-}$.

Газовые электроды состоят из инертного металла, к которому подводится электрохимически активный газ. При расчете потенциалов газовых

электродов активность газов (при небольших давлениях) выражается их относительным парциальным давлением \tilde{P} , т.е. отношением парциального давления газа к нормальному атмосферному. Активность воды, за исключением очень концентрированных растворов, может быть принята равной 1.

Водородный электрод:

а) В кислой среде: $\text{H}^+ \mid \text{H}_2, \text{Pt}; \quad 2\text{H}^+ + 2\tilde{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{\tilde{P}_{\text{H}_2}}, \quad (4.12)$$

где $E^\circ = 0 \text{ В}$.

б) В щелочной среде: $\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O} \mid \text{H}_2, \text{Pt}; \quad 2\text{H}_2\text{O} + 2\tilde{e} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{\tilde{P}_{\text{H}_2} a_{\text{OH}^-}^2}, \quad (4.13)$$

где $E^\circ = -0,828 \text{ В}$.

Если относительное парциальное давление водорода равно 1, то потенциал водородного электрода может быть рассчитан:

$$E = -b_o \text{pH} . \quad (4.14)$$

Кислородный электрод:

а) В кислой среде: $\text{H}^+, \text{H}_2\text{O} \mid \text{O}_2, \text{Pt}; \quad \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\tilde{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{4F} \ln \tilde{P}_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^4, \quad (4.15)$$

где $E^\circ = 1,23 \text{ В}$.

б) В щелочной среде: $\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O} \mid \text{O}_2, \text{Pt}; \quad \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\tilde{e} \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{4F} \ln \frac{\tilde{P}_{\text{O}_2}}{a_{\text{OH}^-}^4}, \quad (4.16)$$

где $E^\circ = 0,401 \text{ В}$.

Если относительное парциальное давление кислорода равно 1, то потенциал кислородного электрода связан с pH раствора уравнением:

$$E = 1,23 - b_o \text{pH} . \quad (4.17)$$

Окислительно-восстановительные электроды представляют собой системы, в которых инертный металл электрода не участвует в электродных реакциях, а является лишь переносчиком электронов между веществами Ox и Red. В общем случае для расчета потенциала используется уравнение (4.1). Для простых систем Ox, Red \mid Pt и реакции $\text{Ox} + z\tilde{e} \rightleftharpoons \text{Red}$:

$$E_{\text{Ox,Red}} = E_{\text{Ox,Red}}^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}, \quad (4.18)$$

где $E_{\text{Ox,Red}}^\circ$ – стандартный окислительно-восстановительный потенциал, В.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 4.1. Определение термодинамических характеристик химической реакции методом измерения ЭДС обратимого гальванического элемента

Задание: определить ΔG , ΔS и ΔH для реакции, протекающей в обратимом гальваническом элементе в заданных условиях.

Введение

Определение термодинамических характеристик химических реакций методом измерения ЭДС гальванических элементов менее трудоемко и более точно, чем калориметрические, и поэтому находит широкое практическое применение.

При постоянных значениях температуры и давления для химической реакции, протекающей в обратимом гальваническом элементе, изменения энергии Гиббса ΔG , энтропии ΔS и энтальпии ΔH могут быть рассчитаны по уравнениям (4.3 – 4.5).

Работа заключается в измерении ЭДС гальванического элемента при 3 – 4 значениях температуры в интервале 20 – 50°C. В качестве изучаемой электрохимической системы используют или готовую модель гальванического элемента, или модель, приготовленную самостоятельно согласно заданию преподавателя. Измерения ЭДС производят высокоомным цифровым вольтметром Щ-300.

Порядок выполнения работы

1. Включают в сеть переменного тока цифровой вольтметр Щ-300 и термостат. На вольтметре устанавливают предел измерения «10 В», термостат настраивают на минимальное из заданных значение температуры.

2. В термостат помещают гальванический элемент и выдерживают его при установившемся заданном значении температуры в течение 10 – 15 мин до начала измерений ЭДС.

3. Присоединяют измерительный кабель цифрового вольтметра к клеммам гальванического элемента и измеряют ЭДС, контролируя ее величину в течение минимум 10 мин. Установившееся значение ЭДС записывают в таблицу опытных данных и переходят к измерению при следующей, более высокой заданной температуре.

Таблица опытных и расчетных данных

Номер измерения	T К	E В	$\Delta E/\Delta T$ В/К	ΔG кДж/моль	ΔS Дж/(моль·К)	ΔH кДж/моль

Обработка опытных данных

Определив ЭДС гальванического элемента при различных температурах и величину температурного коэффициента ЭДС $\Delta E/\Delta T$, рассчитывают значения ΔG , ΔS и ΔH электрохимической реакции по уравнениям (4.3 – 4.5). Сравнивают полученные значения ЭДС и температурного коэффициента ЭДС с табличными значениями (приложение 11).

Содержание отчета

Отчет должен содержать формулировку задания, краткое изложение теоретических основ изучаемого вопроса, последовательность выполнения работы, опытные и расчетные данные, выводы.

Необходимые приборы и материалы

Цифровой вольтметр Щ-300; термостат; модели гальванических элементов, приведенные в приложении 11.

Работа 4.2. Определение стандартного окислительно-восстановительного потенциала

Задание: определить стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы Fe^{3+}, Fe^{2+} при заданных условиях.

Введение

Окислительно-восстановительный электрод состоит из инертного металла, погруженного в раствор, содержащий ионы одного и того же вещества в различных степенях окисления. В общем случае для расчета потенциала используется уравнение (4.1). Для простых систем $Ox, Red | Pt$, таких как $Fe^{3+}, Fe^{2+} | Pt$ и реакции $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$ в соответствии с уравнением (4.18), электродный потенциал может быть рассчитан:

$$E_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}. \quad (4.19)$$

Чем более положителен окислительно-восстановительный потенциал химической системы, тем сильнее выражена ее окислительная способность и слабее – восстановительная. От этого показателя зависит ход многих процессов, поэтому измерение величин окислительно-восстановительных потенциалов широко применяют в химии, микробиологии, текстильной промышленности и других отраслях науки и техники. Все современные иономеры комплектуются платиновыми электродами для измерения окислительно-восстановительных потенциалов.

Величина стандартного окислительно-восстановительного потенциала $E_{Ox, Red}^o$ позволяет оценить и сравнить окислительно-восстановительную способность различных химических веществ при $a_{Ox} = a_{Red} = 1$. На практике для расчета $E_{Ox, Red}^o$ часто используют не активность, а концентрацию окисленной и восстановленной форм вещества в растворе:

$$E_{Ox, Red}^o = E_{Ox, Red} - \frac{0,00198T}{z} \lg \frac{C_{Ox}}{C_{Red}}. \quad (4.20)$$

Полученные в этом случае значения $E_{Ox, Red}^o$ могут отличаться от термодинамических величин, приведенных в справочной литературе. Такие значения $E_{Ox, Red}^o$ называют формальными. Отклонения величин формальных

потенциалов от термодинамических несут полезную информацию о взаимодействии между частицами в растворе.

Целью настоящей работы является экспериментальное определение формального значения $E_{Ox,Red}^o$ для системы $FeCl_3, FeCl_2$ на фоне HCl . Соляная кислота вводится в раствор для предотвращения гидролиза солей железа. Термодинамическое значение $E_{Ox,Red}^o$ для системы Fe^{3+}, Fe^{2+} составляет 0,771 В.

Работа заключается в измерении с помощью высокоомного вольтметра Щ-300 ЭДС гальванического элемента, составленного из окислительно-восстановительного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения: $Ag, AgCl | KCl || FeCl_3, FeCl_2 | Pt$, и расчета по экспериментальным данным $E_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}^o$. Концентрацию $FeCl_3$ и $FeCl_2$ в отдельных трех или четырех опытах принимают различной согласно заданию преподавателя.

Порядок выполнения работы

1. Приготовление рабочих растворов. Рабочие растворы готовят из исходных (0,05 М растворы $FeCl_3$ и $FeCl_2$) по 50 мл каждого. Исходя из заданных соотношений объемов $FeCl_3$ и $FeCl_2$ (например, 1:2; 1:1 и др.), с помощью бюреток отбирают в стакан нужное количество каждого раствора, при этом сумма объемов исходных растворов в каждой смеси должна быть одинаковой (50 мл).

2. Собирают установку в соответствии с рис. 4.1. Платиновый электрод, предварительно очищенный содовой кашицей с помощью ваты или щетки, обработанный в хромовой смеси и промытый водопроводной и дистиллированной водой, помещают в стакан с рабочим раствором, хлорсеребряный – в насыщенный раствор KCl . В качестве солевого мостика можно использовать фильтровальную бумагу, смоченную раствором KCl .

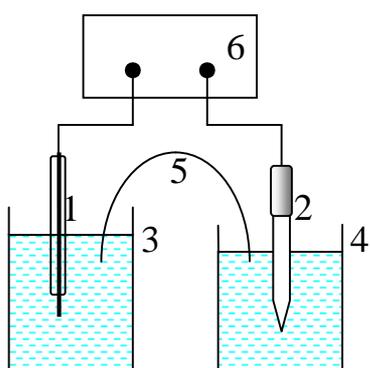


Рис. 4.1. Схема установки для определения стандартного окислительно-восстановительного потенциала:

1 – платиновый электрод; 2 – хлорсеребряный электрод; 3 – стакан с рабочим раствором; 4 – стакан с раствором KCl ; 5 – солевой мостик; 6 – цифровой вольтметр Щ-300

3. Включают в цепь переменного тока цифровой вольтметр, устанавливают предел измерения «10 В». Через 10 – 15 мин измеряют ЭДС гальванического элемента, контролируя ее величину до получения стабильного результата. Установившееся значение ЭДС записывают в таблицу опытных данных; отмечают и записывают также температуру окружающего воздуха.

4. Опыт повторяют с использованием других рабочих растворов.

Таблица опытных и расчетных данных

Номер опыта	Рабочие растворы, мл		Т К	Е В	$E_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}$ В	$E^o_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}$ В
	FeCl ₃	FeCl ₂				

Обработка опытных данных

По величине ЭДС (E), полученной при измерениях с помощью цифрового вольтметра, определяют потенциал окислительно-восстановительного электрода $E_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}$ при данной концентрации FeCl₃ и FeCl₂:

$$E_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} = E + E_{хсэ}, \quad (4.21)$$

где $E_{хсэ}$ – потенциал насыщенного хлорсеребряного электрода при температуре опыта, В (см. приложение 12).

Стандартный потенциал системы Fe^{3+}, Fe^{2+} определяют, пользуясь уравнением (4.20), в котором концентрации солей FeCl₃ и FeCl₂ заменены величинами их объемов в рабочем растворе:

$$E^o_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} - 0,00198T \lg \frac{V_{FeCl_3}}{V_{FeCl_2}}. \quad (4.22)$$

Сравнивают полученное значение стандартного потенциала с табличным значением.

Содержание отчета

Отчет должен содержать формулировку задания, краткое изложение теоретических основ изучаемого вопроса, последовательность выполнения работы, опытные и расчетные данные, выводы.

Необходимые приборы и материалы

Цифровой вольтметр Щ-300; электроды: платиновый, хлорсеребряный насыщенный. Растворы: подкисленные соляной кислотой FeCl₃ и FeCl₂. Концентрация растворов должна быть одинаковой, равной 0,05 или 0,02 моль/л. Соли железа растворяют в 0,01 М растворе HCl. Насыщенный раствор KCl.

5. КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Электродная поляризация

Переход электрохимической системы из равновесного состояния в неравновесное при протекании тока сопровождается изменением электродного потенциала по сравнению с его равновесным значением в данных условиях. Это явление, а также разность между потенциалом электрода под током E и его равновесным потенциалом E_p в том же электролите при тех же значениях температуры и давления называется *электродной поляризацией* ΔE :

$$\Delta E = E - E_p. \quad (5.1)$$

Электродный процесс при протекании электрического тока представляет собой гетерогенную реакцию, состоящую из следующих стадий:

1) транспорт реагирующего вещества из объема электролита к электроду или образовавшегося в ходе электродной реакции вещества от электрода в объем электролита;

2) электрохимическая реакция с участием реагирующих веществ и электронов – разряд, ионизация;

3) фазовые превращения: образование или разрушение кристаллической решетки твердых веществ, выделение пузырьков газа и др.;

4) химические реакции, предшествующие электрохимической стадии или последующие ей.

Первые две стадии имеют место при протекании любого электрохимического процесса, третья и четвертая свойственны отдельным группам процессов: выделение газов, металлов и др.

Возникновение электродной поляризации обусловлено торможением хода электродного процесса. Поскольку скорость многостадийного процесса определяется скоростью его наиболее медленной – *лимитирующей* – стадии, то появление поляризации связано непосредственно с этой стадией. В тех случаях, когда известна природа лимитирующей стадии электродной реакции, вместо термина поляризация употребляется термин *перенапряжение*. Наибольшее торможение процесса в стадии транспорта приводит к возникновению *диффузионного* перенапряжения (η_d). Когда лимитирующей является стадия разряда или ионизации, то перенапряжение называется *электрохимическим* (η_s). Наибольшее торможение в стадии 3 сопровождается появлением *фазового* перенапряжения (η_f), а в стадии 4 – перенапряжения *химической реакции* (η_{xp}).

Стадии 2 – 4 связаны с энергией активации электрохимической реакции, поэтому три вида перенапряжения – η_s , η_f , η_{xp} относятся к так называемой *активационной поляризации*. Поляризацию, обусловленную торможением в стадии транспорта реагирующих веществ, называют также *концентрационной поляризацией*. Зависимость между перенапряжением (или потенциалом) и плотностью тока выражается с помощью или кинетических уравнений, свойственных определенным видам перенапряжения, или с помощью поляризационных кривых.

Диффузионная кинетика

Диффузионное перенапряжение связано с наибольшим торможением электродного процесса в стадии транспорта: подвода реагирующих частиц к электроду или отвода образующихся продуктов от электрода в объем электролита. Его появление связано с изменением концентрации реагирующих частиц (ионов, молекул) в приэлектродном слое раствора при пропускании тока через электрохимическую систему. Этот слой электролита называется *диффузионным* и имеет толщину $10^{-2} - 10^{-3}$ см.

В электрохимических системах присутствуют 3 механизма переноса реагирующих частиц:

1) *молекулярная диффузия* – возникает при наличии разности концентраций у поверхности электрода и в объёме раствора;

2) *миграция* – движение заряженных частиц под действием электрического поля;

3) *конвективная диффузия* – транспортировка частиц потоком движущейся жидкости.

В неподвижном электролите, содержащем избыток индифферентных солей, не участвующих в электрохимической реакции, практически все электричество переносится ионами этих солей, транспорт участников реакции осуществляется диффузией. В отсутствие индифферентных электролитов вещества, участвующие в электродной реакции, переносятся диффузией и миграцией. Перенос вещества за счет конвективной диффузии наблюдается в перемешиваемых электролитах или в условиях естественной конвекции.

Возникновение диффузионного перенапряжения можно проследить на примере реакции катодного осаждения металла: $M^{z+} + z\bar{e} \rightarrow M$. До включения тока концентрация ионов M^{z+} по поверхности электрода и в объёме одинакова. При включении тока концентрация вблизи электрода начинает уменьшаться. Из объёма раствора к поверхности электрода возникает поток диффузии. Чем больше разность концентраций в объёме (C_o) и у поверхности (C_s), тем больше скорость диффузии. Вследствие этого скорость диффузии будет увеличиваться, пока не станет равной скорости разряда ионов металла. В этих условиях процесс становится стационарным. Поскольку в случае диффузионного перенапряжения все другие стадии протекают намного быстрее, их можно считать обратимыми. Потенциал в этом случае можно рассчитать по уравнению Нернста:

$$\text{В равновесии: } E_p = E^o + \frac{RT}{zF} \ln C_o . \quad (5.2)$$

$$\text{Под током: } E = E^o + \frac{RT}{zF} \ln C_s , \quad (5.3)$$

$$\eta = E - E_p = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_s}{C_o} . \quad (5.4)$$

Так как $C_s < C_o$, для катодной реакции перенапряжение имеет знак «-».

Аналогично можно проследить возникновение диффузионного перенапряжения при анодной ионизации (растворении) металла: $M \rightarrow M^{z+} + z\bar{e}$. В этом случае $C_s > C_o$, что обуславливает положительный знак перенапряжения.

Если электрохимический процесс сопровождается снижением концентрации реагирующих веществ у электрода, то на поляризационной кривой (рис. 5.1, кривая 1) появляется участок ВС, для которого характерен резкий сдвиг потенциала при практически постоянном значении плотности тока. Появление этого участка связано с уменьшением C_s до нуля при повышении плотности тока. В соответствии с уравнением (5.4) в этих условиях

потенциал электрода должен стремиться к «минус бесконечности». Однако возрастание потенциала ограничено присутствием в растворе других частиц, способных принять участие в новом электродном процессе при более высоком значении потенциала, отвечающем точке С. Этому процессу соответствует кривая 3 (рис. 5.1). Участок CD отражает совместное протекание двух процессов.

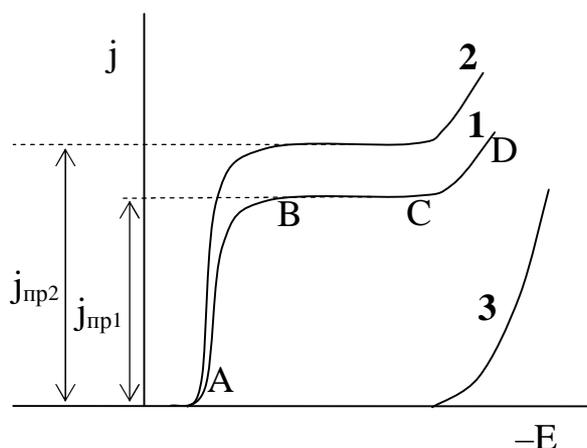


Рис. 5.1. Поляризационные кривые восстановления двух катионов (пояснения в тексте):

- 1 – неподвижный электролит;
- 2 – перемешиваемый электролит

Например, при электроосаждении меди из раствора, содержащего ионы Cu^{2+} и H^+ , участок ABC на кривой 1 отвечает разряду ионов меди, кривая 3 соответствует процессу выделения водорода, на участке CD оба процесса идут одновременно.

Плотность тока, отвечающая горизонтальному участку BC поляризационной кривой, превышение которой сопровождается возникновением новой электродной реакции, называется *предельной плотностью тока* ($j_{\text{пр}}$).

Предельная плотность тока является кинетическим параметром электрохимических реакций, сопровождающихся диффузионным перенапряжением. Она характеризует максимальную скорость электродного процесса, возможную в данных условиях его проведения.

Различают два вида предельного тока:

1) предельный ток диффузии, возникающий в том случае, когда транспорт реагирующих веществ к электроду или от него происходит только за счет диффузии:

$$j_{\text{пр}}^{\text{д}} = \frac{zFD C}{\delta}; \quad (5.5)$$

2) полный предельный ток, отвечающий случаю, когда транспорт реагирующих веществ осуществляется за счет диффузии и миграции:

$$j_{\text{пр}} = \frac{zFD C}{\delta(1 - t_i)}, \quad (5.6)$$

где z – количество электронов, участвующих в электродном процессе; δ – толщина диффузионного слоя; D – коэффициент диффузии веществ – участников реакции; C – концентрация участников реакции; t_i – число переноса катиона.

При анодном растворении металла, в соответствии с приведенной выше реакцией, резкого роста потенциала и возникновения предельного тока за счет изменения концентрации ионов M^{z+} в диффузионном слое не происходит. В области высоких значений плотности тока может наблюдаться рост электродного потенциала, вызванный пассивированием анода.

Величина предельной плотности тока может быть использована для расчета диффузионного перенапряжения. Основные кинетические уравнения, связывающие плотность тока j и перенапряжение η в этом случае имеют вид:

$$\text{для катодного процесса} \quad \eta_k = \frac{RT}{zF} \ln \left[1 - \frac{j}{j_{np}} \right]; \quad (5.7)$$

$$\text{анодного процесса} \quad \eta_a = \frac{RT}{zF} \ln \left[1 + \frac{j}{j_{np}} \right]; \quad (5.8)$$

где j_{np} – предельная плотность тока, отвечающая катодному направлению электродного процесса.

Величины предельной плотности тока и диффузионного перенапряжения зависят от концентрации участников реакции, температуры, с ростом которой возрастает коэффициент диффузии вещества. Особое значение имеет перемешивание раствора, ускоряющее доставку реагирующих веществ к электроду, что приводит к росту предельного тока и снижению перенапряжения.

Величина предельной плотности тока имеет большое практическое значение для многих технологических электрохимических процессов. Она позволяет определить условия его проведения, обеспечивающие высокий выход по току и необходимое качество продукта.

Электрохимическая кинетика

Электрохимическое перенапряжение обусловлено максимальным торможением в стадии электрохимической реакции – присоединения или отдачи электронов. Теория электрохимического перенапряжения основана на общих положениях химической кинетики, устанавливающих связь между скоростью реакции и энергией активации. Последняя для электрохимических процессов зависит от потенциала электрода (перенапряжения).

Электродные реакции так же, как и химические реакции, протекают одновременно как в прямом (например, катодном), так и в обратном (анодном) направлениях: $Ox + z\bar{e} \rightleftharpoons Red$. Суммарная скорость реакции определяется разностью частных значений плотности тока j_k и j_a . В равновесных условиях скорости реакций в прямом и обратном направлениях одинаковы и соответствуют *плотности тока обмена* j_o :

$$j_k = j_a = j_o. \quad (5.9)$$

Плотность тока обмена характеризует скорость обменного процесса в условиях равновесия и зависит от природы электрохимической реакции, концентрации участвующих в ней веществ и температуры.

Для катодного процесса $Ox + z\bar{e} \rightarrow Red$ связь между плотностью тока и перенапряжением выражается уравнением Фольмера:

$$j = j_k - j_a = j_o \left(e^{-\frac{\alpha zF\eta}{RT}} - e^{\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}} \right), \quad (5.10)$$

где j_k и j_a – частные значения плотности тока, характеризующие скорости прямой (катодной) и обратной (анодной) реакций; z – число электронов, участвующих в электродной реакции; α – коэффициент переноса, который характеризует долю энергии электрического поля, способствующую ускорению прямой реакции. Плотность тока обмена j_o и коэффициент переноса α являются кинетическими параметрами реакций, сопровождающихся электрохимическим перенапряжением. Значение α для ряда электрохимических реакций близко к 0,5.

В частном случае, когда система незначительно отклонена от состояния равновесия (в области низких катодных перенапряжений), из уравнения Фольмера следует:

$$\eta_k = -\frac{RT}{zF} \frac{j}{j_o}. \quad (5.11)$$

Если через систему проходит значительный ток, она существенно отклоняется от равновесного состояния. В этом случае для катодного процесса уравнение Фольмера приобретает вид:

$$\eta_k = \frac{RT}{\alpha zF} \ln j_o - \frac{RT}{\alpha zF} \ln j_k. \quad (5.12)$$

Если обозначить:

$$\frac{2,3RT}{\alpha zF} \lg j_o = a_k \quad \text{и} \quad -\frac{2,3RT}{\alpha zF} = b_k, \quad (5.13)$$

то уравнение (5.12) принимает вид формулы Тафеля:

$$\eta_k = a_k + b_k \lg j_k. \quad (5.14)$$

Константы « a » и « b » называют тафелевскими постоянными.

Зависимость электрохимического перенапряжения от плотности тока принято представлять графически в координатах $\lg j - \eta$ (рис. 5.2). При низких значениях j и η на поляризационной кривой наблюдается участок АВ, отвечающий взаимному влиянию на скорость процесса прямой и обратной реакций [см. уравнение (5.11)]. В области значительных токов в соответствии с уравнением (5.14) имеется прямолинейный участок ВС. По величинам тафелевских постоянных можно рассчитать кинетические параметры электродной реакции, сопровождающейся электрохимическим перенапряжением – j_o и α .

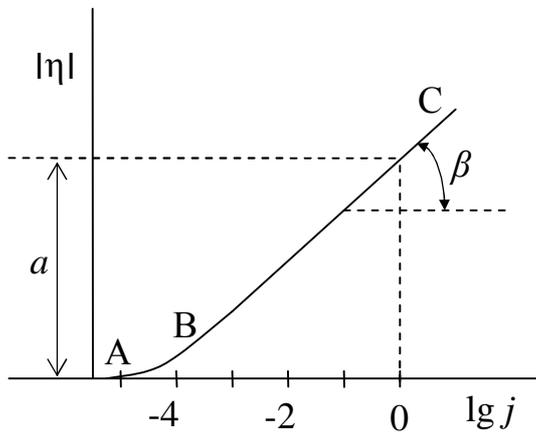


Рис. 5.2. Зависимость электрохимического перенапряжения от плотности тока (пояснения в тексте)

Перенапряжение химической реакции

Этот вид перенапряжения связан с замедлением стадии химической реакции, которая может входить в сложный многостадийный электродный процесс. Химическая стадия может предшествовать электрохимической или следовать за ней. Примером последнего случая является катодное выделение водорода. Здесь электрохимическая стадия представляет собой разряд ионов гидроксония: $\text{H}_3\text{O}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{H}_{\text{ад}} + \text{H}_2\text{O}$. Образующиеся атомы водорода вступают в химическую реакцию рекомбинации: $2 \text{H}_{\text{ад}} \rightarrow \text{H}_2$.

Для подобных процессов зависимость перенапряжения от плотности тока выражается уравнением:

$$\eta_{xp} = \frac{RT}{pzF} \ln \left(1 + \frac{j}{j_o} \right), \quad (5.15)$$

где p – порядок химической реакции; j_o – плотность тока обмена.

Если система значительно отклонена от равновесного состояния и $j \gg j_o$, уравнение (5.15) после преобразований приобретает следующий вид:

$$\eta_{xp} = -\frac{RT}{pzF} \ln j_o + \frac{RT}{pzF} \ln j, \quad (5.16)$$

т.е. связь между перенапряжением и плотностью тока, как и в электрохимической кинетике, подчиняется тафелевской зависимости:

$$\eta_{xp} = a + b \lg j. \quad (5.17)$$

Кинетическими параметрами перенапряжения химической реакции являются порядок химической реакции p и плотность тока обмена j_o .

Фазовое перенапряжение

Фазовое перенапряжение обусловлено торможением процесса в стадии фазовых превращений, происходящих при протекании электродной реакции: образование газов, твердых и жидких металлов, оксидов и др. Частный случай фазового перенапряжения – *перенапряжение кристаллизации* – соответствует процессу кристаллизации при электролитическом осаждении металла.

При катодном выделении металла в результате протекания электрохимической реакции образуется первичный продукт, еще не

выделившийся в новую фазу – атомы металла. Эти атомы находятся в адсорбированном состоянии на поверхности катода и называются *ад-атомами*. Образование новой фазы – электрокристаллизация – в общем случае идет в две стадии: возникновение кристаллических зародышей (центров кристаллизации) и их рост. В обеих стадиях принимают участие ад-атомы. Центр кристаллизации – это наименьший кристалл, который может существовать в данных условиях. Различают *двухмерные* (толщиной в один атом) и *трехмерные* (толщиной более одного атома) зародыши. Первые образуются преимущественно на подложке, одинаковой с осаждаемым металлом, вторые – на инородной поверхности. В общем случае одновременно формируются оба вида зародышей. Кристаллические зародыши возникают не на всей поверхности катода, а только на ограниченном числе центров поверхности, обладающих определенным запасом энергии. Поэтому ад-атомы должны перемещаться путем поверхностной диффузии от мест своего возникновения до мест появления зародышей или их роста. Любая из стадий процесса выделения металла – образование первичного продукта, его поверхностная диффузия, возникновение зародыша и его рост – может быть лимитирующей и определять затраты энергии (электродный потенциал, перенапряжение) на осуществление процесса в целом. Собственно фазовое перенапряжение обусловлено преимущественным торможением в трех последних стадиях. Расчеты показывают, что для образования кристаллических зародышей необходима большая затрата энергии, чем для их роста.

Величина перенапряжения кристаллизации зависит от природы осаждаемого металла, состава электролита, его температуры, плотности тока и времени формирования металлического осадка.

Электролитическое выделение водорода

Электролитическое выделение водорода – часто встречающийся в электрохимической технологии процесс. Оно происходит за счет восстановления в кислых растворах ионов H_3O^+ , а в щелочных – молекул воды. Выделение водорода сопровождается возникновением перенапряжения, зависящим от природы электрода, состава раствора и условий электролиза. Связь между плотностью тока и перенапряжением выражается формулой Тафеля (5.14).

Формула Тафеля отражает также влияние на перенапряжение материала электрода, поскольку постоянные «*a*» и «*b*» неодинаковы для различных металлов. Ниже приведены их значения при 298 К для выделения водорода из кислых растворов.

Таблица 5.1

Значения тафельских постоянных при выделении водорода
из кислых растворов

Металл	Pt	Pd	Au	W	Ni	Fe	Ti	Cu	Ag	Al	Sn	Zn	Cd	Hg	Pb
<i>a</i>	0,10	0,24	0,40	0,43	0,63	0,70	0,82	0,87	0,95	1,00	1,20	1,24	1,40	1,41	1,56
<i>b</i>	0,03	0,03	0,12	0,10	0,11	0,12	0,14	0,12	0,12	0,10	0,13	0,12	0,12	0,11	0,11

Для платины и палладия величины a и b относительно малы. В то же время можно выделить группу металлов с высоким значением перенапряжения – кадмий, ртуть, свинец. Для большинства металлов коэффициент b изменяется мало и составляет в среднем 0,11 – 0,12.

Величина перенапряжения водорода на одном и том же металле существенно зависит от состояния его поверхности: при одинаковых линейных размерах электродов и одной и той же силе тока перенапряжение на шероховатой поверхности ниже, чем на гладкой полированной. С повышением температуры перенапряжение водорода падает, причем температурный коэффициент зависит от природы металла и колеблется от 1 до 4 мВ/К.

Изменение состава раствора, особенно введение в него поверхностно-активных веществ, оказывает влияние на перенапряжение. Перемешивание раствора не влияет на величину перенапряжения.

Процесс электролитического выделения водорода состоит из следующих стадий:

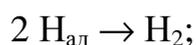
1. Транспорт ионов гидроксония или молекул воды к поверхности электрода.

2. Присоединение электронов (разряд), в результате которого образуются атомы водорода, адсорбированные поверхностью электрода:



3. Удаление адсорбированных атомов с поверхности, которое может осуществляться разными путями:

а) рекомбинацией атомов в молекулу (молизация) с одновременной десорбцией, причем металл катода играет роль катализатора:



б) электрохимической десорбцией:



4. Переход молекул водорода в газовую фазу.

Вследствие высокой подвижности ионов гидроксония и высокой концентрации H_2O в растворе стадия транспорта почти не влияет на величину перенапряжения водорода. Фазовое перенапряжение при образовании газов обычно невелико. Для большинства металлов лимитирующей является стадия разряда, и теория перенапряжения водорода совпадает с теорией электрохимического перенапряжения. На металлах платиновой группы наиболее медленной является рекомбинация атомов водорода в молекулу. При этом перенапряжение водорода соответствует перенапряжению химической реакции и описывается уравнениями (5.15 – 5.17).

Электролитическое осаждение металлов

Процессы электроосаждения металлов являются одними из наиболее распространенных в электрохимической технологии. Они используются в гальванотехнике, гальванопластике, гидроэлектрометаллургии, при электро-рафинировании металлов.

На практике важно получить компактные мелкокристаллические осадки. Структура осадка зависит от соотношения скорости роста кристаллов и скорости образования центров кристаллизации. Чем больше скорость образования центров кристаллизации по отношению к скорости роста кристаллов, тем более мелкозернистым будет осадок. Образование зародышей требует большей затраты энергии, чем рост имеющихся кристаллов, поэтому увеличение перенапряжения способствует увеличению скорости образования центров кристаллизации. Таким образом, чем сильнее потенциал катода под током смещается в отрицательную сторону от равновесного значения, тем более мелкозернистым будет осадок.

При электроосаждении из растворов простых солей величина поляризации и характер катодных осадков определяются в первую очередь природой выделяющегося металла. По величинам плотности тока обмена, а следовательно, перенапряжения и среднего размера зерна, металлы условно можно разбить на три группы.

1. Металлы с высоким значением плотности тока обмена:

Ag, Pb, Sn, Cd; $j_o = 10^{-1} - 10^{-3}$ А/см². Эти металлы выделяются с низким перенапряжением, не превышающим нескольких милливольт. При осаждении они дают крупнокристаллические осадки со средним размером зерен более 10⁻² мм.

2. Cu, Zn, Вi. Для этих металлов $j_o = 10^{-4} - 10^{-5}$ А/см². Перенапряжение составляет десятки милливольт; средний размер кристаллов 10⁻² – 10⁻³ мм.

3. Fe, Ni, Со – металлы с низким значением $j_o = 10^{-7} - 10^{-9}$ А/см². При их осаждении перенапряжение достигает сотен милливольт; размер кристаллов менее 10⁻⁴ мм. Эти металлы выделяются в виде компактных мелкозернистых осадков без каких-либо дополнительных мер. При осаждении металлов 1 и 2 групп для уменьшения размеров кристаллов используют специальные меры, направленные на увеличение перенапряжения.

Замена в электролите простых ионов металла на комплексные приводит к существенным изменениям условий его электроосаждения (рис.5.3). Это прежде всего выражается в смещении равновесного электродного потенциала в сторону электроотрицательных значений, которое зависит от константы устойчивости комплексного соединения:

$$E_k^o = E_n^o - \frac{RT}{zF} \ln K_{уст}, \quad (5.18)$$

где E_n^o, E_k^o – стандартные потенциалы металла в растворах простой и комплексной солей; $K_{уст}$ – константа устойчивости комплекса.

Смещение равновесного потенциала в отрицательную сторону при использовании комплексных электролитов используется для подавления реакции контактного обмена, которая возникает, если металл покрытия имеет более положительный потенциал, чем металл основы.

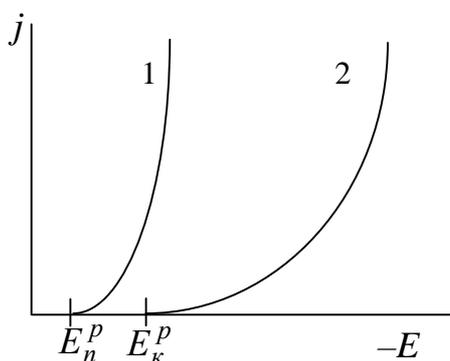


Рис. 5.3. Катодные поляризационные кривые при электроосаждении металла из растворов простой соли (1) и из раствора комплексной соли (2)

Высокая поляризация при электроосаждении металлов из растворов комплексных солей обусловлена дополнительными затратами энергии, необходимыми для разрушения прочного комплексного соединения.

Процесс электроосаждения металлов очень чувствителен к присутствию поверхностно-активных веществ, способных адсорбироваться на поверхности катода. При использовании ПАВ удаётся получать мелкокристаллические, а иногда блестящие осадки. ПАВ позволяют значительно повысить поляризацию за счет торможения электрохимической стадии катодного процесса (рис. 5.4).

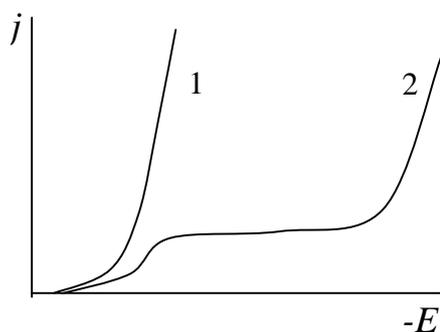


Рис. 5.4. Катодные поляризационные кривые при электроосаждении металла из растворов, не содержащих добавки ПАВ (1), и с добавкой ПАВ (2)

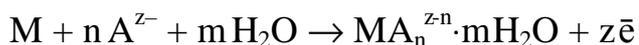
В соответствии с теорией электрохимического перенапряжения действие ПАВ обусловлено их влиянием на строение двойного электрического слоя и величину Ψ_1 - потенциала, а также блокированием поверхности электрода.

Эффект блокировки наиболее заметно проявляется при степени заполнения поверхности $\theta = 1$. В этом случае скорость реакции значительно ниже и в широкой области потенциалов остаётся постоянной. На поляризационной кривой при этом появляется предельный ток недиффузионного характера. Он связан с затруднением прохождения иона через сплошную плёнку ПАВ. Это способствует формированию мелкокристаллического осадка.

Так как при высокой поляризации металлические осадки получаются мелкозернистыми, в технологии электроосаждения металлов, особенно в гальванотехнике, широко используются электролиты на основе комплексных солей, добавки поверхностно-активных веществ и другие условия, способствующие повышению перенапряжения и улучшению структуры катодных осадков.

Анодное растворение и пассивность металлов

Для электрохимической технологии большое значение имеют не только катодные, но и анодные процессы, поскольку они взаимосвязаны. В зависимости от условий электролиза металлический анод может или растворяться или находиться в пассивном состоянии. Реакция анодного растворения протекает с образованием гидратированных простых или комплексных ионов:



Типичная анодная поляризационная кривая для многих металлов имеет вид, представленный на рис. 5.5. В области потенциалов, не слишком удаленных от равновесного, при смещении потенциала в область положительных значений наблюдается рост плотности тока и увеличение скорости растворения – участок *ab* – область активного растворения:



При потенциалах положительнее точки *b* начинается торможение процесса. Явление торможения процесса растворения металла при его анодной поляризации называют *пассивацией*. Она обусловлена образованием на поверхности металла защитной фазовой или адсорбционной пленки, например, по реакции:

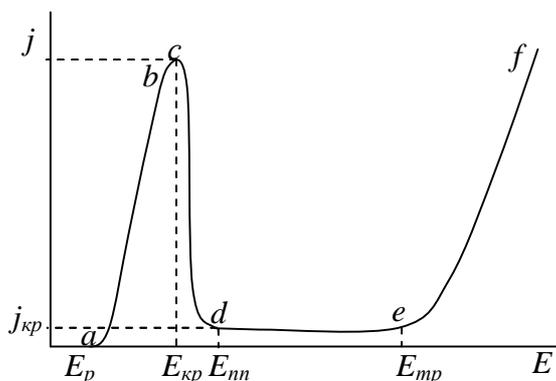


Рис. 5.5.
Типичная анодная поляризационная кривая для металла, способного пассивироваться

Образование оксида термодинамически становится возможным при потенциале, соответствующем точке *b*. Начиная с этого значения потенциала, реакции ионизации металла и образования защитной пленки накладываются друг на друга. В точке *c* пассивация усиливается настолько, что при дальнейшем увеличении потенциала скорость растворения металла падает ($j_{кр}$ – критический ток пассивации, E_n – потенциал пассивации). Участок *cd* называется переходной областью или областью неустойчивой пассивации.

Потенциал, соответствующий переходу в область *de*, называется потенциалом полной пассивации E_{nn} или Фладе-потенциалом. На участке *de* скорость растворения металла низкая и не зависит от потенциала. Ток в этой области называется током полной пассивации (j_{nn}).

В точке e пассивное состояние нарушается, и ток снова начинает расти. Участок ef – область транспассивации – здесь часто наблюдается переход металла в раствор в более высокой степени окисления. Рост тока может быть обусловлен также началом нового процесса, например, выделения кислорода.

Поведение металла при анодной поляризации определяется его природой, составом электролита и режимом электролиза. Например, если в растворе присутствуют ионы, активные по отношению к образующейся защитной пленке (например, F^- , Br^- , Cl^-), может наступить анодная активация пассивного металла. При анодной поляризации достигается потенциал адсорбции ионов, которые замещают кислород в поверхностном слое. В результате вместо реакции с участием воды будет протекать реакция: $M + z A^- \rightarrow MA_z + z e^-$.

Нарушение пассивности обычно происходит только в отдельных местах, где поверхностная плёнка обладает наибольшей дефектностью. В этих местах возникают очаги растворения металла, которые называют питтингами. Дальнейшее увеличение потенциала приводит к активации поверхности.

В ряде случаев при достижении высокого анодного потенциала металл, находившийся в пассивном состоянии, может вновь начать растворяться с высокой скоростью и в отсутствие активирующих ионов. Причина транспассивации состоит в том, что при повышении потенциала анода образуются соединения металла высшей степени окисления, хорошо растворимые и не обладающие защитными свойствами. Классическим примером служит анодное поведение хрома в кислой среде. Пассивация хрома обусловлена образованием оксида Cr_2O_3 . При достижении потенциала транспассивации $Cr(III)$ в пленке доокисляется до $Cr(VI)$, оксид которого хорошо растворим, и пленка перестает защищать металл. В данном случае природа аниона (за исключением OH^-) не оказывает влияния на потенциал перехода в транспассивное состояние и на наклон поляризационной кривой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика поляризационных измерений

Один из методов изучения кинетики электрохимических реакций заключается в экспериментальном получении поляризационных кривых, анализ которых позволяет дать характеристику электродного процесса. Для снятия поляризационных кривых применяют *гальваностатический* или *потенциостатический* методы измерений. В первом случае в цепи поляризации задают и поддерживают постоянной силу тока и при каждом ее значении измеряют электродный потенциал – получают гальваностатическую поляризационную кривую. Во втором – задают и поддерживают постоянным потенциал рабочего электрода и при каждом его значении измеряют ток, соответствующий этому потенциалу, получая потенциостатическую поляризационную кривую.

Физический смысл происходящего процесса, описываемого поляризационными кривыми того и другого вида, одинаков, но точность

описания может быть различна. Для многих электродных процессов применение обоих методов дает практически одинаковые результаты. Однако в некоторых случаях (например, при изучении диффузионной кинетики или анодной пассивности металлов) потенциостатические поляризационные кривые имеют участки, не выявляющиеся на гальваностатических кривых. Изучение этих участков позволяет получить результаты, более точно описывающие ход электродного процесса.

Для снятия поляризационных кривых используют потенциостатические установки или специальные электронные приборы – потенциостаты. Они могут работать как в потенциостатическом, так и в гальваностатическом режимах. Принципиальная схема установки для снятия поляризационных кривых с использованием потенциостата ПИ-50-1 приведена на рис. 5.6.

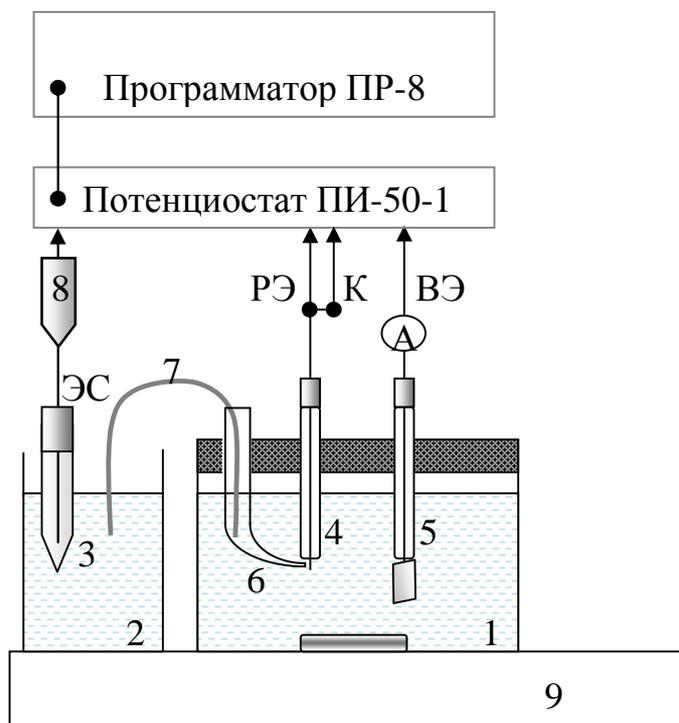


Рис. 5.6. Схема установки для снятия поляризационных кривых:

- 1 – ячейка с исследуемым раствором;
- 2 – стакан с раствором KCl;
- 3 – хлорсеребряный электрод сравнения;
- 4 – рабочий электрод;
- 5 – вспомогательный электрод;
- 6 – стеклянная трубка с капилляром;
- 7 – солевой мостик;
- 8 – электрометрический усилитель;
- 9 – магнитная мешалка

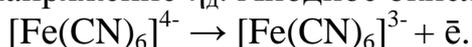
Переключение режима работы осуществляется кнопками «Потенциостат», «Гальваностат». Разъемы выходного кабеля потенциостата имеют маркировку: РЭ – рабочий электрод; ВЭ – вспомогательный электрод; К – компенсационный провод. Разъемы, имеющие маркировку РЭ и К, присоединяются к рабочему электроду. В разрыв цепи вспомогательного электрода возможно включение амперметра. Электрод сравнения присоединяется к входу электрометрического усилителя. Подробная инструкция по работе с установкой приведена в описании потенциостата ПИ-50-1.

Работа 5.1. Исследование диффузионной кинетики

Задание: исследовать влияние перемешивания раствора или его концентрации на величины диффузионного перенапряжения и предельной плотности тока при электролитическом окислении $K_4Fe(CN)_6$ (или KI по заданию преподавателя).

Введение

Диффузионная кинетика изучает влияние массопереноса на скорость электрохимических процессов. При замедленности стадии подвода реагентов к электроду или отвода от него продуктов реакции возникает диффузионное перенапряжение η_d . Анодное окисление иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ протекает по реакции:



Этот процесс используется в промышленности для получения красной кровяной соли $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ из желтой кровяной соли $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Окисление иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ сопровождается диффузионным перенапряжением, связанным с замедленной доставкой этого иона к аноду. Поляризационная кривая для этого случая аналогична кривой, представленной на рис. 5.1. Возникновение предельной плотности тока j_{np} ограничивает производительность процесса, так как при превышении этой плотности тока начинается побочная реакция выделения кислорода: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e}$.

Из факторов, влияющих на диффузионное перенапряжение (концентрация, температура и перемешивание раствора) особое значение имеет перемешивание, ускоряющее доставку ионов к электроду и увеличивающее значение предельной плотности тока. Диффузионное перенапряжение – единственный вид перенапряжения, величина которого зависит от перемешивания раствора. Поэтому снижение перенапряжения и рост j_{np} при введении перемешивания раствора свидетельствуют о наличии диффузионного перенапряжения. Перемешивание раствора используется в прикладной электрохимии для повышения j_{np} и, соответственно, для увеличения производительности процесса.

Экспериментальная часть работы состоит в получении поляризационной кривой для процесса окисления иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ или Γ на платиновом аноде и определении j_{np} . Подобные процессы удобно исследовать в потенциостатическом режиме, задавая с помощью потенциостата определенный потенциал анода и измеряя миллиамперметром силу тока, соответствующую этому потенциалу. Принципиальная схема установки представлена на рис. 5.6.

Порядок выполнения работы

1. Готовят рабочий раствор $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ заданной концентрации (например, 0,5 М) путем разбавления исходного 1 М раствора.

2. В качестве электролитической ячейки используют стеклянный сосуд с крышкой, в которой укрепляются электроды и стеклянная трубка с капилляром (рис. 5.6). Ячейку предварительно промывают хромовой смесью, водопроводной и дистиллированной водой. Платиновые электроды – точечный рабочий и вспомогательный (пластинка, проволока) в течение 1–2 мин обрабатывают в концентрированной азотной кислоте и тщательно промывают водопроводной и дистиллированной водой.

3. Собирают экспериментальную установку согласно схеме на рис. 5.6.

4. После проверки схемы преподавателем включают потенциостат ПИ-50-1 и программатор ПР-8 в цепь переменного тока и выдерживают не менее 5

мин для стабилизации режима работы. На потенциостате должны быть нажаты кнопки «Ячейка отключена» и «Потенциостат».

5. Производят измерение потенциала рабочего электрода относительно хлорсеребряного электрода в отсутствие тока по встроенному вольтметру потенциостата. Значение $E_{\text{хсэ}}$ записывают в таблицу опытных и расчетных данных.

6. С помощью программатора задают значение потенциала на 30 – 50 мВ превышающее начальное значение без тока, после чего подают поляризующий ток на ячейку нажатием на потенциостате кнопки «1 А/В». Контролируют значение потенциала по вольтметру потенциостата. Значение силы тока контролируют по миллиамперметру. После стабилизации тока величины $E_{\text{хсэ}}$ и I записывают в таблицу опытных и расчетных данных.

Производят дальнейшее повышение потенциала на 30 – 50 мВ и отмечают установившиеся величины тока, соответствующие каждому значению потенциала. После того, как будет достигнут предельный ток, значения силы тока с ростом потенциала почти не меняются (участок ВС, рис. 5.1). По достижении этого участка потенциал изменяют с шагом 100 мВ до тех пор, пока не начнется выделение кислорода на электроде. На этом участке сила тока вновь начинает увеличиваться с ростом потенциала. После этого измерения заканчивают. Нажимают кнопку «Ячейка отключена» на потенциостате, переключатели задающего напряжения на программаторе возвращают в исходное положение.

7. Аналогичное исследование проводят при перемешивании раствора. Перед проведением измерений включают в работу магнитную мешалку и, регулируя скорость вращения магнита, помещенного в ячейку, добиваются равномерного перемешивания раствора.

8. Измеряют размеры рабочего электрода для определения величины его поверхности.

Таблица опытных и расчетных данных

№ п/п	Потенциал РЭ, В		Сила тока, мА	Плотность тока, А/см ²
	$E_{\text{хсэ}}$	E		

Обработка опытных данных

1. Для каждого значения потенциала рабочего электрода рассчитывают его величину E относительно стандартного водородного электрода (по водородной шкале) по формуле:

$$E = E_{\text{хсэ}} + 0,201, \quad (5.19)$$

где $E_{\text{хсэ}}$ – потенциал РЭ относительно хлорсеребряного электрода, В; 0,201 – потенциал насыщенного хлорсеребряного электрода относительно потенциала стандартного водородного электрода, В.

2. Для каждого значения силы тока силы тока (I , мА) рассчитывают величину плотности тока j , А/см²:

$$j = 10^{-3} I/S, \quad (5.20)$$

где S – поверхность рабочего электрода, см^2 (для точечного электрода – площадь круга).

3. Для каждой серии опытных данных на одном графике строят кривые зависимости $E - j$, из которых определяют значения $j_{\text{гр}}$ для растворов без перемешивания и с перемешиванием.

4. Делают выводы относительно влияния перемешивания раствора на перенапряжение и предельный ток.

Содержание отчета

Отчет должен содержать формулировку задания, краткое изложение теоретических основ изучаемого вопроса, схему экспериментальной установки, последовательность выполнения работы, опытные и расчетные данные, необходимый графический материал, выводы.

Необходимые приборы и материалы

Потенциостат ПИ-50-1 в комплекте с программатором ПР-8; многопредельный миллиамперметр; магнитная мешалка; электрохимическая ячейка (рис. 5.7). Электроды: платиновый точечный, платиновый в виде пластинки или проволоки, хлорсеребряный насыщенный. Растворы: $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 - 1 \text{ M}$; $\text{KI} - 1 \text{ M}$; насыщенный раствор KCl .

Работа 5.2. Исследование электрохимической кинетики

Задание: исследовать зависимость электрохимического перенапряжения от плотности тока при выделении водорода и определить кинетические параметры процесса – коэффициент переноса α и плотность тока обмена j_0 .

Введение

Электрохимическое перенапряжение η_0 возникает при торможении стадии переноса зарядов через двойной электрический слой. Величина электрохимического перенапряжения определяется формулой:

$$\eta_0 = E - E_p, \quad (5.21)$$

где E – потенциал электрода под током; E_p – равновесный потенциал.

Основы теории электрохимического перенапряжения изложены в теоретической части настоящего пособия. Электрохимическая стадия процесса является лимитирующей при выделении водорода на катодах из цинка, ртути и других металлов с низкой каталитической активностью. Поэтому на примере экспериментального изучения этого процесса целесообразно рассмотреть основные особенности электрохимического перенапряжения.

Зависимость между величинами плотности тока и перенапряжения выражается кривой в координатах $\lg j - \eta$ (рис.5.2). В области значительных токов на кривой имеется прямолинейный участок ВС, который подчиняется уравнению Тафеля (5.14): $\eta = a + b \lg j$. На основе экспериментальных исследований можно получить данные для определения тафельских постоянных a и b , что дает возможность из уравнений (5.13) определить кинетические параметры – коэффициент переноса α и плотность тока обмена j_0 :

$$\alpha = \frac{2,3RT}{zFb}; \quad -\lg j_o = \frac{\alpha azF}{2,3RT} = \frac{a}{b}. \quad (5.22)$$

В данном случае количество электронов, принимающих участие в реакции $z = 1$, т.к. электрохимическая стадия процесса имеет вид: $H^+ + e^- \rightarrow H_{ад}$.

Величина α меняется в узких пределах. Основным кинетическим параметром, определяющим величину электрохимического перенапряжения, является плотность тока обмена. Чем выше ток обмена, тем меньше электрохимическое перенапряжение.

Экспериментальная часть работы заключается в изучении влияния плотности тока на электрохимическое перенапряжение при катодном выделении водорода из раствора серной кислоты на электродах из различных металлов. Исследования можно проводить как в потенциостатическом, так и в гальваностатическом режимах. При потенциостатических измерениях используется установка с потенциостатом ПИ-50-1 (рис.5.6).

Для гальваностатических измерений используют установку, схема которой приведена на рис. 5.7. В этом случае задают с помощью гальваностата определенную силу тока в цепи, отмечая по цифровому вольтметру потенциал, соответствующий этому значению тока.

Порядок выполнения работы

1. Готовят рабочий раствор серной кислоты заданной концентрации (от 0,1 до 1,0 М) путем разбавления исходного 1 М раствора.

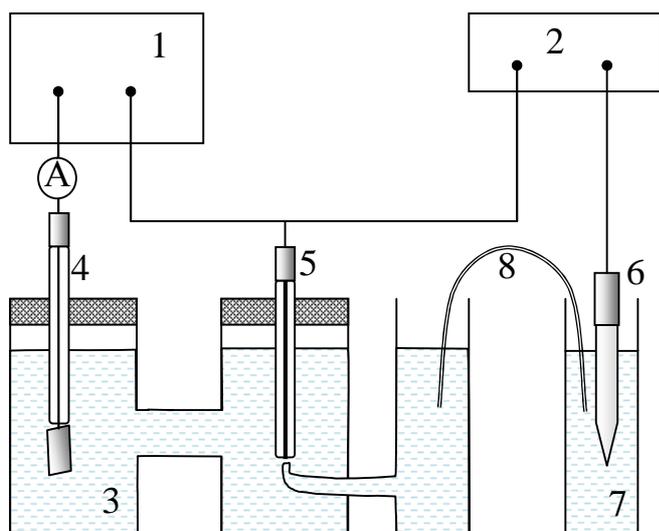


Рис. 5.7. Схема установки для снятия поляризационных кривых в гальваностатическом режиме:
1 – гальваностат;
2 – цифровой вольтметр Щ-300;
3 – электролитическая ячейка;
электроды:
4 – вспомогательный;
5 – рабочий;
6 – хлорсеребряный сравнения;
7 – стакан с насыщенным раствором KCl; 8 – солевой мостик

2. В качестве электролитической ячейки в работе используют H-образный сосуд, в отдельных частях которого размещают рабочий и вспомогательный электроды. Основной сосуд с помощью стеклянной трубки, снабженной капилляром, соединен с промежуточным сосудом, который с помощью солевого мостика соединяется со стаканом, заполненным насыщенным раствором KCl. В этот раствор погружают хлорсеребряный электрод сравнения. Рабочий электрод в основном сосуде располагают вблизи кончика капилляра стеклянной трубки.

В качестве рабочего применяют точечный электрод. Вспомогательный электрод – платиновую пластинку или проволоку – в течение 2 – 3 мин обрабатывают концентрированной азотной кислотой и хорошо промывают водопроводной и дистиллированной водой.

3. После проверки схемы преподавателем гальваностат 1 и цифровой вольтметр 2 включают в сеть переменного тока. Переключатель гальваностата ставят в положение «1». Отмечают по миллиамперметру силу тока (I), а по цифровому вольтметру – соответствующее ей значение потенциала.

4. Последовательно переводят переключатель в положения «2», «3» и т.д. и каждый раз через 1 – 2 мин отмечают значения силы тока и потенциала рабочего электрода. При необходимости меняют пределы измерений миллиамперметра. Записывают значения I и $E_{\text{хсэ}}$ в таблицу опытных и расчетных данных. По окончании измерений ручки приборов ставят в исходное положение.

5. Измерения в соответствии с пп. 3 – 4 повторяют для оценки воспроизводимости результатов. По окончании измерений ручки приборов ставят в исходное положение и приборы выключают из сети.

Таблица опытных и расчетных данных

Точечный электрод: материал...; диаметр...мм; рабочая поверхность...см².

Концентрация серной кислоты... моль/л; температура опыта... °С.

Номер измерения	Сила тока I , мА	$E_{\text{хсэ}}$, В	Перенапряжение η , В	Плотность тока j , А/см ²	$\lg j$
Табелевские постоянные				$a = \dots$	$b = \dots$
Параметры перенапряжения				$\alpha = \dots$	$\lg j = \dots$

Обработка опытных данных

1. Рассчитывают значение равновесного потенциала E_p системы $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$ по формуле:

$$E_p = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = 0.0002T \lg C \gamma_{\pm}, \quad (5.23)$$

где a_{H^+} – активность ионов H^+ ; C – концентрация серной кислоты, моль/л; γ_{\pm} – средний ионный коэффициент активности в растворе серной кислоты при концентрации C и температуре опыта (см. приложение 10).

2. Для каждого значения потенциала рабочего электрода рассчитывают его величину E относительно стандартного водородного электрода (по водородной шкале) по формуле (5.19): $E = E_{\text{хсэ}} + 0,201$, где $E_{\text{хсэ}}$ – потенциал рабочего электрода относительно хлорсеребряного электрода, В.

3. Для каждого значения потенциала рабочего электрода рассчитывают величину перенапряжения по формуле (5.21).

4. Для каждого значения силы тока (I , мА) рассчитывают величину плотности тока j , А/см² по формуле (5.20) и далее $\lg j$.

5. Строят график в координатах $\lg j - \eta$.

6. Из графика выбирают точки, относящиеся к линейному участку ВС поляризационной кривой (рис. 5.2). Определив из графика тафелевские постоянные a и b , рассчитывают кинетические параметры – коэффициент переноса α и плотность тока обмена j_0 по формулам (5.22).

Содержание отчета

Отчет должен содержать формулировку задания, краткое изложение теоретических основ изучаемого вопроса, схему экспериментальной установки, последовательность выполнения работы, опытные и расчетные данные, необходимый графический материал, выводы.

Необходимые приборы и материалы

Потенциостат ПИ-50-1 в комплекте с программатором ПР-8 или гальваностат; многопредельный миллиамперметр; цифровой вольтметр ЦЦ-300; электрохимическая ячейка (Н-образный «двойной» сосуд). Электроды: рабочий точечный (Zn; Pb; Cu и т.д.), платиновый в виде пластинки или проволоки, хлорсеребряный насыщенный. Растворы: серная кислота 1 М; насыщенный раствор KCl.

Работа 5.3. Исследование катодной поляризации при электролитическом осаждении металлов из растворов простых и комплексных солей

Задание: исследовать влияние на поляризацию природы металла и добавок поверхностно-активных веществ при катодном осаждении металлов из растворов простых солей или влияние природы лиганда – при электроосаждении металлов из растворов комплексных солей.

Введение

Основы теории влияния поляризации на процесс осаждения металлов изложены в теоретической части настоящего пособия. Характерной особенностью катодного осаждения твердых металлов является образование зародышей кристаллов на поверхности электрода и их рост в результате разряда ионов – электрокристаллизация. Соотношение скорости возникновения центров кристаллизации и скорости их роста, зависящее от природы осаждаемого металла, состава электролита и режима электролиза, определяет структуру катодного отложения. Чем выше катодная поляризация при выделении металлов, тем больше скорость образования центров кристаллизации, тем более мелкокристаллическим получается осадок.

При электроосаждении из растворов простых солей величина поляризации и характер катодных осадков определяются в первую очередь природой выделяющегося металла. При электроосаждении металлов из растворов комплексных солей поляризация возрастает, что обусловлено дополнительными затратами энергии, необходимыми для разрушения прочных комплексных соединений. Поверхностно-активные вещества позволяют значительно повысить поляризацию за счет торможения электрохимической стадии катодного процесса.

Порядок выполнения работы.

1. Готовят рабочие растворы в количестве 100 мл каждого:

а) при исследовании влияния природы металла на поляризацию:

CuSO_4 ; ZnSO_4 ; CdSO_4 ; NiSO_4 с концентрацией 0,5 М;

б) исследовании влияния природы лиганда на поляризацию:

CuSO_4 – 0,2 М;

CuSO_4 – 0,2 М, трилон Б – 0,3 М;

CuSO_4 – 0,2 М, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – 0,3 М;

CuSO_4 – 0,2 М, NH_4OH (25 %) – 100 мл/л;

в) исследовании влияния ПАВ на поляризацию:

CdSO_4 – 0,1 М, H_2SO_4 – 0,2 М;

CdSO_4 – 0,1 М, H_2SO_4 – 0,2 М, желатин – 0,2 г/л;

CdSO_4 – 0,1 М, H_2SO_4 – 0,2 М, препарат ОП-10 или синтанол ДС-10 – 2 г/л.

2. В зависимости от задания преподавателя, собирают схему экспериментальной установки в соответствии с рис. 5.6 (для потенциостатических измерений) или 5.7 (для гальваностатических измерений). В качестве электролитической ячейки в работе используют Н-образный сосуд, в отдельных частях которого размещают рабочий и вспомогательный электроды. Основной сосуд с помощью стеклянной трубки, снабженной капилляром, соединен с промежуточным сосудом, который с помощью солевого мостика соединяется со стаканом, заполненным насыщенным раствором KCl . В этот раствор погружают хлорсеребряный электрод сравнения. Рабочий электрод в основном сосуде располагают вблизи кончика капилляра стеклянной трубки.

В качестве рабочего применяют точечный электрод из исследуемого металла. Вспомогательный электрод – пластинка из того же металла.

3. После проверки схемы преподавателем включают приборы в сеть переменного тока. Отмечают значения потенциала электрода без тока.

4. Подают поляризующий ток на ячейку. Отмечают по миллиамперметру силу тока (I), а по цифровому вольтметру – соответствующее ей значение потенциала.

5. Производят дальнейшее повышение тока (потенциала) и отмечают соответствующие установившиеся величины потенциала (тока). При необходимости меняют пределы измерений миллиамперметра. Записывают значения I и $E_{\text{хсэ}}$ в таблицу опытных и расчетных данных. По окончании измерений ручки приборов ставят в исходное положение.

6. Аналогичные измерения проводят для всех остальных растворов.

Таблица опытных и расчетных данных

Номер измерения	Раствор № 1				Раствор № 2			
	Сила тока I , мА	Плотность тока j , А/см ²	$E_{\text{хсэ}}$, В	E , В	Сила тока I , мА	Плотность тока j , А/см ²	$E_{\text{хсэ}}$, В	E , В

Обработка опытных данных

1. Для каждого значения потенциала рабочего электрода рассчитывают его величину E относительно стандартного водородного электрода (по водородной шкале) по формуле (5.19): $E = E_{\text{хсэ}} + 0,201$,

где $E_{\text{хсэ}}$ – потенциал рабочего электрода относительно хлорсеребряного электрода, В.

2. Для каждого значения силы тока (I , мА) рассчитывают величину плотности тока j , А/см² по формуле (5.20).

3. Строят график в координатах $j - E$ (рис. 5.3, 5.4).

4. Рассчитывают величину поляризации для разных растворов при одинаковой плотности тока по формуле (5.1)

Содержание отчета

Отчет должен содержать формулировку задания, краткое изложение теоретических основ изучаемого вопроса, схему экспериментальной установки, последовательность выполнения работы, опытные и расчетные данные, необходимый графический материал, выводы.

Необходимые приборы и материалы

Потенциостат ПИ-50-1 в комплекте с программатором ПР-8 или гальваностат; многопредельный миллиамперметр; цифровой вольтметр ЦЦ-300; электрохимическая ячейка (Н-образный «двойной» сосуд). Electrodes: рабочий точечный, вспомогательный в виде пластинки, хлорсеребряный насыщенный.

Работа 5.4. Исследование анодного растворения и пассивации металлов

Задание: исследовать зависимость плотности тока от потенциала при анодной поляризации металлов и определить влияние активирующих добавок на пассивацию анода.

Введение

При анодной поляризации металл, в зависимости от приложенного потенциала, может находиться в различных состояниях – активного растворения, пассивации, транспассивного растворения. Типичная анодная поляризационная кривая для многих металлов имеет вид, представленный на рис. 5.5. Вид поляризационной кривой зависит от природы металла, состава раствора и температуры.

Анодная пассивность имеет большое практическое значение. В некоторых случаях это явление полезно, поскольку обеспечивает работу нерастворимых анодов, на которых осуществляют реакции окисления ионов и недиссоциированных соединений. Анодное пассивирование алюминия, магния, железа и др. используют для создания на них антикоррозионных покрытий. Если анодный процесс необходимо вести с растворением металла (в гальванотехнических процессах, при электрорафинировании металлов) пассивация представляет собой вредное явление, которое необходимо устранить.

Порядок выполнения работы

1. Готовят рабочие растворы в количестве 100 мл каждого:

а) $\text{H}_2\text{SO}_4 - 1 \text{ M}$; б) $\text{H}_2\text{SO}_4 - 1 \text{ M}$, $\text{NaCl} - 0,1 \text{ M}$.

2. Собирают схему экспериментальной установки для потенциостатических измерений в соответствии с рис. 5.6. В качестве электролитической ячейки в работе используют H-образный сосуд (рис.5.7), в отдельных частях которого размещают рабочий и вспомогательный электроды. Основной сосуд с помощью стеклянной трубки, снабженной капилляром, соединен с промежуточным сосудом, который с помощью солевого мостика соединяется со стаканом, заполненным насыщенным раствором KCl . В этот раствор погружают хлорсеребряный электрод сравнения. Рабочий электрод в основном сосуде располагают вблизи кончика капилляра стеклянной трубки.

В качестве рабочего применяют точечный электрод из исследуемого металла. Вспомогательный электрод – пластинка из того же металла или платины.

3. После проверки схемы преподавателем включают потенциостат ПИ-50-1 и программатор ПР-8 в цепь переменного тока и выдерживают не менее 5 мин для стабилизации режима работы. На потенциостате должны быть нажаты кнопки «Ячейка отключена» и «Потенциостат».

5. Производят измерение потенциала рабочего электрода относительно хлорсеребряного электрода сравнения в отсутствие тока по встроенному вольтметру потенциостата. Значение $E_{\text{хсэ}}$ записывают в таблицу опытных и расчетных данных.

6. С помощью программатора задают значение потенциала на 30 – 50 мВ превышающее начальное значение без тока, после чего подают поляризующий ток на ячейку нажатием на потенциостате кнопки «1 А/В». Контролируют значение потенциала по вольтметру потенциостата. Значение силы тока контролируют по миллиамперметру. После стабилизации тока величины $E_{\text{хсэ}}$ и I записывают в таблицу опытных и расчетных данных.

Производят дальнейшее повышение потенциала на 30 – 50 мВ и отмечают установившиеся величины тока, соответствующие каждому значению потенциала. После того, как будет потенциал, соответствующий полной пассивации, значения силы тока с ростом потенциала почти не меняются (участок de , рис. 5.5). По достижении этого участка потенциал изменяют с шагом 100 мВ до тех пор, пока вновь не начнется увеличение тока с ростом потенциала. Получив несколько точек на этом участке, измерения заканчивают. Нажимают кнопку «Ячейка отключена» на потенциостате, переключатели задающего напряжения на программаторе возвращают в исходное положение.

7. Аналогичное исследование проводят во втором растворе.

8. Измеряют размеры рабочего электрода для определения величины его поверхности.

Таблица опытных и расчетных данных

№ п/п	Потенциал РЭ, В		Сила тока, мА	Плотность тока, А/см ²
	$E_{\text{хсэ}}$	E		

Обработка опытных данных

1. Для каждого значения потенциала рабочего электрода рассчитывают его величину E относительно стандартного водородного электрода по формуле (5.19): $E = E_{\text{хсэ}} + 0,201$, В.

2. Для каждого значения силы тока (I , мА) рассчитывают величину плотности тока j , А/см² по формуле (5.20): $j = 10^{-3}I/S$, где S – поверхность рабочего электрода, см² (для точечного электрода – площадь круга).

3. Для каждой серии опытных данных на одном графике строят кривые зависимости $E - j$.

4. Делают выводы относительно влияния состава раствора на поведение металлов при анодной поляризации.

Содержание отчета

Отчет должен содержать формулировку задания, краткое изложение теоретических основ изучаемого вопроса, схему экспериментальной установки, последовательность выполнения работы, опытные и расчетные данные, необходимый графический материал, выводы.

Необходимые приборы и материалы

Потенциостат ПИ-50-1 в комплекте с программатором ПР-8; многопредельный миллиамперметр; электрохимическая ячейка (рис. 5.7). Электроды: никелевый или железный точечный, никелевый или железный в виде пластинки, хлорсеребряный насыщенный. Растворы: H₂SO₄ – 1 М; H₂SO₄ – 1 М, NaCl – 0,1 М; насыщенный раствор KCl.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия. 2001. 624 с.
2. Лукомский Ю.Я., Гамбург Ю.Д. Физико-химические основы электрохимии. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект». 2008. 424 с.
3. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. 4-е изд. М.: Высш. шк. 1984. 519 с.
4. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия / Под ред. А.Л. Ротиняна. Л.: Химия. 1981. 424 с.
5. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. 8-е изд. Л.: Химия. 1983. 232 с.
6. Добош Д. Электрохимические константы. М.: Мир. 1980. 365 с.
7. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия. 1981. 488 с.
8. Практикум по электрохимии / Под ред. Б.Б. Дамаскина. М.: Высш. шк. 1991. 288 с.
9. Практикум по физической химии / Под ред. В.В. Буданова и Н.К. Воробьева. 5-е изд. М.: Химия. 1986. 352 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Электрохимические эквиваленты и плотность некоторых металлов

Металл	Окисленная форма	Электрохимический эквивалент		Плотность, г/см ³
		Мг/Кл	г/(А·ч)	
Железо	Fe ²⁺	0,289	1,042	7,87
Кадмий	Cd ²⁺	0,582	2,097	8,65
Кобальт	Co ²⁺	0,305	1,099	8,84
Медь	Cu ²⁺	0,329	1,186	8,98
Никель	Ni ²⁺	0,304	1,095	8,90
Олово	Sn ²⁺	0,615	2,214	7,30
Серебро	Ag ⁺	1,118	4,025	10,50
Цинк	Zn ²⁺	0,339	1,220	7,12

Приложение 2

Давление насыщенного пара воды при различных температурах

T, °C	10	15	20	25	30
P ₁ , мм рт.ст.	9,20	12,78	17,53	23,75	31,82

Приложение 3

Предельная молярная электрическая проводимость
некоторых ионов в воде при 25°C

Катион	$\lambda^{\infty} \cdot 10^4$, См·м ² /моль	Анион	$\lambda^{\infty} \cdot 10^4$, См·м ² /моль
Ag ⁺	61,9	CNS ⁻	66,5
½ Cu ²⁺	56,6	Cl ⁻	70,4
H ₃ O ⁺	349,8	NO ₃ ⁻	71,5
Na ⁺	50,1	OH ⁻	198,3
NH ₄ ⁺	73,5	½ SO ₄ ²⁻	80,0
½ Ni ²⁺	54,0	HCOO ⁻	54,6
CH ₃ NH ₃ ⁺	58,7	CH ₃ COO ⁻	40,9
(CH ₃) ₂ NH ₂ ⁺	51,9	C ₂ H ₅ COO ⁻	35,8
C ₂ H ₅ NH ₃ ⁺	34,3	C ₆ H ₅ COO ⁻	32,3

Приложение 4

Удельная электрическая проводимость 0,02 М раствора KCl

t, °C	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
κ, См/м	0,2243	0,2294	0,2345	0,2397	0,2449	0,2501	0,2553	0,2606	0,2659	0,2712	0,2765

Приложение 5

Ионное произведение воды в интервале температур 15 – 30°C

t, °C	k _B ·10 ¹⁴	t, °C	k _B ·10 ¹⁴	t, °C	k _B ·10 ¹⁴
15	0,451	21	0,742	24	0,948
18	0,570	22	0,802	25	1,008
20	0,681	23	0,868	30	1,469

Приложение 6

Значения констант диссоциации некоторых кислот и оснований ($pK = -\lg K$)

Кислота	pK_a	Основание	pK_b
H_2CO_3	6,37*	NH_4OH	4,75
H_3PO_4	2,12*	$Zn(OH)_2$	8,80*
CH_3COOH	4,46	$Pb(OH)_2$	3,02*

* – даны значения pK_1 .

Приложение 7

Исходные растворы солей, их молярные массы и стандартные значения pH гидратообразования pH_r^0 ($a = 1$).

Соль	М, г/моль	Гидроксид	pH_r^0
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	666	$Al(OH)_3$	3,1
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	250	$Cu(OH)_2$	4,5
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	288	$Zn(OH)_2$	5,7
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	281	$Co(OH)_2$	6,4
$CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$	257	$Cd(OH)_2$	7,0
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	281	$Ni(OH)_2$	7,1
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	247	$Mg(OH)_2$	8,4

Приложение 8

Исходные растворы солей ($C = 1 M$), молярные массы солей

Соли, дающие при гидролизе кислую реакцию	М, г/моль	Соли, дающие при гидролизе щелочную реакцию	М, г/моль
NH_4Cl	54,5	CH_3COONa	82
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	288	Na_2CO_3	106
$Pb(NO_3)_2$	331	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	380

Приложение 9

Средние ионные коэффициенты активности в водных растворах $AgNO_3$ и KCl при $25^\circ C$

Электролит	Концентрация, моль/кг						
	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0
$AgNO_3$	0,90	0,86	0,79	0,72	0,64	0,51	0,40
KCl	0,90	0,87	0,82	0,77	0,72	0,65	0,60

Приложение 10

Средние ионные коэффициенты активности в водных растворах серной кислоты в интервале $0 - 40^\circ C$

Концентрация, моль/л	γ_{\pm} при температуре, $^\circ C$				
	0	10	20	30	40
0,1	0,341	0,307	0,287	0,254	0,227
0,2	0,271	0,243	0,219	0,199	0,161
0,5	0,202	0,181	0,162	0,147	0,133
1,0	0,173	0,153	0,137	0,123	0,111

Приложение 11

Значения ЭДС и температурного коэффициента ЭДС некоторых обратимых гальванических элементов при 298 К

Система	E , В	$(\partial E/\partial T)_P$, В/К
Zn ZnSO ₄ , 1 М CuSO ₄ , 1 М Cu	1,0934	$-4,3 \cdot 10^{-4}$
Cd CdCl ₂ , нас. AgCl, Ag	0,6753	$-6,5 \cdot 10^{-4}$
Zn ZnCl ₂ , 0,56 М AgCl, Ag	1,0150	$-4,02 \cdot 10^{-4}$
Pb, PbSO ₄ , Na ₂ SO ₄ , нас. Hg ₂ SO ₄ , Hg	0,9647	$+1,74 \cdot 10^{-4}$

Приложение 12

Значения потенциала хлорсеребряного электрода, содержащего насыщенный раствор KCl, в интервале температур 15 – 25°C

t , °C	$E_{хсэ}$, В	t , °C	$E_{хсэ}$, В	t , °C	$E_{хсэ}$, В
15	0,209	19	0,205	23	0,201
16	0,208	20	0,204	24	0,200
17	0,207	21	0,203	25	0,199
18	0,206	22	202		

Приложение 13

Платинирование платиновых электродов

Платинирование производится электролитическим методом. Сосуд, предназначенный для измерения электрического сопротивления раствора, заполняют раствором, содержащим 3 г платинохлористоводородной кислоты и 0,25 г ацетата свинца в 100 мл воды. Электроды присоединяют к источнику постоянного тока В-24 и, повышая напряжение, увеличивают силу тока до момента обильного выделения газов на электродах. Через каждые 0,5 минуты меняют полярность электродов пока они не покроются слоем платиновой черни (при платинировании свежих электродов примерно 10 мин, при повторном платинировании – 2 – 3 мин).

По окончании процесса рабочий раствор сливают в емкость, в которой он хранился (НЕ ВЫЛИВАТЬ В КАНАЛИЗАЦИЮ!), промывные воды сливают в специальный сборник. Сосуд тщательно промывают дистиллированной водой и заливают разбавленным раствором серной кислоты (примерно 10%). Через раствор вновь пропускают электрический ток в течение нескольких минут, причем оба платиновых электрода, впаянных в стенки сосуда, подключаются к отрицательному полюсу источника тока, а к положительному – платиновая проволока, дополнительно помещенная в сосуд с раствором. Эта операция необходима для удаления из платиновой черни адсорбированного хлора, который переходит на катоде в хлористый водород, растворяющийся в воде. Платинированные электроды следует хранить в дистиллированной воде.

СОДЕРЖАНИЕ

1. Химическое действие электрического тока	
Теоретическая часть	3
Экспериментальная часть	7
2. Электрическая проводимость растворов электролитов и числа переноса ионов	
Теоретическая часть	15
Экспериментальная часть	24
3. Термодинамика растворов электролитов	
Теоретическая часть	36
Экспериментальная часть	38
4. Термодинамика обратимых электродных процессов	
Теоретическая часть	47
Экспериментальная часть	50
5. Кинетика электродных процессов	
Теоретическая часть	53
Экспериментальная часть	64
Список литературы	79
Приложения	80

Балмасов Анатолий Викторович
Лукомский Юрий Яковлевич

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ
ЭЛЕКТРОХИМИИ

Учебное пособие

Редактор О.А. Соловьева

Подписано в печать 7.08.2008. Формат 60×84 1/16. Бумага писчая. Усл. печ.л.
4,65. Уч.-изд. л. 5,16. Тираж 100 экз. Заказ

ГОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический
университет.

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и
финансов ГОУ ВПО «ИГХТУ»

153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7.