

**КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. А.М. БУТЛЕРОВА**
Кафедра физической химии

Ю.А. ЛИСИЦЫН

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

*Методические разработки к общему практикуму
по физической химии для студентов Химического
института*

Казань – 2021

УДК 544.6

*Публикуется по решению учебно-методической комиссии Химического
института им. А.М. Бутлерова
Протокол № 6 от 22 апреля 2021 года*

Рецензенты:

доктор химических наук, старший научный сотрудник **В.В. Янилкин**
(ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН);
кандидат химических наук, доцент **Л.З. Манапова** (КФУ)

Лисицын Ю.А.

Электрохимия. Методические разработки к общему практикуму по физической химии для студентов Химического института: учебно-методическое пособие / Ю.А. Лисицын. – Казань: Казанский федеральный университет, 2021. – 82 с.

В пособии рассмотрены теоретические вопросы и лабораторные работы по трём основным темам электрохимии.

© Казанский федеральный университет, 2021
© Лисицын Ю.А.

ВВЕДЕНИЕ

Данные методические разработки предназначены для студентов 3–4 курсов Химического института, выполняющих работы в электрохимической лаборатории общего практикума по физической химии.

Практические задания охватывают три базовых раздела электрохимии: «Электропроводность растворов электролитов», «Электродвижущая сила электрохимической цепи» и «Электролиз». Описание методик эксперимента по каждому из разделов предваряется изложением соответствующего теоретического материала в объёме, достаточном для осознанного выполнения студентами лабораторных работ. Методические разработки завершаются приложениями, содержащими справочные данные, необходимые для выполнения расчётов, а также словарь некоторых электрохимических терминов, и списком использованной литературы.

По завершении каждой лабораторной работы студенты должны оформить и представить преподавателю письменный отчёт, включающий название работы, её цель, перечень использованных приборов и материалов, описание хода работы, позволяющее воспроизвести эксперимент и в отсутствие методических разработок, основные формулы, используемые в расчётах, а также уравнения реакций, протекающих в той или иной исследуемой системе. Отчёт должен завершаться выводом(ами) и, при необходимости, объяснением результатов, не вполне соответствующих теоретическим.

1. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

1. 1. Теоретическая часть

Перед выполнением работ необходимо ознакомиться со следующими теоретическими вопросами: проводники первого рода и второго рода; электролиты (слабые, сильные, симметричные, несимметричные, ионогены, ионофоры); электропроводность электролитов и их растворов, разновидности электропроводности (полная, удельная, эквивалентная, молярная); сольватация ионов; электрофоретический, релаксационный, Вина¹ и Дебая² – Фалькенгагена эффекты; ассоциация ионов; числа переноса; подвижности ионов водорода и гидроксила в водных растворах; методы оценки электропроводности и их использование в аналитической практике (отнесение электролита к сильному или слабому, определение произведения растворимости труднорастворимой соли и константы диссоциации слабого электролита, кондуктометрия).

Электропроводность (электрическая проводимость) – способность вещества пропускать электрический ток под воздействием электрического поля, а также физическая величина, количественно характеризующая эту способность. В зависимости от вида носителей зарядов проводимость проводников может быть электронной (проводники первого рода), ионной (проводники второго рода или электролиты) или смешанной.

При постоянном напряжении полной электропроводностью проводника (L) называется величина, обратная его активному сопротивлению (R):

$$L = \frac{1}{R}. \quad (1.1)$$

Для однородного изолированного проводника постоянного сечения

$$R = \rho \frac{l}{s}, \quad (1.2)$$

где ρ , l и s – соответственно удельное сопротивление, длина и площадь поперечного сечения проводника. Величина $1/\rho = \kappa$ (точнее κ или χ , каппа)

¹ Вильгельм Карл Вин (1864–1928) – немецкий физик, Нобелевский лауреат по физике 1911 г.

² Петер Йозеф Вильгельм Дебай (1884–1966) – нидерландско-американский физик, Нобелевский лауреат по химии 1936 г.

называется удельной электропроводностью проводника. Её размерность в системе СИ (см. Приложение 1) – $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ или $\text{См}/\text{м}$ ($\text{Ом}^{-1} = \text{См}$, си-менс).

Для электролитов и их растворов s и l в уравнении (1.2) представля-ют собой площади поверхностей 2 электродов, обращённых друг к другу (рабочие площади), и расстояние между ними. При условии равномерного распределения плотности тока (i) по рабочим поверхностям электродов *удельная электропроводность – электропроводность объёма электроли-та (или его раствора), заключённого между двумя электрохимически инертными плоскопараллельными электродами, имеющими площади по 1 м^2 и расположенными друг от друга на расстоянии 1 м .*

Электропроводность раствора электролита обеспечивается за счёт потоков миграции всех присутствующих в нём ионов различных видов y , и в отсутствие градиентов концентраций ионов, то есть при градиенте хи-мического потенциала, равном нулю ($\text{grad } \mu_y = 0 \text{ В}$),

$$\kappa = \frac{i}{X} = F \sum_y (|z_y| c_y u_y) = \sum_y (|z_y| c_y \lambda_y). \quad (1.3)$$

Здесь $X = -\text{grad } \phi$ – напряжённость электрического поля ($\text{В}/\text{м}$); F – число Фарадея³ (заряд 1 моля положительных элементарных электрических за-рядов, $F = N_A q_0 = 96485 \text{ Кл}$ или $\text{Кл}/\text{моль}$); z_y и c_y – зарядовое число и мо-лярная концентрация ионов вида y ; u_y – электрическая подвижность или просто подвижность иона y ($\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$) – средняя скорость иона при напряжённости поля $1 \text{ В}/\text{м}$ [$u_y = \pm v/X$. Ранее использовавшееся название u_y – абсолютная скорость движения иона; для большинства простых ионов $v \approx (4-8) \cdot 10^{-8} \text{ м}/\text{с}$]; $\lambda_y = F u_y$ – ионная электропроводность или подвиж-ность одного грамм-эквивалента ионов вида y .

Доля тока, создаваемая (переносимая) ионами одного вида j (t_j), называется числом переноса этих ионов:

$$t_j = \frac{i_j}{i} = \frac{|z_j| c_j \lambda_j}{\sum_y (|z_y| c_y \lambda_y)} = \frac{|z_j| c_j \lambda_j}{\kappa}. \quad (1.4)$$

³ Майкл Фарадей (1791–1867) – выдающийся английский физик и химик, установив-ший, в частности, законы электролиза.

Очевидно, что сумма чисел переноса всех разновидностей ионов, присутствующих в растворе, равна единице.

В растворителе электролит $K_{v_+}A_{v_-}$ диссоциирует на сольватированные в той или иной мере катионы и анионы:



В зависимости от природы и концентрации электролита, природы растворителя и условий эксперимента (в частности, температуры и наличия электрического поля) степень диссоциации (α), то есть доля диссоциировавших молекул, может изменяться от нуля до единицы.

Величина $z_3 = v_+ z_+ = v_- |z_-|$, соответствующая числу элементарных зарядов каждого знака, возникающих при диссоциации одной молекулы электролита, называется его зарядовым числом [знание z_3 позволяет легко переходить от молярной (c_M , моль/л) к нормальной (c_N , г-экв/л) концентрации раствора электролита: $z_3 c_M = c_N$].

В бинарном растворе электролита (растворитель + одно растворённое вещество) концентрация катионов составляет $\alpha v_+ c_M$, анионов - $\alpha v_- c_M$. Следовательно, в соответствии с уравнениями (1.3) и (1.4) удельная электропроводность

$$\kappa = \alpha z_3 c_M F (u_+ + u_-) = \alpha z_3 c_M (\lambda_+ + \lambda_-) \quad (1.6)$$

или

$$\kappa = \alpha c_N F (u_+ + u_-) = \alpha c_N (\lambda_+ + \lambda_-), \quad (1.6')$$

а числа переноса катиона и аниона

$$t_+ = \frac{i_+}{i} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad \text{и} \quad t_- = \frac{i_-}{i} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}. \quad (1.7)$$

В отсутствие проблемы растворимости зависимость удельной электропроводности водного раствора электролита от концентрации проходит через максимум (рис. 1.1).

Повышение κ с ростом концентрации электролита обусловлено увеличением числа заряженных частиц в растворе. Однако с возрастанием концентрации ионов происходит снижение скорости их движения вследствие повышения вязкости среды и усиления ион-ионных взаимодействий (электрофоретический и релаксационный эффекты), которые примерно на

порядок сильнее ион-дипольных. Кроме того, при превышении некоторой пороговой концентрации межйонные взаимодействия возрастают настолько, что начинаются процессы ассоциации (образование ионных пар, тройников и других более сложных частиц), приводящие к снижению как количества свободных ионов, так и скорости переноса заряда за счёт появления в растворе объёмных частиц. В результате этих явлений рост κ с увеличением концентрации электролита замедляется, а затем κ начинает уменьшаться.

κ , См/м

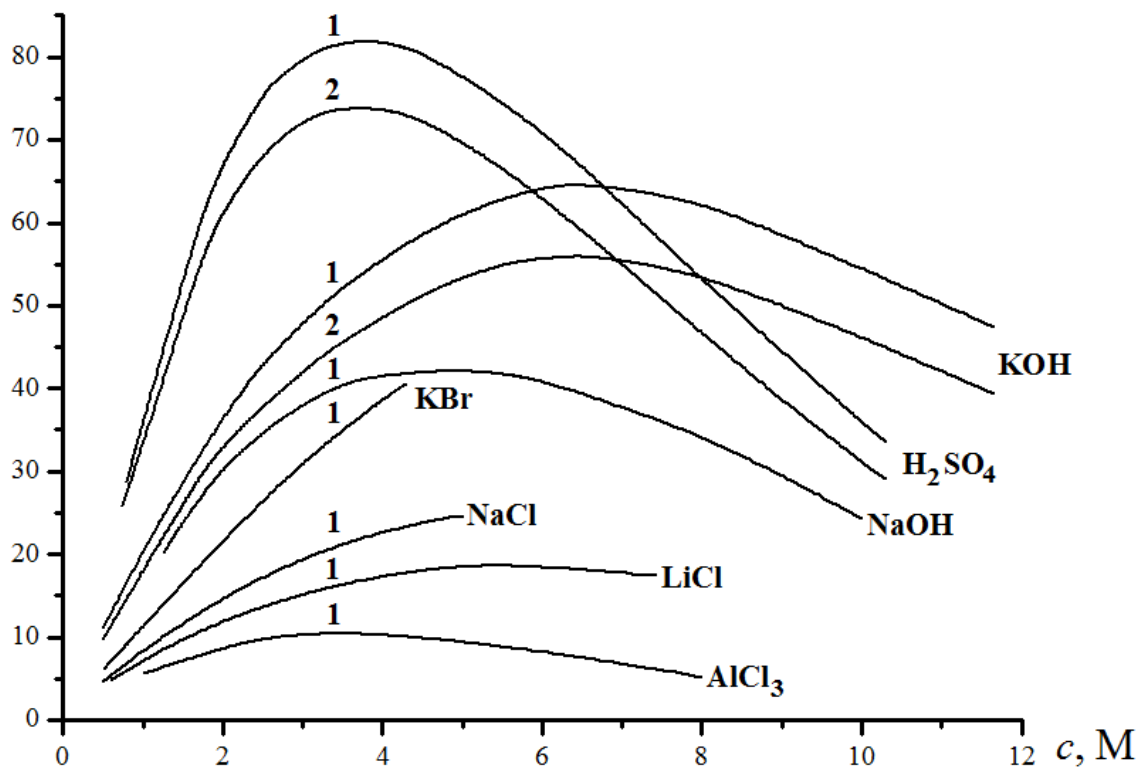


Рис. 1.1. Влияние концентрации некоторых электролитов на удельную электропроводность их водных растворов при температурах 25 (1) и 18 °C (2)

В случае растворов слабых электролитов, концентрации ионов в которых малы, межйонные взаимодействия практически не оказывают влияние на κ . При контакте же двух противоположно заряженных ионов, не испытывающих воздействия других ионов, образуется не ионная пара, а молекула электролита, поэтому в первом приближении можно считать, что снижение удельной электропроводности растворов слабых электролитов связано с уменьшением α (для сильных электролитов степень диссоциации также оказывает существенное влияние на κ , но в более концен-

трированных растворах, которые в данных методических разработках не рассматриваются).

Для выделения эффектов ион-ионных взаимодействий, а также рассмотрения свойств ионов в электрическом поле в отсутствие вышеупомянутых явлений введено понятие эквивалентной электропроводности (Λ).

$$\Lambda = \frac{\varkappa}{c_H}. \quad (1.8)$$

Эквивалентная электропроводность – электропроводность объёма раствора, содержащего 1 грамм-эквивалент электролита и заключённого между двумя инертными плоскопараллельными электродами, расположенными друг от друга на расстоянии 1 м (о связи эквивалентной электропроводности с молярной, также используемой в литературе, см. Приложение 1). Размерность Λ в системе СИ – м²/(Ом · г-эquiv) или См · м²/г-эquiv. Концентрация в уравнении (1.8) дана в г-эquiv/м³, поэтому для использования в расчётах более привычной концентрации, выраженной в г-эquiv/л, знаменатель в уравнении (1.8) необходимо умножить на 1000 (1 г-эquiv/л = = 10³ г-эquiv/м³):

$$\Lambda = \frac{\varkappa}{1000 c_H}. \quad (1.8')$$

В соответствии с определением эквивалентной электропроводности снижение количества переносчиков тока в единице объёма при разбавлении раствора компенсируется увеличением рабочей площади электродов, то есть если бы потоки мигрирующих ионов не зависели от межйонных взаимодействий, то величина Λ оставалась бы постоянной при любых концентрациях электролита. В реальных же водных растворах Λ возрастает с уменьшением концентрации электролита (рис. 1.2).

В случае сильных электролитов электропроводность стремится к предельному значению Λ^0 , отвечающему отсутствию ион-ионных взаимодействий, тогда как в растворах слабых электролитов, в которых взаимодействие ионов противоположного знака приводит к непосредственному образованию молекул электролита уже при очень низких концентрациях заряженных частиц, выход Λ на предел экспериментально наблюдать не удаётся (рис. 1.2).

Из уравнений (1.6') и (1.8) следует, что

$$\Lambda = \alpha (\lambda_+ + \lambda_-). \quad (1.9)$$

Для разбавленных растворов сильных электролитов $\alpha \longrightarrow 1$, и

$$\Lambda = \lambda_+ + \lambda_-. \quad (1.10)$$

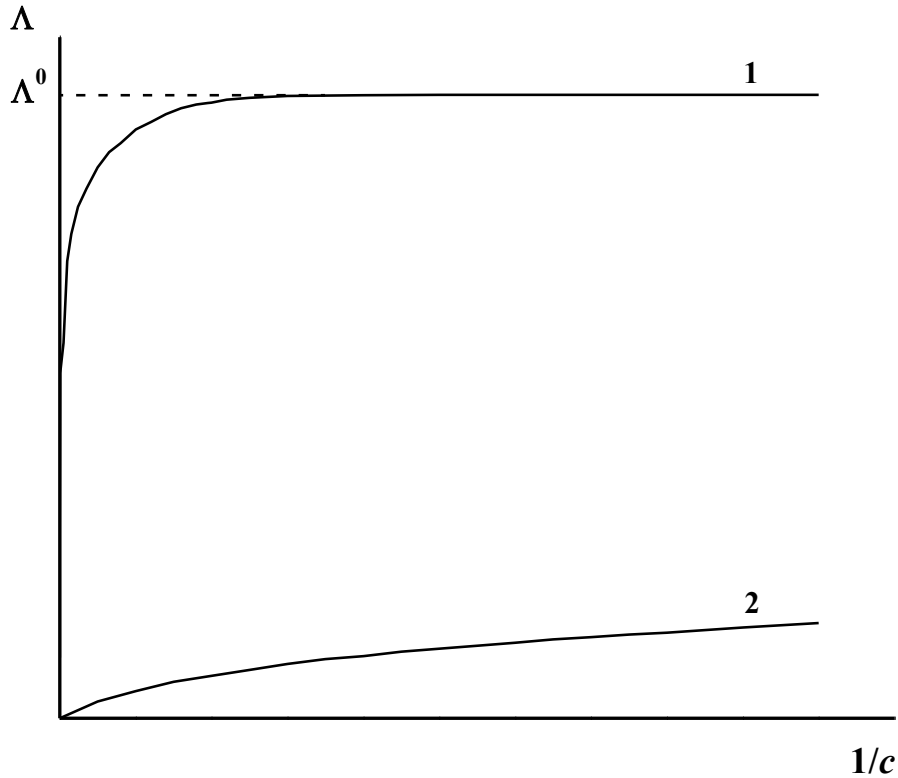


Рис. 1.2. Типичные зависимости эквивалентной электропроводности от обратной концентрации сильного (1) и слабого (2) электролитов

При бесконечном разбавлении, когда ион-ионные взаимодействия отсутствуют, Λ соответствует своему максимальному предельному значению Λ^0 .

$$\Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0, \quad (1.11)$$

где λ_+^0 и λ_-^0 – предельные электропроводности катионов и анионов электролита. Подстановка λ_+^0 и λ_-^0 в уравнение (1.7) даёт предельные числа переноса катионов и анионов:

$$t_j^0 = \lambda_j^0 / \Lambda^0. \quad (1.12)$$

Уравнение (1.11) отражает закон Кольрауша⁴, в соответствии с которым в бесконечно разбавленном растворе ионы каждого вида переносят электрический ток независимо друг от друга. При не очень малых концентрациях этот закон нарушается – реальное значение λ_j зависит не только от концентрации, но и от природы других ионов. При комнатной температуре в 1 М растворах KCl и KNO₃, например, λ_{K^+} составляет соответственно $47,7 \cdot 10^{-4}$ и $41,3 \cdot 10^{-4}$ См · м²/Г-экв.

С учётом равенств (1.9) и (1.11) для бинарных растворов электролитов, в которых не протекают процессы ассоциации, связь между Λ и Λ^0 может быть выражена уравнением

$$\Lambda = \alpha f_u \Lambda^0, \quad (1.13)$$

где $f_u = (u_+ + u_-) / (u_+^0 + u_-^0)$ – коэффициент подвижности, отражающий степень падения общей подвижности ионов в реальном растворе вследствие проявления межионных взаимодействий.

В разбавленных растворах сильных электролитов $\alpha \rightarrow 1$, поэтому снижение величины Λ с ростом концентрации связано только с уменьшением f_u :

$$\Lambda = f_u \Lambda^0. \quad (1.14)$$

В разбавленных же растворах слабых электролитов $f_u \rightarrow 1$, и равенство (1.13) трансформируется в одно из уравнений теории Аррениуса⁵:

$$\Lambda = \alpha \Lambda^0. \quad (1.15)$$

При концентрациях сильного электролита примерно до $2 \cdot 10^{-3}$ М эквивалентная электропроводность снижается практически прямолинейно с увеличением $c_m^{1/2}$ («закон квадратного корня»):

$$\Lambda = \Lambda^0 - B \sqrt{c_m}. \quad (1.16)$$

⁴ Фридрих Вильгельм Георг Кольрауш (1840–1910) – немецкий физик, физикохимик и электротехник.

⁵ Сванте Август Аррениус (1859–1927) – шведский физикохимик, Нобелевский лауреат по химии 1903 г.

В уравнении (1.16), впервые полученном Кольраушем экспериментально для 1,1-валентных электролитов (существует также мнение, что Кольрауш экспериментально установил прямолинейную зависимость Λ от $c_m^{1/2}$, а данное уравнение позднее предложили Дебай и Хюккель⁶), константа B зависит от температуры, величин зарядов ионов (но не их природы), диэлектрической проницаемости и вязкости среды (растворителя). В соответствии с уравнением Кольрауша величина Λ^0 для сильных электролитов может быть найдена экстраполяцией экспериментальной прямой в координатах $\Lambda - c_m^{1/2}$ к $c_m = 0$ (рис. 1.3).

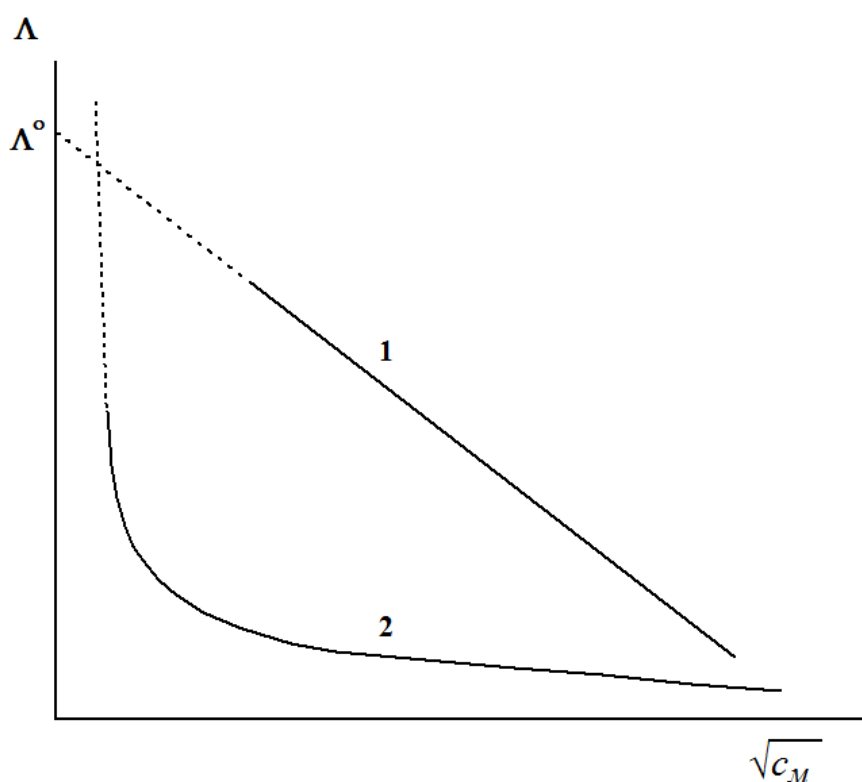


Рис. 1.3. Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации сильного (1) и слабого (2) электролитов

Выполнение закона «квадратного корня» при малых концентрациях исследуемого электролита служит экспериментальным критерием того, что данный электролит является сильным.

Онзагер⁷, развивший теорию сильных электролитов Дебая – Хюккеля

⁶ Эрх Арманд Артур Йозеф Хюккель (1896–1980) – немецкий физик и химик.

⁷ Ларс Онзагер (1903–1976) – норвежско-американский физикохимик и физик, Нобелевский лауреат по химии 1968 г.

применительно к интерпретации электропроводности, показал, что величина эмпирической константы в уравнении (1.16) определяется электрофоретическим и релаксационным эффектами. Для симметричных электролитов

$$\Lambda = \Lambda^0 - (2b_3 + b_p \Lambda^0) \sqrt{c_m}, \quad (1.17)$$

произведения $2b_3$ и $b_p \Lambda^0$ отражают влияние соответствующих эффектов межйонных взаимодействий. В случае 1,1-валентных электролитов

$$b_3 = \frac{\text{const}_1}{\eta(\varepsilon T)^{1/2}}, \quad b_p = \frac{\text{const}_2}{(\varepsilon T)^{3/2}},$$

где η , ε и T – соответственно динамическая вязкость, статическая диэлектрическая проницаемость и температура раствора в градусах Кельвина.

Для водных растворов 1,1-валентных электролитов при 25 °С уравнение (1.17) имеет вид

$$\Lambda = \Lambda^0 - (6,04 \cdot 10^{-3} + 0,23 \Lambda^0) \sqrt{c_m} \quad (1.18)$$

и количественно согласуется с экспериментальными данными при концентрациях $< 10^{-3}$ М.

В обычных условиях для многих электролитов, не дающих при растворении ионы водорода или гидроксила, значения Λ^0 лежат в пределах $(1,05-1,55) \cdot 10^{-2}$ См \cdot м²/г-экв. То есть вклады электрофоретического и релаксационного эффектов в снижение Λ^0 составляют соответственно около 60–70% и 40–30%.

Теория Дебая – Хюккеля – Онзагера даёт объяснение и экспериментально наблюдаемой зависимости чисел переноса от концентрации полностью диссоциированного электролита. В случае 1,1-валентного электролита

$$t_j = \frac{1}{2} + \frac{\Lambda^0 (t_j^0 - 0,5)}{\Lambda^0 - 2b_3 \sqrt{c_m}}. \quad (1.19)$$

Если $t_j^0 = 0,5$, то t_j не зависит от концентрации. При $t_j^0 > 0,5$ и $t_j^0 < 0,5$ возрастание c_m приводит соответственно к увеличению и уменьшению t_j .

Учитывая, что при описании электропроводности электролита необходимо принимать в расчёт только его диссоциированную часть, для слабого электролита уравнение Онзагера можно представить как

$$\Lambda = \alpha \Lambda^0 - \alpha (2b_3 + b_p \Lambda^0) \sqrt{\alpha c_m}. \quad (1.20)$$

Следовательно, уравнение теории Аррениуса (1.15) является справедливым только в случае очень низких концентраций, когда можно пренебречь величиной $\alpha \cdot (2b_3 + b_p \Lambda^0) \cdot (\alpha c_m)^{1/2}$.

Зависимость степени диссоциации от концентрации раствора приводит к тому, что для слабых электролитов график в координатах $\Lambda - c_m^{1/2}$ не является прямолинейным (рис. 1.3); величина Λ^0 не может быть определена экстраполяцией и рассчитывается, как правило, по уравнению (1.11) с использованием значений λ_j^0 , полученных в бинарных растворах сильных электролитов [значения Λ^0 , t_+^0 и t_-^0 сильного электролита находят экспериментально, а λ_j^0 вычисляют с помощью формулы (1.12)].

Электропроводность растворов электролитов существенно зависит от температуры (см., например, рис. 1.1). Для водных сред в обычно используемом интервале температур ($t = 15-60$ °С) повышение t разбавленного электролита на один градус приводит к возрастанию его эквивалентной электропроводности на 2–2,5 %. Увеличение Λ , α и L с ростом температуры обусловлено снижением вязкости среды и частичной десольватацией ионов (уменьшением размеров носителей тока).

В упрощённом виде температурную зависимость предельной электропроводности ионов в этих условиях можно представить эмпирическим уравнением

$$\lambda_{j,t}^0 = \lambda_{j,25}^0 [1 + \beta(t - 25)], \quad (1.21)$$

в котором $\lambda_{j,25}^0$ – электропроводность при 25 °С, β – температурный коэффициент, зависящий от природы данного иона.

Следует отметить, что с повышением температуры уменьшаются не только η и степень сольватации ионов, но и диэлектрическая проницаемость растворителя. Снижение же ϵ ведёт к возрастанию сил межмолекулярного взаимодействия, что находит отражение для слабого и сильного электролитов в уменьшении соответственно степени диссоциации и коэффициента f_u . Поэтому при высоких температурах влияние ϵ на электропроводность может превалировать над влиянием на неё η и процессов десольва-

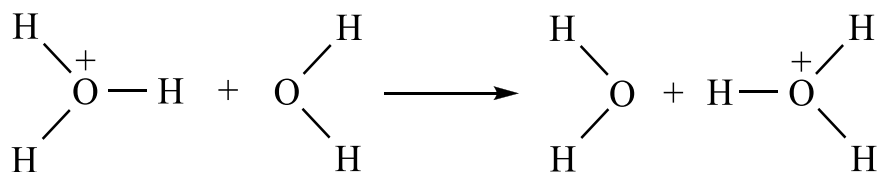
тации. В частности, при $t > 100$ °С может наблюдаться снижение электропроводности.

При фиксированной температуре зависимости λ_j^0 от кристаллографических радиусов катионов и анионов проходят через максимумы (см., например, табл. 1 Приложения 2, ряды $\text{Li}^+ - \text{Cs}^+$ и $\text{F}^- - \text{I}^-$). Такой характер изменения электропроводности обусловлен различной степенью сольватации (гидратации) ионов, несущих одинаковые заряды. Меньший по размерам ион, создаёт вокруг себя более сильное электрическое поле, вследствие чего он более сольватирован. Увеличение кристаллографического радиуса сопровождается уменьшением радиуса гидратированного иона и повышением его подвижности. Однако при определённых собственных размерах иона, когда плотность заряда на нём уже не может удержать прочную сольватную оболочку, при дальнейшем увеличении кристаллографического радиуса наблюдается уменьшение подвижности иона.

Наименьшим из ионов является протон, но, в отличие от других носителей тока, он имеет аномально высокую предельную подвижность (Приложение 2, табл. 1).

В водных растворах кислот протон находится в виде иона H_3O^+ , гидратированного 1–4 молекулами воды. В средах, близких к нейтральным, гидратированному иону гидроксония приписывают обычно формулу H_9O_4^+ , и подвижность данного ассоциата не должна быть больше подвижностей таких гидратированных ионов как K^+ и Cl^- . Наблюдаемая высокая подвижность протона в этих условиях объясняется эстафетным, или гротгусовским⁸, механизмом его перемещения в электрическом поле.

Предполагается, что в кислых водных средах происходит быстрый ($\sim 10^{-13}$ с) квантово-механический перескок протона с иона гидроксония на соответствующим образом ориентированную соседнюю молекулу воды:

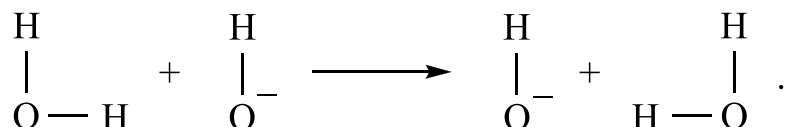


⁸ Христиан Иоганн Дитрих фон Гротгус или Теодор фон Гротгус (1785–1822) – немецкий физик и химик (электрохимик и фотохимик), автор первой теории электропроводности и электролиза воды.

Лимитирующей в данном процессе является стадия реориентации молекулы воды между перескоками.

С повышением концентрации кислоты доля протонов, перемещающихся по эстафетному механизму падает, и возрастает вклад переноса заряда непосредственно ионами гидроксония, подвижность которых сопоставима с подвижностями других ионов.

Очень высокая подвижность иона гидроксила (Приложение 2, табл. 1) также обусловлена процессом перескока протона:



Подвижность иона OH^- ниже подвижности H^+ -иона вследствие того, что связь $\text{O} - \text{H}$ в молекуле воды прочнее, чем в ионе гидроксония.

1. 2. Экспериментальная часть

Определение электропроводности раствора электролита сводится к измерению омического сопротивления его объёма между двумя электрохимически инертными (обычно платиновыми) электродами. Необходимым условием точного определения R является устранение поляризации электродов и диффузии ионов в процессе измерения. Хотя принципиально электропроводность раствора может быть оценена как с помощью постоянного, так и переменного токов, на практике, как правило, используют последний. При пропускании через раствор переменного тока ионы колеблются около некоторого среднего положения, тем самым устраняются и поляризация, и $\text{grad } \mu_j$.

Обычно электропроводность раствора определяют при помощи моста переменного тока, упрощённая схема которого представлена на рисунке 1.4.

Если мост находится в состоянии баланса, о чём судят по отсутствию переменного напряжения на клеммах осциллографа (равенство потенциалов в точках А и Б), то выполняется соотношение

$$\frac{R_{\text{я}}}{R_{\text{м}}} = \frac{R_1}{R_2}, \quad (1.22)$$

из которого при известных R_1 , R_2 и R_M можно легко найти сопротивление $R_{\text{я}}$. Состояние баланса моста достигается или варьированием сопротивления магазина R_M при постоянных R_1 и R_2 , или варьированием соотношения R_1/R_2 при неизменном значении сопротивления магазина.

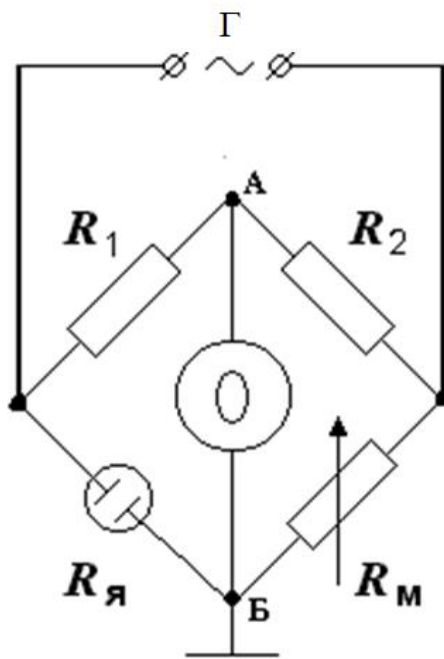


Рис. 1.4. Схема моста переменного тока для определения сопротивления раствора. R_1 , R_2 – сопротивления, $R_{\text{я}}$ – сопротивление ячейки с раствором, R_M – магазин сопротивлений, Γ – генератор переменного тока, O – осциллограф

Раствор электролита, находящийся между электродами, – не изолированный проводник, и рабочими служат не только поверхности, обращённые друг к другу, но и рёбра, и частично тыльные стороны электродов. Кроме того, электроды в электрохимической ячейке не являются идеально плоскими и параллельными, не имеют абсолютно одинаковую площадь. Следовательно, распределение силовых линий электрического поля между электродами неравномерно, и плотность тока на различных участках электрода неодинакова. Поэтому для сопротивления фиксированного объёма раствора справедлива формула

$$R = \theta \rho \frac{l}{S}, \quad (1.23)$$

где θ – коэффициент, зависящий от «геометрии» электрохимической ячейки.

Для данной ячейки при постоянной температуре θ , l и s являются неизменными величинами, и уравнение (1.23) можно представить в виде

$$R = \frac{k}{\varkappa} . \quad (1.24)$$

Здесь k – постоянная (константа) ячейки, для определения которой измеряют сопротивление стандартного раствора с известным значением удельной электропроводности.

Знание k позволяет рассчитать величину \varkappa исследуемого раствора после оценки его сопротивления:

$$\varkappa = \frac{k}{R} . \quad (1.25)$$

Удельная электропроводность раствора аддитивно складывается из удельных электропроводностей электролита и растворителя, поэтому при изучении водных сред, имеющих низкие концентрации ионов электролита, необходимо делать поправку на электропроводность дистиллированной воды, на основе которой приготовлены растворы.

1.2.1. Оценка постоянной кондуктометрического датчика

В электрохимической лаборатории в работах, в основе которых лежит оценка электропроводности раствора электролита, используют кондуктометры Анион 7020 и ЕС 215, на дисплеи которых выводятся непосредственно значения \varkappa . Поэтому определение постоянной ячейки (кондуктометрического датчика) заключается в установлении при данной температуре безразмерного коэффициента пересчёта k' между измеряемой и табулированной величинами удельной электропроводности стандартного раствора.

При изучении водных растворов разбавленных электролитов для определения k' в качестве стандартных используют обычно водные растворы 0,1, 0,02 или 0,01 н КСl, значения удельной электропроводности которых при различных температурах представлены в таблице 2 Приложения 2.

Определение константы датчика кондуктометра Анион 7020. С помощью стеклянного стаканчика тщательно промывают датчик с платиновыми электродами водопроводной и дистиллированной водой (в дальнейшем промывка водой всегда будет предполагать данную последовательность). Удаляют фильтровальной бумагой остатки воды с пластикового корпуса датчика. В чистый стеклянный стаканчик наливают раствор КСl и погружают в него датчик до полного покрытия сквозного отверстия в корпусе.

С помощью сетевого кабеля подключают термостат ВТ5-2 (ВТ10-2) к розетке электропитания, нажимают кнопку « Φ » (3) блока регулирования температуры (рис. 1.5) и удерживают её не менее 0.5 с.

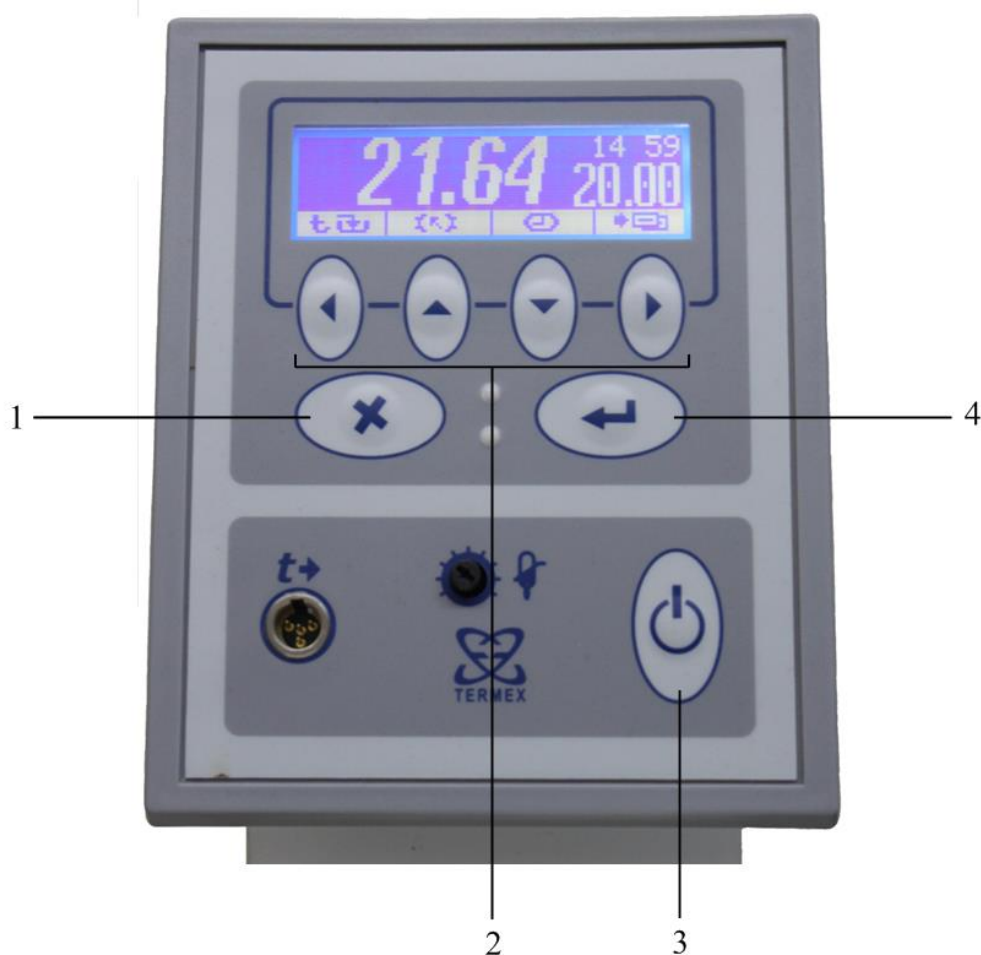


Рис. 1.5. Передняя панель блока регулирования температуры жидкостного термостата модельного ряда ВТ. Позиции: 1 – отмена действия; 2 – установка параметров и управление режимами; 3 – включение / выключение блока; 4 – подтверждение действия

По завершении самодиагностики блока нажатием кнопки «◀» входят в режим установки t . На дисплее при этом слева должны появиться три значения температуры, а в прямоугольной рамке справа – одно из этих значений, рядом с которым находится треугольник-указатель задаваемой t . Далее, используя кнопки «▲» и «▼», выбирают величину t , указанную преподавателем. В случае отсутствия требуемой температуры среди трёх значений, выведенных на дисплей, нажимают кнопку «▶» и изменяют величину t , используя кнопки «▲» и «▼» для корректировки цифры, ниже и выше которой располагаются «засечки» на прямоугольной рамке, а также кнопки «◀» и «▶» для смены разрядности изменяемой цифры. Завершив установку t , нажимают кнопку «↵» (4), подтверждая корректность выставленной величины, затем, повторно нажав данную кнопку, переходят от режима задачи требуемой t к режиму её достижения и поддержания. После выхода ВТ5-2 на заданную температуру термостатируют ячейку с раствором в течение 5–10 минут.

Во время термостатирования подключают к сети переменного тока кондуктометр Анион 7020 (рис. 1.6), нажатием кнопки «вкл / выкл» включают прибор и прогревают его в течение 5 минут. Считывают значение удельной электропроводности с дисплея, на котором наряду с κ отображена и температура раствора.



Рис. 1.6. Лицевая панель кондуктометра Анион 7020

Зная измеренную и табулированную величины κ , рассчитывают k' .

Определение постоянной датчика кондуктометра EC 215. При использовании EC 215 уровень жидкости в ячейке (стаканчике) должен быть не ниже чёрного кольца на пластиковом корпусе датчика; в этом случае отверстия в пластиковой рубашке датчика находятся в растворе, и выполняются условия как полного покрытия раствором электродов, так и наиболее эффективной его циркуляции в пространстве между электродами и рубашкой при перемешивании.

Погружают датчик кондуктометра в раствор KCl и, слегка ударив им о дно стаканчика, удаляют пузырьки воздуха из-под рубашки. Во время термостатирования раствора подключают кондуктометр EC 215 (рис. 1.7) к сети переменного тока, нажимают кнопку (4) и выбирают подходящий диапазон электропроводности (при появлении на дисплее цифры «1» необходимо перейти на больший диапазон κ). Через 5 минут после включения кондуктометра, не трогая ручки управления прибором (1) и (3) или выведя их риски в нулевые положения, измеряют электропроводность электролита и рассчитывают постоянную датчика при данной температуре.



Рис. 1.7. Лицевая панель кондуктометра EC 215. Позиции: 1 – калибровка прибора; 2 – диапазоны измерений κ ; 3 – установка температурного коэффициента; 4 – включение / выключение кондуктометра

Можно и не определять постоянную датчика, а установить k' равной единице за счёт калибровки кондуктометра нижеописанным способом. Фиксируют ручку задачи температурного коэффициента (3) в положении «0», далее посредством ручки «Calibration» (1) выводят на дисплей значение κ , соответствующее величине, представленной в таблице 2 Приложения 2.

Измерения электропроводности исследуемых растворов проводят при неизменном положении ручки (1).

1.2.2. Измерение удельной электропроводности дистиллированной воды

Тщательно промывают стеклянную ячейку дистиллированной водой, наливают в неё воду в соответствии с требованием, предъявляемым к используемому кондуктометрическому датчику, и после термостатирования при температуре оценки k' измеряют величину κ по методике, описанной в разделе 1.2.1. Меняют воду в ячейке и повторяют измерение для подтверждения полученного результата.

Работа № 1. Определение предельной эквивалентной электропроводности сильного электролита

Ход работы.

При заданной температуре определяют постоянную кондуктометрического датчика (см. выше).

Измеряют удельную электропроводность дистиллированной воды (см. выше).

Из имеющегося водного раствора сильного 1,1-валентного электролита (KCl, HCl, NaOH, HNO₃ и т. п.) с помощью пипетки и мерной колбочки или мерного цилиндра готовят 50 мл (точный объём определяется условиями эксплуатации кондуктометрического датчика и уточняется у преподавателя) раствора с концентрацией 0,002 М. Приготовленный раствор наливают в чистую электрохимическую ячейку, выдерживают при температуре оценки постоянной датчика и измеряют его удельную электропроводность.

Используя пипетку или мерный цилиндр, переносят указанный преподавателем объём раствора из ячейки в промытую колбочку и доводят при перемешивании оттермостатированной водой до 50 мл (раствор,

оставшийся в ячейке, либо выливают в канализацию, либо переносят в отдельный стаканчик для последующего использования). Разбавленный раствор переливают в промытую водой термостатируемую электрохимическую ячейку, измеряют κ . Аналогичные операции разбавления и определения электропроводности проводят ещё 3–4 раза.

Если удельная электропроводность воды составляет более 2 процентов от электропроводности разбавленного раствора, её вычитают из общей величины κ_p :

$$\kappa = \kappa_p - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (1.26)$$

По уравнению (1.8') вычисляют эквивалентные электропроводности растворов. Строят графики в координатах $\kappa - c_m$ и $\Lambda - c_m^{1/2}$. Экстраполяцией прямой в координатах $\Lambda - c_m^{1/2}$ к c_m , равной нулю (рис. 1.3), определяют предельную электропроводность исследуемого раствора Λ^0 и сравнивают её с теоретической величиной, вычисленной по уравнению (1.11) с привлечением данных таблицы 1 Приложения 2 и уравнения (1.21).

Вышеописанные исследования проводят с 0,002 М раствором и другого электролита, указанного преподавателем.

Работа № 2. Определение предельной эквивалентной электропроводности слабого электролита

При определении Λ^0 слабого электролита используют закон Кольрауша о независимости движения ионов. Для раствора уксусной кислоты, например, можно записать

$$\Lambda^0_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \lambda^0_{\text{H}^+} + \lambda^0_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \Lambda^0_{\text{HCl}} + \Lambda^0_{\text{CH}_3\text{COONa}} - \Lambda^0_{\text{NaCl}}. \quad (1.27)$$

Поэтому для установления предельной электропроводности уксусной кислоты измеряют электропроводности трёх сильных электролитов (HCl, CH₃COONa и NaCl) при различных концентрациях (см. работу № 1), представляют графики в координатах $\Lambda - c_H^{1/2}$, экстраполяцией находят соответствующие величины Λ^0 и по уравнению (1.27) вычисляют $\Lambda^0_{\text{CH}_3\text{COOH}}$. Сопоставляют значения экспериментальной и теоретической

[табл. 1 Приложения 2, уравнения (1.11) и (1.21)] величин предельной эквивалентной электропроводности.

Работа № 3. Измерение удельной электропроводности раствора слабого электролита и расчёт константы его диссоциации

Ход работы.

Определяют постоянную кондуктометрического датчика (либо проводят калибровку кондуктометра) и удельную электропроводность дистиллированной воды.

В хорошо промытую водой электрохимическую ячейку с помощью мерной колбочки или мерного цилиндра наливают 50 мл (точный объём уточняется у преподавателя) разбавленного раствора слабого 1,1-валентного электролита (HCOOH , CH_3COOH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ и т. п.) заданной концентрации. Выдерживают раствор при температуре оценки постоянной датчика в течение нескольких минут и измеряют его удельную электропроводность.

Посредством пипетки или цилиндра переносят указанный преподавателем объём раствора из ячейки (обычно половину содержимого) в мерную колбочку на 50 мл и разбавляют при перемешивании дистиллированной водой (оставшийся в ячейке раствор электролита выливают в исходную ёмкость, которую затем убирают). Разбавленный раствор переливают в промытую водой термостатируемую электрохимическую ячейку и измеряют его удельную электропроводность. Аналогичные операции разбавления и определения κ проводят ещё 3–4 раза; использованные растворы выливают при этом в канализацию.

По уравнению (1.8') вычисляют значения эквивалентной электропроводности исследуемых растворов электролита (если электропроводность воды составляет более 2 процентов от электропроводности изучаемого раствора, её вычитают из общей величины κ_p). Строят графики в координатах $\kappa - c_m$ и $\Lambda - c_m$.

Используя таблицу 1 Приложения 2, уравнения (1.21), (1.11) и (1.15), рассчитывают эквивалентную электропроводность электролита при бесконечном разбавлении, а также степень его диссоциации при данной концентрации.

Из закона разведения Оствальда⁹ для бинарного раствора [уравнение (1.28)], вычисляют константу диссоциации слабого электролита.

$$K_d = \frac{\alpha^2 c_m}{1 - \alpha}. \quad (1.28)$$

Результаты измерений и расчётов приводят в виде таблицы 1.1, находят среднее значение константы диссоциации.

Таблица 1.1

Влияние концентрации (указать кислоту) на некоторые физико-химические характеристики её растворов

c , г-экв/л	κ , Ом ⁻¹ · м ⁻¹	Λ , См · м ² · г-экв ⁻¹	α	K_d

Поскольку для разбавленного раствора слабого электролита $\alpha = \Lambda/\Lambda^0$, уравнение (1.28) можно представить в виде

$$K_d = \frac{\Lambda^2 c_m}{\Lambda^0(\Lambda^0 - \Lambda)}. \quad (1.29)$$

Несложные преобразования позволяют записать

$$\Lambda c_m = K_d(\Lambda^0)^2 \frac{1}{\Lambda} - K_d \Lambda^0, \quad (1.30)$$

то есть график в координатах $\Lambda c_m - 1/\Lambda$ представляет собой прямую линию, тангенс угла наклона которой, $K_d(\Lambda^0)^2$, позволяет найти значение K_d (отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, даёт менее точное значение K_d).

По данным таблицы 1.1 строят график $\Lambda c_m - 1/\Lambda$, из которого находят $K_d(\Lambda^0)^2$. Используя таблицу 1 Приложения 2, уравнения (1.21) и (1.11), рассчитывают предельные электропроводности ионов и предельную эквивалентную электропроводность электролита при температуре эксперимента.

⁹ Вильгельм Фридрих Оствальд (1853–1932) – немецкий физикохимик, основатель первой в мире кафедры физической химии, Нобелевский лауреат по химии 1909 г.

Вычисляют графическую величину K_d , сравнивают её со средним и справочным значениями.

Работа № 4. Определение растворимости малорастворимой соли

Поскольку концентрация даже насыщенного раствора малорастворимой соли очень низка, её эквивалентная электропроводность практически равна Λ^0 . Следовательно, в соответствии с уравнениями (1.8') и (1.26) для концентрации электролита (растворимости), выраженной в г-экв/л, справедливо уравнение:

$$c_H = \frac{\kappa_p - \kappa_{H_2O}}{1000(\lambda_+^0 + \lambda_-^0)}. \quad (1.31)$$

Перейдя от нормальной к молярной растворимости z_+, z_- -валентной соли, можно рассчитать и её произведение растворимости:

$$ПР = c_M^2. \quad (1.32)$$

Ход работы.

Определяют постоянную кондуктометрического датчика и удельную электропроводность дистиллированной воды.

Небольшое количество малорастворимой соли ($BaSO_4$, $CaCO_3$ и т. п.) растирают в ступке, посредством шпателя переносят в плоскодонную коническую стеклянную колбу и два-три раза декантируют дистиллированной водой. Соль, отмытую от легкорастворимых в воде примесей, заливают 70–80 мл дистиллированной воды и, периодически взбалтывая, выдерживают в термостате в течение 10–15 минут (если эксперимент выполняют только при комнатной температуре, для насыщения раствора можно использовать магнитную мешалку RH basic 2 IKAMAG).

С помощью пипетки и мерной колбочки (или цилиндра) переносят 50 мл прозрачного раствора (**не суспензии!**) соли в термостатируемую электрохимическую ячейку и измеряют его электропроводность.

Раствор, находящийся над оставшейся в плоскодонной колбе нерастворённой солью, сливают, наливают новую порцию дистиллированной воды и колбу вновь термостатируют, как описано выше. Заменяют раствор в ячейке и измеряют его электропроводность. Аналогичные операции повторяют до установления постоянного значения κ .

По уравнениям (1.26), (1.21) и (1.11) находят соответственно удельную электропроводность раствора исследуемого электролита, λ_j^0 и Λ^0 , после чего, используя формулы (1.31) и (1.32) рассчитывают растворимость и произведение растворимости соли. Результаты представляют в виде таблицы 1.2.

Таблица 1.2

Зависимость некоторых характеристик (указать соль) и её водного раствора от номера эксперимента

№ эксперимента	κ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	Λ , $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г-ЭКВ}^{-1}$	c , $\text{г-ЭКВ} \cdot \text{л}^{-1}$	ПР, $\text{моль}^2 \cdot \text{л}^{-2}$

Сравнивают полученные значения растворимости и/или произведения растворимости соли с литературными данными.

Работа № 5. Оценка температурного коэффициента электропроводности раствора сильного электролита

Ход работы.

Выставив ручку 3 кондуктометра ЕС 215 на 0 %, определяют постоянную кондуктометрического датчика при 25, 35, 45, 55 и 65 °С (или других заданных преподавателем температурах).

В ячейку с помощью мерной колбочки или цилиндра наливают 50 мл указанного преподавателем разбавленного раствора сильного электролита и термостатируют при 25 °С в течение 10–15 минут. Считывают с дисплея кондуктометра значение удельной электропроводности раствора.

Повышая температуру эксперимента, аналогичным образом находят величины κ при других температурах. По формуле

$$\beta = \frac{\kappa_t - \kappa_{25}}{\kappa_{25}(t - 25)} \quad (1.33)$$

определяют значение температурного коэффициента β для каждого диапазона температур. Данные заносят в таблицу 1.3.

Влияние температуры на постоянную кондуктометрического датчика и некоторые физико-химические характеристики водного раствора
(указать концентрацию и природу электролита)

Температура, °С	k'	κ , Ом ⁻¹ · м ⁻¹	β

Рассчитывают среднее значение температурного коэффициента.

Строят график зависимости удельной электропроводности от температуры и находят значение β по тангенсу угла наклона.

Сравнивают среднее и графическое значения температурного коэффициента.

Работа № 6. Кондуктометрическое титрование

Метод установления эквивалентной точки титрования, основанный на измерении электропроводности (L или κ) раствора, называется кондуктометрическим титрованием. Эквивалентная точка находится по излому на кривой кондуктометрического титрования - зависимости электропроводности раствора от объема добавляемого титранта.

Кондуктометрический метод применяется для определения точек эквивалентности в разбавленных растворах электролитов, в которых в процессе титрования протекают либо реакции замещения, либо реакции, приводящие к образованию обладающих малой подвижностью комплексных ионов, плохо диссоциирующих или плохо растворимых соединений. Кондуктометрическое титрование особенно ценно при анализе окрашенных и мутных растворов, в которых цвет индикатора в той или иной мере замаскирован.

В основе рассматриваемого метода титрования лежит практически прямолинейная зависимость удельной и полной электропроводностей от концентрации разбавленного раствора электролита [см., в частности, рис. 1.1 и уравнение (1.8)]. Примеры кривых кислотно-основного титрования, которому посвящена работа № 6, представлены на рисунке 1.8.

При титровании сильной кислоты НА сильным основанием ВОН происходит замена подвижных ионов Н⁺ (табл. 1 Приложения 2) на менее

подвижные ионы V^+ , поэтому электропроводность раствора падает практически прямолинейно до полной нейтрализации кислоты [рис. 1.8, кривая (1 + 4)]. Добавление щёлочи после прохождения точки эквивалентности сопровождается ростом электропроводности вследствие повышения концентраций гидроксид-ионов и катионов V^+ . Точка нейтрализации определяется путём экстраполяции нисходящего и восходящего прямолинейных участков кондуктометрической кривой до их пересечения.

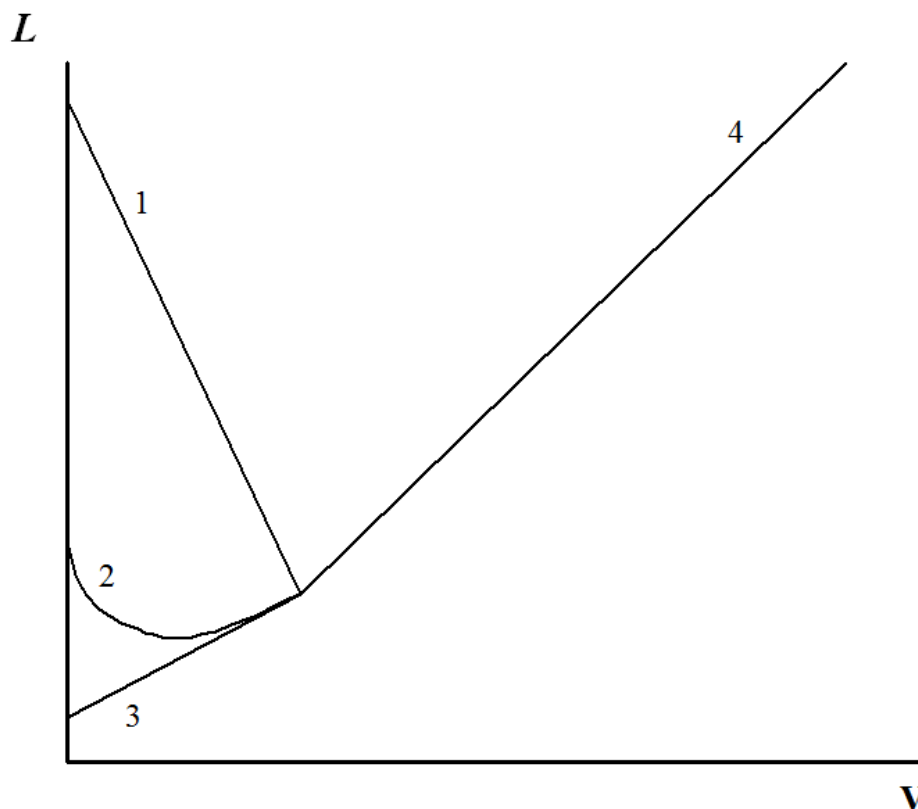


Рис. 1.8. Типичные кривые титрования растворов кислот раствором сильного основания: (1 + 4) – сильная кислота; (2 + 4) – умеренно слабая кислота; (3 + 4) – слабая кислота

В случае раствора слабой кислоты [рис. 1.8, кривая (3 + 4)], в котором концентрации H^+ и A^- до титрования довольно малы, электропроводность возрастает с самого начала процесса нейтрализации. Такой характер изменения L обусловлен появлением в растворе хорошо диссоциированной соли VA , то есть подъём 3 связан с возрастанием как концентрации V^+ , так и концентрации A^- .

При титровании умеренно слабой кислоты сильным основанием [рис. 1.8, кривая (2 + 4)] электропроводность вначале уменьшается вследствие существенного различия подвижностей ионов H^+ и B^+ , а затем из-за появления и накопления в растворе хорошо диссоциированной соли ВА график кондуктометрического титрования искривляется, проходя через минимум. Наличие минимума затрудняет определение точки эквивалентности, поэтому на практике при титровании умеренно слабых кислот прибегают к подавлению их диссоциации, например, за счёт введения в раствор этилового спирта. Далее получают экспериментальную кривую, схожую с кривой титрования слабой кислоты.

Метод кондуктометрического титрования позволяет определить концентрации сильной и слабой кислот при совместном их присутствии в растворе. В этом случае зависимости κ или L от объёма вводимой щёлочи имеет два излома; очевидно, что первая точка эквивалентности соответствует нейтрализации сильной кислоты. Кондуктометрическая кривая с двумя перегибами наблюдается и при титровании двухосновной кислоты с существенно различающимися константами диссоциации.

При проведении кондуктометрического титрования нет необходимости определять постоянную электрохимической ячейки (кондуктометрического датчика), так как задача состоит только в нахождении точки эквивалентности. Важно лишь, чтобы объём раствора в ходе титрования возрастал незначительно, иначе на электропроводность в заметной степени будет влиять разбавление.

Ход работы.

Включают кондуктометр ЕС 215.

В бюретку, закреплённую на вертикальной штанге магнитной мешалки RH basic 2 IKAMAG, наливают водный раствор 0,1 н NaOH. Ослабив муфту, смещают лапку с кондуктометрическим датчиком вверх по штанге. Перемешивающий стержень (ПС) в тефлоновой или полиэтиленовой оболочке и стеклянный стакан, в котором находился датчик, тщательно промывают дистиллированной водой. Затем, заполнив стакан дистиллированной водой, промывают в ней кондуктометрический датчик.

В чистый стакан помещают ПС, из бюретки, закреплённой в одной из двух лапок лабораторного штатива ЛТ-ДБ, наливают 10 мл раствора соляной кислоты. Стакан устанавливают на магнитной мешалке, опускают в него датчик таким образом, чтобы ПС при вращении не касался датчика.

Разбавляют HCl дистиллированной водой примерно до 300 мл, уровень раствора при этом должен быть не ниже чёрного кольца на пластиковом корпусе датчика (см. подраздел 1.2.1).

С помощью ручки, расположенной в центре лицевой панели магнитной мешалки, задают необходимую скорость вращения ПС и ожидают стабилизации показаний кондуктометра. Далее к раствору кислоты приливают 1 мл раствора щёлочи и записывают новое установившееся значение κ . Аналогичные операции проводят вплоть до добавления 8 мл 0,1 н NaOH, при необходимости увеличивая чувствительность оценки электропроводности с помощью кнопок (2) кондуктометра (рис. 1.7). В интервале от 8 до 12 мл щёлочь между измерениями κ приливают по 0,5 мл, а в интервале от 12 до 15 мл – по 1 мл. После прохождения точки эквивалентности электропроводность раствора начинает возрастать, поэтому по мере необходимости вновь используют кнопки диапазонов (2).

По окончании титрования раствора HCl стакан, кондуктометрический датчик и ПС промывают дистиллированной водой. Из бюретки, закреплённой во второй лапке лабораторного штатива ЛТ-ДБ, наливают в стакан 10 мл раствора CH₃COOH, разбавляют его водой и титруют подобно раствору HCl, используя необходимые пределы измерения.

После титрования уксусной кислоты проводят титрование контрольного раствора, содержащего и соляную, и уксусную кислоты. Методика эксперимента аналогична описанной выше, отличия состоят лишь в том, что 10 мл раствора наливают в стакан с ПС с помощью пипетки из склянки с контрольным раствором и в ходе всего процесса титрования в интервале от 0 до 15 мл раствор щёлочи между измерениями κ добавляют по 0,5 мл.

Для трёх изученных растворов строят графики зависимости удельной электропроводности от объёма прибавляемого 0,1 н NaOH. По графикам определяют эквивалентные точки и по уравнению

$$V_{\text{NaOH}} c_{\text{NaOH}} = V_{\text{к}} c_{\text{к}}, \quad (1.34)$$

где $V_{\text{к}}$ и $c_{\text{к}}$ – соответственно объём и концентрация кислоты, рассчитывают содержание HCl и CH₃COOH в индивидуальных и контрольном растворах.

2. ЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЦЕПИ

2. 1. Теоретическая часть

Перед выполнением работ следует ознакомиться со следующими теоретическими вопросами: внутренний, химический и электрохимический потенциалы; неравновесные и равновесные электрохимические цепи; электродный, диффузионный и контактный гальвани-потенциалы; закон Вольта¹⁰; классификация электрохимических цепей (с переносом и без переноса, физические, концентрационные и химические); уравнение Нернста¹¹; электроды первого рода и второго рода, окислительно-восстановительные электроды, водородный электрод, шкала электродных потенциалов; термодинамика электрохимических систем; компенсационный метод измерения ЭДС; потенциометрия.

Потенциальная энергия заряженных частиц j в фазе α (проводнике) в расчёте на один моль называется электрохимическим потенциалом этих частиц в данной фазе и включает химическую и электростатическую составляющие:

$$\bar{\mu}_j^\alpha = \mu_j^\alpha + z_j F \varphi^\alpha. \quad (2.1)$$

Здесь $\bar{\mu}_j^\alpha$ – электрохимический потенциал (Дж/моль); $z_j F \varphi^\alpha$ – электростатическая потенциальная энергия; φ^α – внутренний потенциал фазы α , равный работе переноса элементарного воображаемого заряда из бесконечности в вакууме в данную фазу (термин «воображаемый» предполагает, что единичный заряд реагирует только на внешнее электрическое поле и не взаимодействует со средой). Внутренний потенциал представляет собой сумму внешнего потенциала, определяемого свободными электростатическими зарядами фазы, и поверхностного потенциала, связанного с неуравновешенностью сил, действующих со стороны разных фаз на частицы, находящиеся у границы раздела; μ_j^α – химический потенциал, обусловленный

¹⁰ Алессандро Джузеппе Антонио Анастасио Вольта (1745–1827) – итальянский физик, химик и физиолог, создатель первого источника постоянного тока.

¹¹ Вальтер Фридрих Герман Нернст (1864–1941) – немецкий физик и физикохимик, Нобелевский лауреат по химии 1920 г.

взаимодействием реальных заряженных частиц с фазой α . При соприкосновении разнородных проводящих фаз α и β на границе их раздела начинают протекать самопроизвольные процессы, направленные на выравнивание электрохимических потенциалов проводников и приводящие к появлению межфазной разности потенциалов $\varphi_{\Gamma}^{\alpha/\beta}$, называемой гальвани-потенциалом данной границы; знак гальвани-потенциала определяется условным расположением фаз: $\varphi_{\Gamma}^{\alpha/\beta} = -\varphi_{\Gamma}^{\beta/\alpha}$.

Экспериментально может быть оценена работа переноса только реальной заряженной частицы, поэтому на практике могут быть определены либо электрохимические потенциалы отдельных фаз, либо их разность:

$$\bar{\mu}_j^{\alpha} - \bar{\mu}_j^{\beta} = (\mu_j^{\alpha} - \mu_j^{\beta}) + (\varphi^{\alpha} - \varphi^{\beta})z_jF,$$

то есть измерить гальвани-потенциал между двумя различными фазами не представляется возможным. Электрическую разность потенциалов можно определить только между точками, находящимися в фазах одинакового химического состава. В этом случае $\mu_j^{\alpha} = \mu_j^{\beta}$, и

$$\varphi^{\alpha} - \varphi^{\beta} = (\bar{\mu}_j^{\alpha} - \bar{\mu}_j^{\beta})/z_jF.$$

При контакте двух проводников первого рода, в частности, металлов, происходит обмен электронами проводимости, при котором электроны из металла с более высоким уровнем Ферми¹² (с меньшей работой выхода электрона) преимущественно переходят в металл с менее высоким уровнем – первый металл заряжается положительно (недостаток электронов), второй – отрицательно. Избыточные заряды, накапливаясь у границы раздела фаз, образуют двойной электрический слой (ДЭС), возрастающее электрическое поле которого препятствует дальнейшему переходу электронов во второй металл. В результате скорости перехода электронов из одного металла в другой выравниваются, и на границе устанавливается динамическое равновесие, а между любыми точками внутри двух проводников – постоянная разность потенциалов. Гальвани-потенциал на границе между металлами (проводниками первого рода) называется внутренней контактной разностью потенциалов или *контактным гальвани-потенциалом*, $\varphi_{\text{к}}^{M_1/M_2}$.

¹² Энрике Ферми (1901–1954) – итало-американский физик, Нобелевский лауреат по физике 1938 г.

В условиях равновесия на межфазной границе электрохимические потенциалы электронов в металлах M_1 и M_2 равны между собой, поэтому в соответствии с уравнением (2.1)

$$\mu_e^{M_1} - F\varphi^{M_1} = \mu_e^{M_2} - F\varphi^{M_2}.$$

Следовательно, для данного гальвани-потенциала можно записать

$$\varphi_{\Gamma}^{M_1/M_2} = \varphi_{\text{к}}^{M_1/M_2} = \varphi^{M_1} - \varphi^{M_2} = \frac{\mu_e^{M_1} - \mu_e^{M_2}}{F}. \quad (2.2)$$

Таким образом, хотя в условиях равновесия работа переноса электрона из одного металла в другой равна нулю, работа переноса единичного воображаемого заряда, то есть $\varphi_{\text{к}}^{M_1/M_2}$, отлична от нуля. В металлах, обычно используемых на практике, концентрации свободных электронов и уровни Ферми достаточно близки, и контактный потенциал, как правило, мал по абсолютной величине.

При соприкосновении проводника первого рода с проводником второго рода на границе раздела также возникает гальвани-потенциал, называемый *электродным гальвани-потенциалом* ($\varphi_{\text{э}} = \varphi_{\Gamma}^{\text{э/р}}$) или потенциалом электрода относительно потенциала раствора. В простейшем случае, когда электродом является металл, находящийся в растворе хорошо растворимой соли, содержащей катионы этого же металла (типичный представитель электродов первого рода), градиент электрохимического потенциала (в отсутствие внешнего поля градиент химического потенциала) приводит к переходу ионов металла либо на электрод (металл приобретает положительный заряд), либо, напротив, из кристаллической решётки металла в раствор, то есть на электроде протекает электрохимическая реакция



Заряженная поверхность электрода электростатически притягивает ионы противоположного знака (а также диполи растворителя), в результате чего на границе раздела фаз формируется ДЭС. В условиях равновесия электрохимические потенциалы ионов металла, находящихся в решётке металла и в растворе, равны, поэтому является справедливым равенство

$$\mu_{M^{z+}}^M + z_+ F \varphi^M = \mu_{M^{z+}}^p + z_+ F \varphi^p,$$

и электродный гальвани-потенциал на рассматриваемой границе описывается уравнением

$$\varphi_{\text{Э}} = \varphi_{\Gamma}^{\text{M/p}} = \varphi^{\text{M}} - \varphi^{\text{P}} = \frac{\mu_{\text{M}^{z+}}^{\text{P}} - \mu_{\text{M}^{z+}}^{\text{M}}}{z_+ F}. \quad (2.3)$$

Так как $\mu_{\text{M}^{z+}}^{\text{P}} = \mu_{\text{M}^{z+}}^{0(\text{P})} + RT \ln a_{\text{M}^{z+}}$, а $\mu_{\text{M}^{z+}}^{\text{M}} = \text{const}$ (химический потенциал твёрдого вещества – постоянная величина, равная его стандартному значению, $\mu_{\text{M}} = \mu_{\text{M}}^0$), уравнение (2.3) можно переписать в виде

$$\varphi_{\Gamma}^{\text{M/p}} = \text{const}' + \frac{RT}{z_+ F} \ln a_{\text{M}^{z+}}, \quad (2.4)$$

где R – универсальная газовая постоянная [8,3144 Дж/(моль · К)].

Равенство (2.4), являющееся частным случаем уравнения Нернста, показывает, что величина гальвани-потенциала электрода первого рода, обратимого по катиону, зависит от активности (концентрации) ионов M^{z+} .

В общем случае гальвани-потенциал электрода определяется либо природой потенциалопределяющей реакции, либо, когда электрод не обменивается ионами или электронами с компонентами электролита, наличием заряда на его поверхности и разностью поверхностных потенциалов фаз:

$$\varphi_{\Gamma}^{\text{M/p}} = \chi^{\text{M(p)}} - \chi^{\text{P(m)}} + \varphi_{\Pi}. \quad (2.5)$$

В данном уравнении $\chi^{\text{M(p)}}$ и $\chi^{\text{P(m)}}$ – поверхностные потенциалы соответственно металла и раствора, находящихся в контакте друг с другом; φ_{Π} – пограничный потенциал, обусловленный ДЭС, образованным «внутренней» обкладкой (поверхностью металла) и «внешней» обкладкой, состоящей из противоположно заряженных ионов раствора.

На границе соприкосновения однородных (один и тот же растворитель) или разнородных (разные растворители) растворов электролитов возникает *межэлектролитный гальвани-потенциал*. В случае однородных растворов гальвани-потенциал между двумя электролитами или двумя растворами, содержащими один и тот же электролит разной концентрации, называется *диффузионным потенциалом* ($\varphi_{\text{д}}$). В отличие от других гальвани-потенциалов диффузионный потенциал, в принципе, может быть оценён, так как природа среды (растворителя) по обе стороны границы раздела одна и та же.

При соприкосновении однородных растворов, содержащих разные концентрации одного и того же электролита, ионы из более концентрированного раствора переходят в менее концентрированный. Так как подвижности катионов и анионов различны, то различны и их количества, проходящие в начале диффузии через границу соприкосновения. При более высокой подвижности катионов, например, их количество, перешедшее в менее концентрированный раствор, будет больше перешедшего количества анионов. И менее концентрированный раствор у поверхности раздела зарядится положительно, а более концентрированный – отрицательно. Вследствие этого скорость движения катионов будет уменьшаться, а скорость движения анионов – увеличиваться. Через некоторое время скорости движения катионов и анионов сравняются, их количества, переходящие через границу раздела растворов, станут одинаковыми. Образуется ДЭС с определённым диффузионным потенциалом. Величина φ_d зависит от чисел переноса ионов, их зарядов и разности концентраций растворов. Для водных сред диффузионный потенциал может достигать 0,1 В.

Из-за наличия гальвани-потенциалов на межфазных границах между концами разомкнутой цепи проводников возникает разность потенциалов, называемая *напряжением разомкнутой цепи* (НРЦ), равная алгебраической сумме всех межфазных потенциалов. Эта разность потенциалов может быть измерена только для правильно разомкнутой цепи, в которой крайними звеньями являются электронные проводники одной природы. При условии, что все межфазные границы находятся в состоянии равновесия (в этом случае гальвани-потенциалы имеют постоянные значения), для напряжения разомкнутой цепи используют термин «*электродвижущая сила*» или ЭДС. То есть ЭДС – *напряжение на концах равновесной правильно разомкнутой цепи* (следует отметить, что в некоторых случаях истинное равновесие на той или иной межфазной границе устанавливается только при компенсации разности потенциалов на концах цепи с помощью внешнего источника постоянного тока).

ЭДС электрической цепи, состоящей из проводников первого рода, находящихся при одинаковой температуре вне поля воздействия внешних сил, равна нулю (закон А. Вольта). Такой вывод следует из суммирования контактных гальвани-потенциалов (уравнение 2.2), приводящего к конечному выражению $(\mu_e^M - \mu_e^M)/F$.

Для несимметричной электрохимической (гальванической) цепи ЭДС в общем случае не равна нулю, поскольку носителями тока в её звеньях являются разные частицы – ионы и электроны.

Из закона Вольты следует, что природа крайних проводников не сказывается на величинах НРЦ и ЭДС, поэтому концевые звенья (обычно медные), не контактирующие с раствором, как правило, не включают в условную запись электрохимической цепи.

Простейшая цепь без переноса, состоящая из двух электродов и одного электролита, может быть представлена схемой



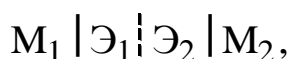
где вертикальные чёрточки обозначают границы раздела фаз.

НРЦ (или ЭДС) такой цепи описывается уравнением

$$E = \varphi_{\Gamma}^{M_2/\text{Э}} - \varphi_{\Gamma}^{M_1/\text{Э}} + \varphi_{\Gamma}^{M_1/M_2}, \quad (2.6)$$

последний гальвани-потенциал в записи E указывает на то, что цепь правильно разомкнута. Если цепь симметрична, в частности, включает только один электролит и два электрода одинаковой природы, гальвани потенциалы на межфазных границах компенсируют друг друга, и напряжение на концах такой цепи, как и на концах электрической цепи из электронных проводников, равно нулю.

В случае простейшей цепи с переносом,



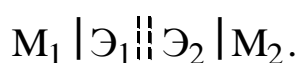
(границу между жидкими фазами обозначают штриховой или пунктирной линией) величина НРЦ содержит также межэлектролитный потенциал $\varphi_{\Gamma}^{\text{Э}_2/\text{Э}_1}$:

$$E = \varphi_{\Gamma}^{M_2/\text{Э}_2} - \varphi_{\Gamma}^{M_1/\text{Э}_1} + \varphi_{\Gamma}^{M_1/M_2} + \varphi_{\Gamma}^{\text{Э}_2/\text{Э}_1}. \quad (2.7)$$

Поскольку на границе однородных растворов электролитов истинное равновесие не устанавливается (в конечном итоге граница исчезает), для измерения и использования ЭДС в термодинамических расчётах (см. ниже) необходимо устранить межэлектролитный (диффузионный) потенциал. Для водных растворов электролитов данное условие выполняется в первом приближении при использовании электролитических ключей (солевых мостиков), содержащих концентрированные растворы электроли-

тов, подвижности катионов и анионов которых имеют близкие значения, например KCl и NH₄NO₃. В этом случае одна граница между растворами заменяется двумя, но на каждой из этих границ диффузионный потенциал меньше, чем на первоначальной границе, и, кроме того, диффузионные потенциалы на новых границах раздела фаз противоположны по знаку, поэтому их вклад в измеряемую разность потенциалов стремится к нулю, то есть при использовании ключа диффузионный потенциал практически устраняется (элиминируется).

Цепь с переносом, диффузионный потенциал которой элиминирован экспериментальным или расчётным путем, содержит две вертикальные штриховые или пунктирные линии между жидкими фазами:



Если растворы разнородные, то ни измерить, ни вычислить межэлектродный потенциал невозможно.

Определить значение электродного гальвани-потенциала нельзя (разные фазы), но можно измерить ЭДС цепи с элиминированным ф_д, состоящей из данного электрода и электрода сравнения, другими словами, измерить гальвани-потенциал электрода не относительно потенциала раствора, а относительно гальвани-потенциала электрода сравнения, значение которого условно принимают равным нулю. Оценённый таким образом потенциал называют *электродным потенциалом* и, также как и НРЦ, и ЭДС обозначают буквой *E*, обязательно указывая при этом в тексте электрод сравнения.

В водных средах в качестве электродов сравнения используют, как правило, электроды второго рода (хлоридсеребряный, каломельный, ртутно-оксидный и ртутно-сульфатный), гальвани-потенциалы которых, благодаря высоким токам обмена (а при электролизе также и технике эксперимента), практически не отклоняются от своих равновесных значений. Для приведения электродных потенциалов, измеренных относительно различных электродов сравнения, к одной шкале стандартные потенциалы последних измерены относительно стандартного (нормального) платино-водородного (сокращённо водородного) электрода и представлены в справочной литературе. Потенциал нормального водородного электрода принят равным нулю при всех температурах используемого рабочего диапазона. В данном пособии для облегчения восприятия приведённые элект-

родные потенциалы представлены в виде буквы E с символом, обозначающим либо электрод в общем случае (E_{\ominus}), либо конкретный электрод (E_M , $E_{\text{хс}}$, $E_{\text{хг}}$, и т. п.).

Для электрода второго рода [системы, в которой металл, покрыт слоем его малорастворимой соли (или оксида), а раствор содержит анионы этой соли (для оксида – ионы гидроксида)], обратимого по аниону, справедливо уравнение

$$E_{\ominus} = E_{\ominus}^0 - \frac{RT}{|z_-|F} \ln a_{A^{z-}} .$$

В частности, потенциал хлоридсеребряного электрода, определяемый реакцией $\text{AgCl} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$ ($\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$), описывается выражением:

$$E_{\text{хс}} = E_{\text{хс}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} . \quad (2.8)$$

Общая формула для электродов первого рода, обратимых по катиону или аниону [например, Se и Te электроды ($2\text{Te} + 2e \rightleftharpoons \text{Te}_2^{2-}$)], имеет вид

$$E = E^0 + \frac{RT}{z_j F} \ln \frac{a_j}{a_M} ,$$

где a_j – активность потенциалопределяющих ионов в растворе; z_j – их зарядовое число с учётом знака; a_M – активность металла в амальгаме в случае амальгамных электродов [в других случаях являющийся постоянным член $- [RT/(z_j F)] \ln a_M$ или аналогичный ему для электродов, обратимых по аниону, вводится в стандартный потенциал E^0]. Так, потенциал электрода первого рода, обратимого по катиону, измеренный относительно электрода сравнения, описывается уравнением:

$$E_M = E_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{z_+ F} \ln a_{M^{z+}} . \quad (2.9)$$

Наличие НРЦ приводит к тому, что при замыкании электрохимической цепи, например, с помощью одного или нескольких электронных проводников, во внешней и внутренней цепях появляется электрический ток, обусловленный процессами окисления и восстановления на электродах. То есть в данном случае цепь, содержащая электроды и электролит(ы), является химическим источником тока или гальваническим элементом, в котором химическая энергия самопроизвольно превращается в электрическую.

При постоянных температуре и давлении максимальная электрическая работа, которую может дать гальванический элемент, равняется произведению nFE (n – число электронов, проходящих через электрохимическую цепь при однократном протекании суммарной реакции на электродах) и соответствует изменению свободной энергии Гиббса¹³:

$$nFE = - \Delta G,$$

то есть для ЭДС (максимального значения НРЦ) химического источника тока можно записать

$$E = - \Delta G/(nF). \quad (2.10)$$

Если на электродах протекает обратимая суммарная реакция



то

$$\begin{aligned} E &= \frac{RT}{nF} \ln K_p + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B} \dots}{a_C^{\nu_C} a_D^{\nu_D} \dots} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_p^{\nu_p}}{\prod a_{\Pi}^{\nu_{\Pi}}} = \\ &= E^0 + \frac{RT}{nF} (\sum \nu_p \ln a_p - \sum \nu_{\Pi} \ln a_{\Pi}), \end{aligned} \quad (2.11)$$

где K_p и E^0 – константа равновесия и ЭДС элемента в стандартных условиях (при активностях, равных единице), a_p , ν_p и a_{Π} , ν_{Π} – активности и стехиометрические числа соответственно исходных веществ (реагентов), участвующих в реакции с электронами, и продуктов реакции. Формула (2.11) называется уравнением Нернста для ЭДС электрохимической цепи. Следует отметить, что для строго равновесной цепи произведения активностей ионов могут быть заменены активностями веществ (солей, кислот, щелочей) или средними активностями.

Сочетание уравнения (2.10) с уравнением Гиббса – Гельмгольца¹⁴ [$\Delta G = \Delta H + Td(\Delta G)/dT$] приводит к выражению

¹³ Джозайя Уиллард Гиббс (1839–1903) – выдающийся американский физик-теоретик и физикохимик.

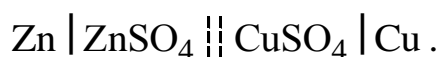
¹⁴ Герман Людвиг Фердинанд Гельмгольц (1821–1894) – выдающийся немецкий физик, математик, биофизик и физиолог.

$$E = - \frac{\Delta H}{nF} + T \frac{dE}{dT}, \quad (2.12)$$

в котором величина ΔH , изменение энтальпии, характеризует общий тепловой эффект химической реакции при её обратимом протекании в условиях постоянного давления. Так как $d(\Delta G)/dT = -\Delta S$, то $dE/dT = \Delta S/(nF)$. Следовательно, температурный коэффициент ЭДС отражает изменение энтропии ΔS в ходе химической реакции.

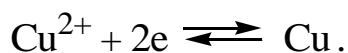
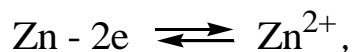
Уравнения (2.10) – (2.12) – три фундаментальных уравнения электрохимической термодинамики, которые позволяют изучать термодинамику химических реакций методом ЭДС.

НРЦ электрохимической цепи свидетельствует о том, что потенциал одного из электродов положительнее потенциала другого. При условной записи цепи химического источника тока положительный электрод располагают справа, а отрицательный – слева, например,

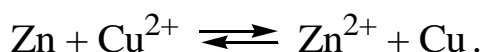


Потенциал электрода гальванического элемента считается положительным, если слева направо во внешней цепи двигаются электроны, а в растворе катионы. Поскольку в химическом источнике тока протекают самопроизвольные процессы, его ЭДС является величиной положительной, и при её оценке из потенциала правого электрода вычитают потенциал левого.

В представленном выше гальваническом элементе самопроизвольно протекают реакции растворения цинкового электрода и восстановления ионов меди до металла:



Суммарный процесс описывается уравнением



ЭДС данного химического источника тока рассчитывается по следующей формуле:

$$\begin{aligned}
 E &= E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} = \\
 &= E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}.
 \end{aligned}
 \tag{2.13}$$

Правило написания цепи гальванического элемента не распространяется на цепи с электродом сравнения. Электрод сравнения – точка отсчёта, поэтому при записи цепи он всегда располагается слева:



и потенциалы электродов, измеренных относительно электрода сравнения, могут иметь как положительные, так и отрицательные значения.

Измерение ЭДС используется в ряде методов для определения различных физико-химических величин и количественного анализа растворов. Эти методы называются потенциометрическими, а их совокупность – потенциометрией.

2. 2. Экспериментальная часть

Электродвижущая сила гальванического элемента – термодинамическая величина, поэтому её необходимо измерять в отсутствие тока при элиминированном диффузионном потенциале. На практике для определения ЭДС используют либо компаратор, либо высокоомный вольтметр. В компенсационном методе внешнее напряжение, задаваемое с помощью компаратора, полностью компенсирует измеряемое напряжение гальванического элемента. При использовании же высокоомного вольтметра в цепи протекают настолько малые токи (для тонких измерений R должно быть не менее 10^{12} Ом), что они практически не выводят систему из состояния равновесия.

В электрохимической лаборатории практикума по физической химии ЭДС измеряют с помощью мультиметра Keithley 2000/E (рис. 2.1).

Порядок работы с мультиметром Keithley 2000/E в режиме измерения постоянного напряжения. Замыкают друг на друга провода с «крокодильчиками». Подключают прибор к сети переменного тока и нажимают клавишу «POWER» (1). Если на дисплее после цифр фигурируют буквы «VDC» (см. рис. 2.1), что обычно и наблюдается, мультиметр находится в

режиме автоматического измерения постоянного напряжения [при необходимости установления данного режима используют клавишу DCV (2)]. Нажатием клавиши «AUTO» (3) выключают автоматический выбор пределов измерений (на дисплее при этом исчезает индикатор «AUTO») и с помощью кнопок «RANGE, ▲ и ▼», расположенных соответственно выше и ниже клавиши 3, устанавливают предел измерений с точностью до одного милливольт.



Рис. 2.1. Передняя панель мультиметра Keithley 2000/Е. Позиции: 1 – включение / выключение прибора; 2 – включение режима измерения постоянного напряжения; 3 – включение / выключение автоматического выбора предела измерения

С помощью проводов с «крокодильчиками» подключают мультиметр к электродам гальванического элемента. Значение напряжения, регистрируемого на дисплее, должно быть при этом положительным, поскольку ЭДС гальванического элемента – величина положительная (какой из электродов является положительным в данном элементе, можно, в частности, оценить по стандартным потенциалам, приведённым в справочной литературе, например, в табл. 3 Приложения 2). Если прибор фиксирует отрицательное значение, меняют местами «крокодильчики». При измерении ЭДС истинным является значение напряжения, регистрируемое в момент замыкания цепи гальванического элемента.

Работа № 1. Измерение ЭДС гальванического элемента и потенциалов его электродов

В настоящей работе изучают влияние природы металлических электродов и/или молярных концентраций (c_m) водных растворов сернокислых солей данных металлов на величину ЭДС и потенциалы электродов простейших гальванических элементов. Измерения проводят для различных металлов и концентраций сульфатов (см. табл. 4 Приложения 2). В случае, например, если преподавателем указаны два металла (M_1 и M_2) и три (n) концентрации их солей рассматривают девять (n^2) сочетаний концентраций (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Возможные сочетания молярных концентраций ионов металлов

Ион металла	c_m , моль/кг воды								
	$M_1^{z_1+}$	0,1			0,5			1,0	
$M_2^{z_2+}$	0,1	0,5	1,0	1,0	0,5	0,1	0,1	0,5	1,0

Ход работы на примере двух металлов и трёх представленных в таблице 2.1 концентраций их сернокислых солей.

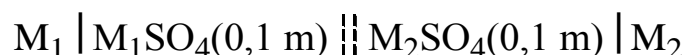
Включают мультиметр Keithley 2000/E.

Два стеклянных электродных сосуда тщательно промывают водопроводной и дистиллированной водой (напомним, что промывка водой всегда предполагает такую последовательность), стряхивают остатки воды. Сосуды для металлов M_1 и M_2 ополаскивают небольшими количествами 0.1 M растворов соответствующих солей и заливают в них эти растворы в таких объёмах, чтобы примерно 1/3–1/4 часть погружаемых в них электродов находилась над электролитом.

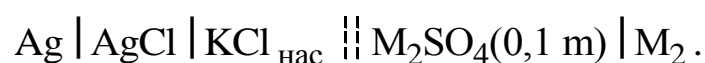
Электроды из металлов M_1 и M_2 зачищают наждачной бумагой, обезжиривают ацетоном, промывают водой (капли воды, оставшиеся на электродах, стряхивают или удаляют фильтровальной бумагой) и опускают в сосуды (**смачивание стальных контактов электродов растворами электролитов не допускается!**).

Вынимают из эксикатора с насыщенным водным раствором КСl большой стеклянный П-образный электролитический ключ, содержащий насыщенный раствор КСl и желеобразный агар-агар, ополаскивают его водой и, просушив фильтровальной бумагой, соединяют им электродные сосуды через их боковые колена.

С помощью мультиметра измеряют ЭДС электрохимической цепи



(запись цепи справедлива при условии, что M_2 – положительный электрод) с точностью до 1 мВ. Вынимают большой электролитический ключ из электродных сосудов и кладут его на фильтровальную бумагу, запомнив какой из концов ключа в раствор какой соли был погружён. Достают из эксикатора малый П-образный ключ, ополаскивают его водой, высушивают фильтровальной бумагой и соединяют через боковые колена электродный сосуд, в котором находятся M_2 и M_2SO_4 , с сосудом, содержащим хлоридсеребряный электрод в насыщенном водном растворе КСl. Измеряют ЭДС цепи



Затем достают из эксикатора второй малый ключ, промывают его водой, высушивают и соединяют электрод сравнения с сосудом, содержащим M_1 и M_1SO_4 , также измеряют ЭДС.

Рассчитав потенциал хлоридсеребряного электрода ($E_{\text{хс}}$) при температуре эксперимента:

$$E_{\text{хс}} = 0,23655 - 4,8564 \cdot 10^{-4}t - 3,4205 \cdot 10^{-6}t^2 \text{ (В)},$$

по формулам (2.14) и (2.15) вычисляют экспериментальные значения потенциалов соответственно положительного и отрицательного электродов в 0.1 m растворах:

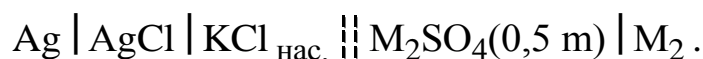
$$E_{M_2} = E + E_{\text{хс}}, \quad (2.14)$$

$$E_{M_1} = E_{\text{хс}} - E. \quad (2.15)$$

Выливают 0,1 м раствор из второго электродного сосуда в исходную ёмкость, вместо него наливают раствор 0,5 м M_2SO_4 (см. таблицу 2.1) и измеряют ЭДС цепи



а затем и ЭДС цепи



По формуле (2.14) находят экспериментальный потенциал электрода M_2 в 0,5 м M_2SO_4 .

Аналогично вышеописанному измеряют ЭДС для других сочетаний электролитов, приведённых в таблице 2.1 (в серии экспериментов с 0,5 м M_1SO_4 при замене растворов M_2SO_4 на менее концентрированные необходимо промывать электродный сосуд дистиллированной водой), и находят экспериментальные значения потенциалов двух электродов в 0,1, 0,5 и 1,0 м растворах их солей.

Принимая во внимание, что $a_m = \gamma c_m$ (γ – коэффициент активности), и используя таблицы 3 и 4 Приложения 2, вычисляют теоретические значения потенциалов и ЭДС с помощью уравнения Нернста, сравнивают их со значениями, полученными экспериментально.

Результаты исследований и расчётов вносят в таблицу 2.2, которую для удобства анализа данных представляют на одной странице. Вначале приводят схемы цепей гальванического элемента и соответствующие им значения $E_{\text{эксп.}}$ и $E_{\text{выч.}}$ (оставляя столбцы $E_M^{\text{эксп.}}$ и $E_M^{\text{выч.}}$ незаполненными), а затем дают схемы цепей электродов и значения $E_M^{\text{эксп.}}$ и $E_M^{\text{выч.}}$.

Таблица 2.2

Влияние концентраций растворов (указать конкретные сернокислые соли) на ЭДС гальванического элемента и потенциалы его электродов

№ опыта	Схема цепи	$E_{\text{эксп.}}$	$E_{\text{выч.}}$	$E_M^{\text{эксп.}}$	$E_M^{\text{выч.}}$	% ошибки

Работа № 2. Определение рН раствора

Водородный показатель, рН, представляет собой десятичный логарифм активности ионов водорода (в разбавленных растворах кислот протон находится главным образом в виде H_5O_2^+), взятый с обратным знаком:

$$\text{pH} = - \lg a_{\text{H}^+}.$$

Оценку рН раствора проводят, как правило, наиболее удобным и точным электрометрическим методом, определяя ЭДС цепи, состоящей из электрода сравнения и индикаторного электрода, потенциал которого зависит от активности ионов водорода и описывается уравнением

$$E_{\text{э}} = E_{\text{э}}^0 + \frac{2,303RT}{F} \lg a_{\text{H}^+},$$

в котором $E_{\text{э}}^0$ зависит как от характера электродной реакции, обеспечивающей обратимость индикаторного электрода по иону H^+ , так и от электрода сравнения.

В качестве индикаторного электрода иногда используют водородный или хингидронный электроды (очень редко сурьмяный), но чаще всего применяют более удобный в работе стеклянный электрод.

Водородный электрод, относящийся к газовым окислительно-восстановительным электродам, представляет собой пластинку из платинированной платины (гладкой платины, на поверхность которой электроосаждением нанесён высокодисперсный порошок платины – Pt/Pt), примерно на 2/3 погружённую в раствор, содержащий ионы H^+ и насыщенный газообразным водородом. Молекулы водорода хемсорбируются на поверхности металла с образованием атомарного водорода, который непосредственно и участвует в потенциалоопределяющей электродной реакции:



Потенциал водородного электрода – ЭДС цепи



$$E_{\text{вэ}} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{2,303RT}{F} \lg \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}}.$$

Поскольку стандартный потенциал водородного электрода равен 0 В, а эксперименты проводят при атмосферном давлении, данное уравнение можно переписать в виде

$$E_{\text{вэ}} = \frac{2,303RT}{F} \lg a_{\text{H}^+} = - \frac{2,303RT}{F} \text{pH}. \quad (2.16)$$

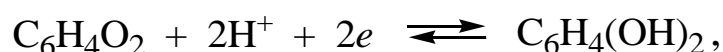
Водородный электрод пригоден для определения единиц рН в интервале от 0 до 14, но для практической работы он не удобен из-за относительно сложной конструкции, необходимости использования очень чистого водорода, довольно быстрого отравления платины различными примесями (хемсорбция), а также невозможности измерения рН в присутствии сильных окислителей (в частности, кислорода) и восстановителей.

Хингидронный электрод, как и водородный, относится к группе окислительно-восстановительных электродов. Он состоит из гладкого платинового электрода, погружённого в исследуемый раствор, насыщенный хингидроном (хг) – молекулярным соединением хинона (х) и гидрохинона (гх).

В водных средах хингидрон частично распадается на хинон и гидрохинон:



Потенциалоопределяющей является реакция



в соответствии с которой потенциал хингидронного электрода выражается уравнением

$$E_{\text{х/гх}} = E_{\text{х/гх}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{х}} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{гх}}}. \quad (2.17)$$

Поскольку степень диссоциации гидрохинона в кислых и нейтральных растворах ничтожно мала ($K_{\text{гх}} = 4,5 \cdot 10^{-11}$), то активности хинона и гидрохинона можно приравнять друг к другу и уравнение (2.17) представить в виде

$$E_{\text{хг}} = E_{\text{хг}}^0 + \frac{2,303RT}{F} \lg a_{\text{H}^+}. \quad (2.18)$$

Нормальный электродный потенциал хингидронного электрода, зависящий от температуры, можно рассчитать по формуле

$$E_{\text{хг}}^0 = 0,6992 + 7,4 \cdot 10^{-4} (t - 25), \text{ В}. \quad (2.19)$$

Уравнение (2.18) справедливо в интервале рН 1–8. При рН > 8 активность гидрохинона падает вследствие диссоциации, и отношение $a_{\text{х}}/a_{\text{ГХ}}$ становится больше 1. В сильнощелочных растворах, кроме того, хинон разлагается. Ошибки при использовании хингидронного электрода возникают также в присутствии сильных окислителей и восстановителей (CrO_3 , MnO_4^- , Sn^{2+} , NH_3 и др.), которые взаимодействуют либо с гидрохиноном, либо с хиноном.

Хингидронный электрод можно применять во всех средах, где используют водородный электрод, и, кроме того, в растворах солей металлов, более благородных, чем водород, в средах, содержащих арсениды, сульфиды, алкалоиды, ненасыщенные кислоты и т. п.

Стеклянный электрод – наиболее надёжный и точный (до 0,01 единицы рН) индикаторный электрод. Он состоит из припаянного к стеклянной трубке тонкостенного стеклянного шарика (стеклянной мембраны), в котором находится хлоридсеребряный электрод в водном растворе 0,1 М HCl (реже 0,1 М KCl). При использовании стеклянного электрода нет необходимости во введении в исследуемый раствор дополнительно какого-либо вещества, измерения рН могут проводиться в присутствии как окислителей, так и восстановителей.

По принципу действия стеклянный электрод относится к мембранным электродам. Разность потенциалов, возникающая с двух сторон мембраны, изготовленной из специального стекла, является функцией отношения активностей ионов водорода в растворах по одну (a_1) и другую (a_2) стороны мембраны:

$$E_{\text{ст.э}} = E_{\text{ас}}^0 + \frac{2,303RT}{F} \lg \frac{a_2}{a_1},$$

где $E_{\text{ас}}^0$ – потенциал асимметрии. Так как в стеклянном электроде активность ионов водорода с внутренней стороны мембраны является постоянной, то

$$E_{\text{ст.э}} = E_{\text{ст.э}}^0 + \frac{2,303RT}{F} \lg a,$$

здесь a – активность H^+ со стороны мембраны, контактирующей с исследуемым раствором; $E_{\text{ст.э}}^0$ – стандартный потенциал для данного стеклянного электрода.

Следует отметить, что из-за микротоков утечки заряда коэффициент наклона прямой $E_{\text{ст.э}} - \text{pH}$ может быть несколько меньше теоретического значения $2,303RT/F$, поэтому, как правило, стеклянный электрод калибруют по растворам с известными значениями pH.

Использование сортов стекла специального состава, не содержащих ионы натрия или калия (например, 65 % SiO_2 , 28 % LiO_2 , 4 % La_2O_3 и 3 % Cs_2O), обеспечивает прямолинейность графика $E_{\text{ст.э}} - \text{pH}$ в интервале pH от 0 до 14.

Ход работы.

а) Определение pH раствора с помощью стеклянного электрода.

Измерение pH посредством pH-метра pH-150МИ. Подключают pH-метр к сети переменного тока с помощью адаптера, нажимают кнопку « \odot » и прогревают прибор в течение 5 минут.

Отодвинув (или опустив) столик, закреплённый на штанге штатива, с помощью стеклянного стаканчика тщательно промывают дистиллированной водой зафиксированные в кронштейне датчик температуры, стеклянный и хлоридсеребряный электроды (при погружении электродов в чистую дистиллированную воду значение pH должно быть близким к 6). После промывки электроды и датчик аккуратно сушат фильтровальной бумагой.

Наливают исследуемый раствор в чистый стаканчик. Поднимая стаканчик, погружают в раствор электроды с датчиком и фиксируют стаканчик с помощью столика. Шарик стеклянного электрода при этом должен полностью находиться в жидкости, но не касаться дна стаканчика, а уровень насыщенного водного раствора KCl в хлоридсеребряном электроде быть немного выше уровня исследуемого раствора. Считывают с дисплея pH-метра значения pH и температуры.

Часть налитого в стаканчик раствора в дальнейшем используют для измерения pH с помощью хингидронного электрода, оставшийся раствор

выливают в исходную ёмкость. Промытые электроды и датчик оставляют в стаканчике с дистиллированной водой.

Измерение рН посредством рН-метра STARTER 3100 (Ohaus). С помощью адаптера подсоединяют прибор к сети переменного тока, включают его нажатием кнопки «Выход / Вкл», на дисплее при этом появятся пиктограмма $\sqrt{\text{Auto}}$ и результаты предшествующего измерения рН и температуры [если прибор находится в ручном режиме измерения ($\sqrt{\quad}$)], переводят его в автоматический режим нажатием и удерживанием кнопки «Измер / Ввод / $\sqrt{\text{Авто}}$ ». Прогревают рН-метр в течение 5 минут.

Вынимают из флакона, содержащего водный раствор 3 М КСl, датчик рН (закреплённые в защитном пластиковом корпусе электроды и датчик температуры), промывают его водой и сушат фильтровальной бумагой. Наливают в стаканчик исследуемый раствор и перемешивают с помощью магнитной мешалки (или рН-датчика) около 5 секунд. Выждав ещё несколько секунд, нажатием кнопки «Измер / Ввод / $\sqrt{\text{Авто}}$ » переходят в режим измерения рН. В ходе измерения справа от пиктограммы Auto появляется мигающая пиктограмма *датчик в стаканчике*, исчезновение которой свидетельствует о завершении автоматического измерения. Считывают с дисплея значения рН и температуры.

В процессе работы с рН-метром STARTER 3100 следует обращать внимание на пиктограмму *смайлик* в левом верхнем углу дисплея. Если *смайлик* грустный – стеклянный электрод находится в неудовлетворительном состоянии или требует очистки.

б) Определение рН раствора с помощью хингидронного электрода.

Включают мультиметр Keithley 2000/E.

Стеклянный электродный сосуд тщательно промывают водой и, стряхнув остатки воды, ополаскивают небольшим количеством раствора, использованного при определении рН с помощью стеклянного электрода. Переливают раствор из стаканчика в сосуд, затем вносят в него на кончике шпателя порошок хингидрона и тщательно перемешивают до появления слабо-жёлтого цвета (хингидрон плохо растворим в воде, поэтому часть его остаётся в твёрдом состоянии). Опускают в окрашенный раствор промытый хромовой смесью и водой электрод из гладкой платины, получают, таким образом, хингидронный электрод.

Вынимают из эксикатора с насыщенным водным раствором КСl большой П-образный электролитический ключ, ополаскивают его водой и, просушив фильтровальной бумагой, соединяют им через боковые колена

электродный сосуд с хингидронным электродом и сосуд, в котором находится хлоридсеребряный электрод в насыщенном водном растворе КСl.

Используя мультиметр, измеряют ЭДС цепи



выливают использованный раствор в канализацию и проводят расчёт величины его рН.

В рассматриваемой цепи хингидронный электрод является положительным, следовательно, в соответствии с уравнением (2.18)

$$E = E_{\text{ХГ}} - E_{\text{ХС}} = E_{\text{ХГ}}^0 - \frac{2,303RT}{F} \text{pH} - E_{\text{ХС}},$$

и значение рН рассчитывают по формуле

$$\text{pH} = \frac{E_{\text{ХГ}}^0 - E - E_{\text{ХС}}}{2,303RT/F}.$$

Аналогичные исследования проводят для всех растворов, указанных преподавателем. Данные представляют в виде таблицы 2.3.

Таблица 2.3

Результаты измерений рН растворов с помощью стеклянного и хингидронного электродов

№ раствора	рН	
	Стеклянный электрод	Хингидронный электрод

Работа № 3. Потенциометрическое титрование

Концентрация компонента раствора как заряженного, так и незаряженного может быть определена потенциометрически (ср. с кондуктометрическим титрованием), если подобрать индикаторный электрод, потенциал которого определяется реакцией, включающей данный компонент. Проводя потенциометрическое титрование анализируемого компонента, точку эквивалентности определяют по резкому изменению потенциала электрода вблизи этой точки.

Если использовать электрод, потенциал которого зависит от рН раствора, можно провести кислотно-основное титрование, если инертный электрод – титрование обратимой окислительно-восстановительной системы. Применяя электрод, обратимый по компоненту (чаще иону), который в процессе титрования образует осадок или комплекс, можно выполнить потенциометрическое титрование по методу осаждения или комплексообразования.

Зависимость потенциала индикаторного электрода, измеренного относительно электрода сравнения, от объёма прибавляемого титранта представляет собой интегральную кривую титрования. Дифференциальную кривую, позволяющую более точно определить точку эквивалентности при уменьшении порций добавляемого титранта вблизи этой точки, получают построением зависимости модуля отношения изменения потенциала электрода к объёму порции титранта от его объёма: $|\Delta E_p / \Delta V| - V$.

При титровании кислоты сильной щёлочью, чему и посвящена настоящая работа, величина скачка потенциала на интегральной кривой вблизи точки эквивалентности зависит от pK_a кислоты. Чем сильнее кислота, тем более выражено изменение потенциала при той же концентрации кислоты. Если $pK_a > 8$ точка нейтрализации становится практически не определимой. При титровании раствора, содержащего 2 кислоты (или одну двухосновную кислоту), два скачка потенциала проявляются отчётливо, если разность значений pK_a кислот составляет не менее 4 единиц.

Как и в кондуктометрическом титровании, точность оценки точки эквивалентности в потенциометрическом титровании зависит от концентраций титруемого и титрующего растворов, а также от изменения объёма смеси в ходе эксперимента.

Ход работы.

Включают мультиметр Keithley 2000/E.

В бюретку, закреплённую на вертикальной штанге магнитной мешалки RH basic 2 IKAMAG, наливают водный раствор 0,1 н NaOH. Ослабив муфту, смещают лапку с платиновым электродом вверх по штанге, снимают с мешалки стакан и извлекают из него перемешивающий стержень (ПС) в полиэтиленовой (фторопластовой) оболочке. Тщательно ополоснув, а затем заполнив стакан дистиллированной водой, промывают в

ней платиновый электрод (электрод может быть промыт и с помощью заполненной водой пластиковой лабораторной промывалки).

В чистый стакан помещают промытый дистиллированной водой ПС, из бюретки, закреплённой в одной из двух лапок лабораторного штатива ЛТ-ДБ, наливают 10 мл раствора соляной кислоты. Разбавив раствор HCl водой примерно в 30 раз (~ до 3/4 объёма стакана), устанавливают стакан на магнитной мешалке. Опускают в раствор платиновый и закреплённый во второй лапке промытый хлоридсеребряный электроды таким образом, чтобы при вращении ПС их не касался. С помощью шпателя добавляют в раствор небольшое количество порошка хингидрона, который плохо растворим в воде. Включают магнитную мешалку и ручкой, расположенной в центре лицевой панели прибора, задают необходимую скорость вращения ПС. Учитывая, что в кислой среде редокс-потенциал хингидронного электрода положительнее потенциала хлоридсеребряного электрода, через 2–3 минуты (после появления слабо-жёлтой окраски раствора) измеряют ЭДС электрохимической цепи



Далее к исследуемому раствору приливают 1 мл щёлочи и определяют новое установившееся значение $E_{\text{ХГ}}$. Аналогичные операции проводят вплоть до введения 8 мл раствора NaOH. В интервале от 8 до 12 мл щёлочь между измерениями добавляют по 0,2-0,3 мл, а в интервале от 12 до 15 мл – по 1мл.

По окончании титрования раствора HCl стакан, ПС и электроды промывают водой. Из бюретки, закреплённой во второй лапке штатива ЛТ-ДБ, наливают в стакан 10 мл раствора CH₃COOH, разбавляют водой и титруют его подобно раствору HCl.

После титрования уксусной кислоты проводят титрование контрольного раствора, содержащего соляную и уксусную кислоты. Методика эксперимента аналогична описанной выше, отличия состоят лишь в том, что 10 мл раствора наливают в стакан с ПС с помощью пипетки и в ходе всего процесса титрования в интервале от 0 до 15 мл раствор щёлочи между измерениями $E_{\text{ХГ}}$ добавляют по 0,2-0,3 мл.

Данные, полученные при титровании растворов, представляют в виде таблиц типа 2.4, и графиков, построенных в координатах $E_{\text{ХГ}} - V_{\text{NaOH}}$ и $\left| \Delta E_{\text{ХГ}} / \Delta V_{\text{NaOH}} \right| - V_{\text{NaOH}}$.

Таблица 2.4

Результаты титрования 10 мл раствора (указать природу кислоты или номер контрольного раствора) 0,1 н NaOH

V_{NaOH} , мл	$E_{\text{ХГ}}$, В	$ \Delta E_{\text{ХГ}}/\Delta V_{\text{NaOH}} $, В/мл

По графикам определяют эквивалентные точки и по уравнению

$$V_{\text{NaOH}} c_{\text{NaOH}} = V_{\text{к}} c_{\text{к}},$$

где $V_{\text{к}}$ и $c_{\text{к}}$ – соответственно объём и концентрация кислоты, рассчитывают содержание HCl и CH₃COOH в индивидуальных и контрольном растворах.

Работа № 4. Измерение потенциала окислительно-восстановительного электрода Pt/Fe³⁺, Fe²⁺, расчёт его нормального потенциала и константы равновесия между Fe³⁺ и Fe²⁺

В основе работы лежит измерение ЭДС электрохимической цепи



при различных соотношениях концентраций Fe³⁺ и Fe²⁺.

Ход работы.

Включают мультиметр Keithley 2000/E.

Из водных растворов 0,1 н FeSO₄ и 0,1 н Fe₂(SO₄)₃ готовят 5 смесей с заданными преподавателем соотношениями Fe²⁺ и Fe³⁺, например:

$$\frac{\text{FeSO}_4, \text{ мл}}{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, \text{ мл}} = \frac{1}{9}; \frac{3}{7}; \frac{5}{5}; \frac{7}{3}; \frac{9}{1}.$$

В мерную колбочку на 50 мл с помощью пипеток наливают 1 и 9 мл соответственно растворов FeSO₄ и Fe₂(SO₄)₃, разбавляют смесь дистилли-

рованной водой до метки. Часть приготовленного раствора переносят в электродный сосуд, погружают в раствор закреплённые в пробке платиновый электрод и стеклянную трубку, необходимую для подвода инертного газа (в пробке также имеется отверстие для выхода газа). Вынимают из эксикатора с насыщенным водным раствором KCl большой стеклянный П-образный электролитический ключ, ополаскивают его водой, сушат фильтровальной бумагой и соединяют им через боковые колена электродные сосуды, содержащие окислительно-восстановительный полуэлемент и хлоридсеребряный электрод в насыщенном водном растворе KCl. Для предотвращения окисления ионов Fe^{2+} в сосуд с исследуемой смесью подают аргон.

С помощью мультиметра определяют ЭДС электрохимической цепи, принимая во внимание, что редокс-потенциал пары Fe^{3+}/Fe^{2+} положительнее потенциала электрода сравнения (см. табл. 3 Приложения 2). Измерения повторяют несколько раз до постоянства значения ЭДС.

По окончании измерений раствор анализируют на содержание ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Концентрацию Fe(II) находят титрованием 10 мл исследуемого раствора 0,01 н раствором $KMnO_4$ (V_1) в присутствии 2–3 капель 0,2 н H_2SO_4 . Для удобства эксперимента используют магнитную мешалку.

При определении Fe(III) используют 5 мл раствора. Анализ проводят одним из двух нижеприведённых способов:

- разбавляют смесь водой до 100 мл и титруют 0,01 н раствором $Hg_2(NO_3)_2$ (V_2) в присутствии 3-4 капель раствора KSCN, окончание титрования определяют по изменению окраски до слабо-розового (телесного) цвета;

- разбавляют раствор водой до 100 мл, добавляют в него 0,3-0,4 грамма KI и титруют 0,01 н $Na_2S_2O_3$ (V_2) в присутствии крахмала.

Аналогичные измерения и анализы проводят и с другими растворами, содержащими Fe^{2+} и Fe^{3+} .

ЭДС рассматриваемой электрохимической цепи описывается формулой

$$E = E_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} - E_{xc},$$

то есть потенциал окислительно-восстановительного электрода можно вычислить из эксперимента по уравнению:

$$E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} = E + E_{\text{xc}}. \quad (2.20)$$

С другой стороны,

$$E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}. \quad (2.21)$$

Поскольку концентрации растворов KMnO_4 и $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, применяемых для определения Fe^{2+} и Fe^{3+} , одинаковы, уравнение (2.21) в первом приближении можно представить как

$$E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{2V_2}{V_1}, \quad (2.22)$$

далее, используя уравнения (2.22) и (2.23),

$$E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0 = \frac{RT}{F} \ln K_p, \quad (2.23)$$

вычислить соответственно нормальный потенциал редокс-электрода и константу равновесия между двумя формами ионов железа.

Данные эксперимента и расчётов представляют в виде таблицы 2.5 и сравнивают полученные величины E^0 и K_p с литературными (см. табл. 3 Приложения 2), справедливыми для стандартных условий.

Таблица 2.5

Результаты титрования растворов, содержащих различные соотношения концентраций Fe^{2+} и Fe^{3+} , и оценённые на их основе величины $E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0$ и K_p

0,1 н FeSO_4 , мл	0,1 н $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, мл	0,01 н KMnO_4 , мл	0,01 н $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, мл	E , В	$E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}$, В	$E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0$, В	K_p

3. ЭЛЕКТРОЛИЗ

3. 1. Теоретическая часть

Перед выполнением работ следует ознакомиться со следующими теоретическими вопросами: нефаарадеевский и фаарадеевский электродные процессы; основы вольтамперометрии, высота и тангенс угла наклона волны (критерий Томеша), потенциал полуволны; механизмы процессов выделения водорода и кислорода на различных металлах в кислых и щелочных водных средах; анодное окисление галогенид-ионов; напряжение разложения; выбор условий проведения электролиза, законы электролиза (первый, второй и объединённый законы Фарадея); выходы продукта по току и веществу (реагенту), получение гальванопокрытий; кулонометры.

В гальваническом элементе химическая энергия превращается в электрическую: за счёт самопроизвольной химической реакции вырабатывается электрический ток. Электролиз – это, как правило, обратный процесс, при котором химическая реакция инициируется и поддерживается за счёт энергии внешнего источника (в электрохимии принято говорить об электрохимических реакциях).

В разомкнутой цепи простейшей электрохимической ячейки (электролизёра) потенциалы электродов, химически инертных в данном электролите, находятся при равновесных значениях E_a^p и E_k^p . В отсутствие диффузионного потенциала их разность – ЭДС данной цепи. Если на электролизёр подать постепенно возрастающее напряжение от внешнего источника, потенциал одного из электродов, анода (E_a), начнёт смещаться в сторону более положительных значений, другого, катода (E_k), – в сторону более отрицательных, то есть электроды будут поляризоваться. Первоначально на электродах протекают лишь процессы заряжения ДЭС, и на графиках зависимостей анодного и катодного токов от потенциалов соответствующих электродов регистрируются практически прямолинейные участки возрастания абсолютных величин токов (рис. 3.1). При превышении определённых значений E_a и E_k на близких по площади электродах одновременно начинают протекать электрохимические реакции, то есть

начинается собственно электролиз, и анодный, и катодный токи экспоненциально возрастают.

Минимальное значение напряжения, которое необходимо подать на электроды электрохимической ячейки для того, чтобы начался процесс электролиза, ранее, не всегда корректно, называли напряжением разложения электролита. Это напряжение (U_p) превышает ЭДС цепи на сумму катодного и анодного перенапряжений (поляризаций, обусловленных замедленностью стадий переноса зарядов через границы электродов с раствором) и омического падения напряжения в электролизёре (рис. 3.1), то есть

$$U_p = E_a^p - E_k^p + \eta_a - \eta_k + \Delta U_{\text{э-р}}, \quad (3.1)$$

где $\eta_a = E_a - E_a^p$ и $\eta_k = E_k - E_k^p$ – соответственно анодное и катодное перенапряжения, $\Delta U_{\text{э-р}}$ – омическое падение напряжения.

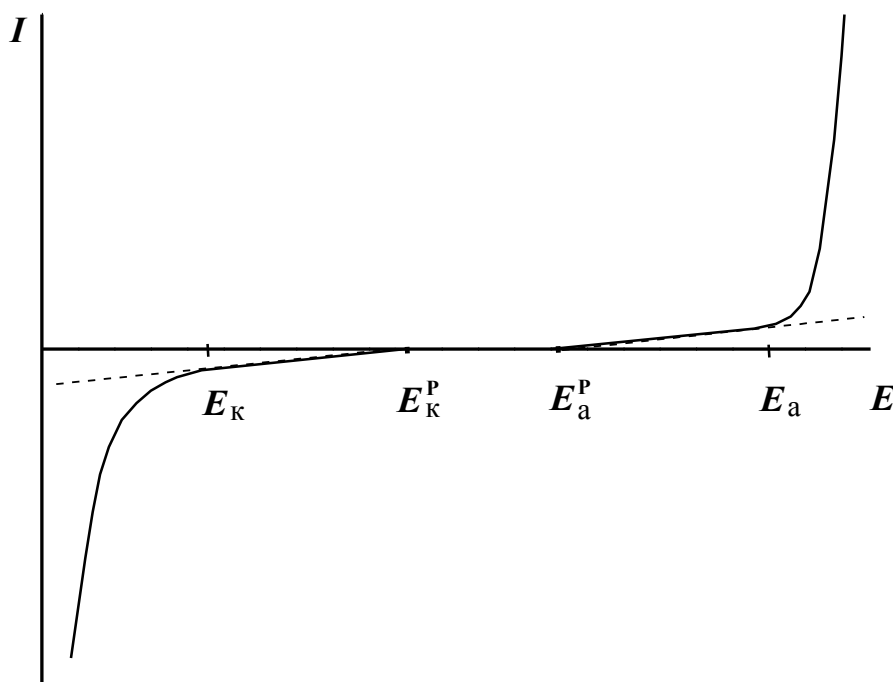


Рис. 3.1. Характер изменения катодных и анодных потенциалов и токов при наложении на электрохимическую ячейку возрастающего внешнего напряжения

В настоящее время термин «напряжение разложения» используют довольно редко, обычно говорят непосредственно о перенапряжениях и

потенциалах анодного и катодного процессов, которые могут определяться как данным электролитом, так и растворителем или другими электрохимически активными компонентами системы.

Процессы, протекающие в соответствии с законами электролиза, называются фарадеевскими.

Первый и второй законы Фарадея в современной интерпретации гласят:

- масса (m) электрохимически активного вещества, претерпевшая превращение в ходе электролиза, пропорциональна количеству электричества, прошедшему через электролит ($Q_{\text{пр}}$). Если сила тока не меняется во времени, $Q_{\text{пр}} = It$, где I и t – соответственно сила тока и время электролиза. Количество электричества выражается в кулонах ($\text{Кл} = \text{А} \cdot \text{с}$) или в ампер-часах ($\text{А} \cdot \text{ч}$);

- массы различных веществ, окисленных или восстановленных одним и тем же количеством электричества, пропорциональны их химическим эквивалентам.

Оба закона электролиза можно выразить одним уравнением.

В соответствии с определением числа Фарадея для переработки одного химического эквивалента (грамм-эквивалента) реагента или получения одного химического эквивалента продукта требуется количество электричества, равное F (96485 Кл или 26,8 А · ч). Для электрохимического процесса, в котором принимают участие n электронов на молекулу или ион реагента, для переработки одного моля вещества через электролит необходимо пропустить количество электричества nF . Если электролиз проведён с потреблением количества электричества $Q_{\text{пр}}$, то можно составить пропорцию:

$$\begin{aligned} M_{\text{р(п)}} & \text{ — } nF \\ m_{\text{р(п)}} & \text{ — } Q_{\text{пр}} \end{aligned} ,$$

где $M_{\text{р(п)}}$ – масса моля реагента (продукта). И найти из неё массу прореагировавшего вещества или образовавшегося продукта (в граммах):

$$m_{\text{р(п)}} = \frac{M_{\text{р(п)}} Q_{\text{пр}}}{nF} = \frac{\mathcal{E}_{\text{р(п)}} Q_{\text{пр}}}{F} . \quad (3.2)$$

Здесь $\mathcal{E}_{\text{р(п)}}$ – химический эквивалент реагента или продукта (отношение $\mathcal{E}_{\text{р(п)}}/F$ называется электрохимическим эквивалентом).

Таким образом, *масса вещества, претерпевшего превращение в процессе электролиза, пропорциональна химическому эквиваленту вещества и количеству электричества, прошедшему через электролит.*

Законы Фарадея являются строго работающими. Кажущиеся отклонения от них могут наблюдаться только в трёх случаях:

- при протекании цепных электрохимических процессов или нецелевых реакций. В случае получения гальванопокрытий, например, такой может быть реакция электрохимического восстановления ионов гидроксония;

- при химическом генерировании сольватированных электронов в растворе, в котором проводится электролиз (при растворении щелочных металлов в жидком аммиаке, ряде аминов и амидов);

- в нестационарных условиях электролиза (вблизи потенциалов E_a и E_k на рис. 3.1) часть количества электричества ещё может идти на нефарадеевский процесс заряжения ДЭС электродов.

Электролиз проводят, как правило, в одном из двух режимов – либо в гальвано-, либо в потенциостатическом. В первом случае электрохимический процесс протекает при постоянном значении силы тока, а во втором – при постоянном потенциале рабочего электрода. Использование в электролизе современных источников постоянного тока (гальваностатов, потенциостатов) позволяет подавать на электролизёр требуемую силу тока с высокой точностью. Если же данный гальваностат не соответствует требуемой точности задачи I , или электролиз выполняется в потенциостатическом режиме (в этом случае наблюдается снижение силы тока во времени), для оценки $Q_{пр}$ используют кулонометры. В химическом кулонометре, например, на рабочем электроде реализуется только один фарадеевский процесс, и точное значение $Q_{пр}$ рассчитывают по массе образовавшегося продукта.

В общем случае критериями эффективности протекания целевого электрохимического процесса являются выходы продукта электролиза по току (ВТ) и веществу (ВВ). Они оцениваются в процентах или долях от единицы.

Выход по току соответствует доле прошедшего через электролит количества электричества, затраченной на целевой процесс, и указывает на наличие или отсутствие нецелевых электрохимических реакций. В соответствии с законами Фарадея

$$BT = \frac{Q_{\text{ц}}}{Q_{\text{пр}}} 100 (\%) = \frac{m_{\text{п}} nF}{M_{\text{п}} Q_{\text{пр}}} 100 (\%) . \quad (3.3)$$

Выход продукта по веществу (реагенту) представляет собой отношение массы полученного продукта к той её массе, которая теоретически должна была образоваться из прореагировавшего количества вещества:

$$BV = \frac{m_{\text{п}}}{m_{\text{т}}} 100 (\%) = \frac{m_{\text{п}} M_{\text{р}}}{m_{\text{р}} M_{\text{п}}} 100 (\%) . \quad (3.4)$$

BV говорит о доле израсходованного в электролизе реагента, вступившей в целевой электрохимический процесс, и свидетельствует об участии или неучастии реагента в нецелевых как электрохимических, так и химических реакциях.

При отсутствии побочных реакций BT и BV составляют 100 %.

3. 2. Экспериментальная часть

Работа № 1. Напряжение разложения раствора электролита

Ход работы.

Собирают электрохимическую цепь, состоящую из источника питания постоянного тока GPD-73303S (рис. 3.2), мультиметра GDM-8145 (рис. 3.3), выступающего в роли амперметра, и стеклянной электрохимической ячейки с двумя электродами из гладкой платины.

Подключают источник питания GPD-73303S (рис. 3.2) к сети переменного тока, включают прибор посредством клавиши «сеть» (1). При этом должна включиться подсветка кнопки «кан. 1» (2) , указывающая на то, что рабочим является первый выходной канал (если подсветка отсутствует, нажимают на данную кнопку). Прогревают прибор в течение 15 минут.

С помощью кнопки «mA» (2) (рис. 3.3) приводят мультиметр GDM-8145 в режим измерения I (при измерении силы постоянного тока кнопки блока «TRUE RMS», включающего позицию 1, должны находиться в отжатом положении). Вставляют вилку прибора в розетку и, нажав зелёную кнопку «PWR» (4), прогревают его 15 минут.

Нажатием ручки «напряжение» (4) (рис. 3.2) переводят источник питания GPD-73303S в режим точной регулировки выходного значения U , о

котором свидетельствует светящийся индикатор «точно» (3). Вращением ручки 4 выставляют на ноль выходное напряжение, величина которого регистрируется в правой верхней части дисплея, и повторным нажатием на ручку 4 выходят из режима «точно». Затем ручкой 5 устанавливают значение силы тока первого канала $\sim 0,3\text{--}0,5\text{ А}$.

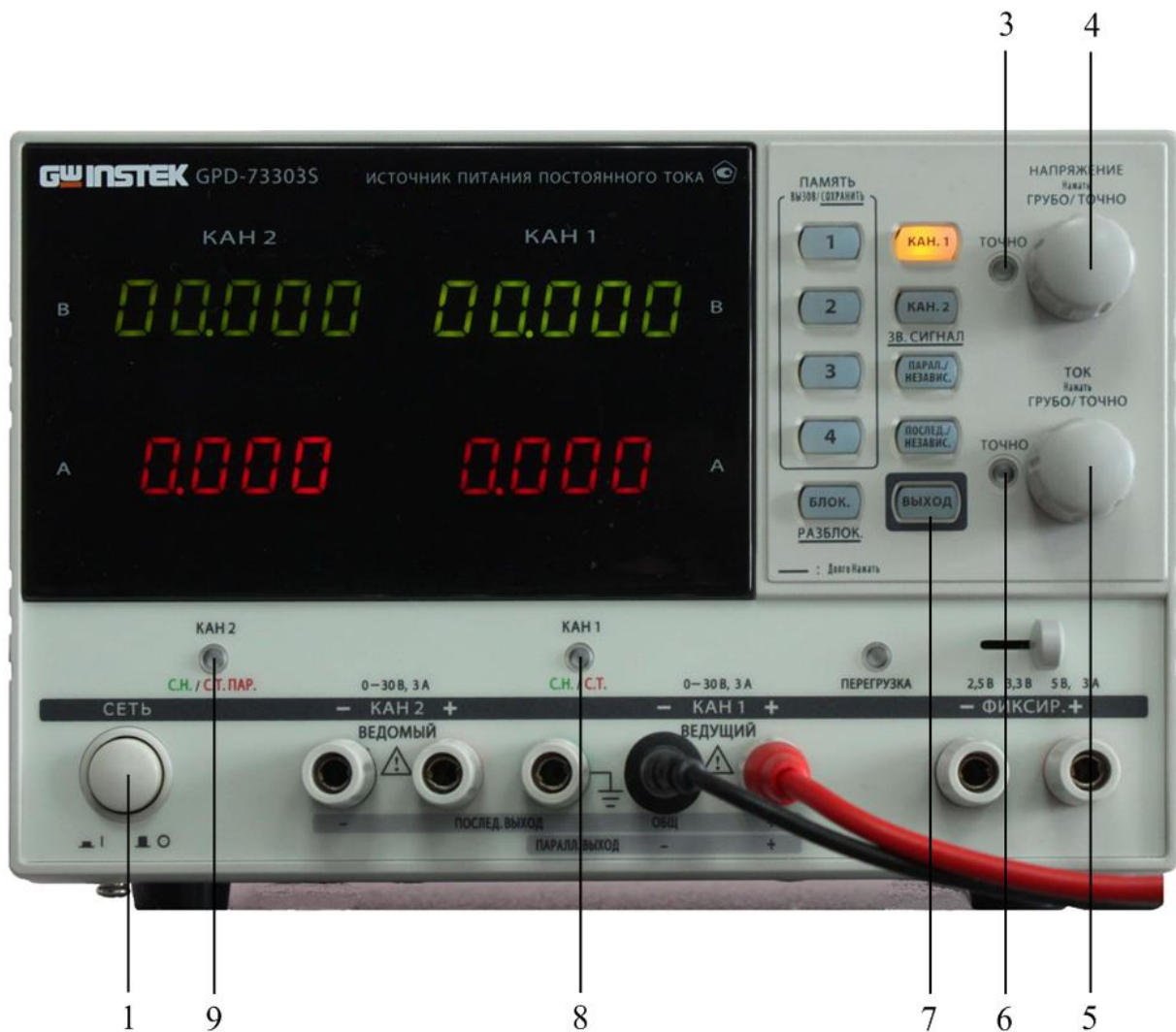


Рис. 3.2. Передняя панель источника питания постоянного тока GPD-73303S. Позиции: 1 – включение / выключение прибора; 2 – включение / отключение выходного канала; 3 – индикация точной установки напряжения; 4 – грубая / точная установка U ; 5 – грубая / точная установка I ; 6 – индикация точной установки силы тока; 7 – подача / отключение напряжения на выходные гнезда; 8 и 9 – индикация работы прибора в режиме стабилизации напряжения или силы тока

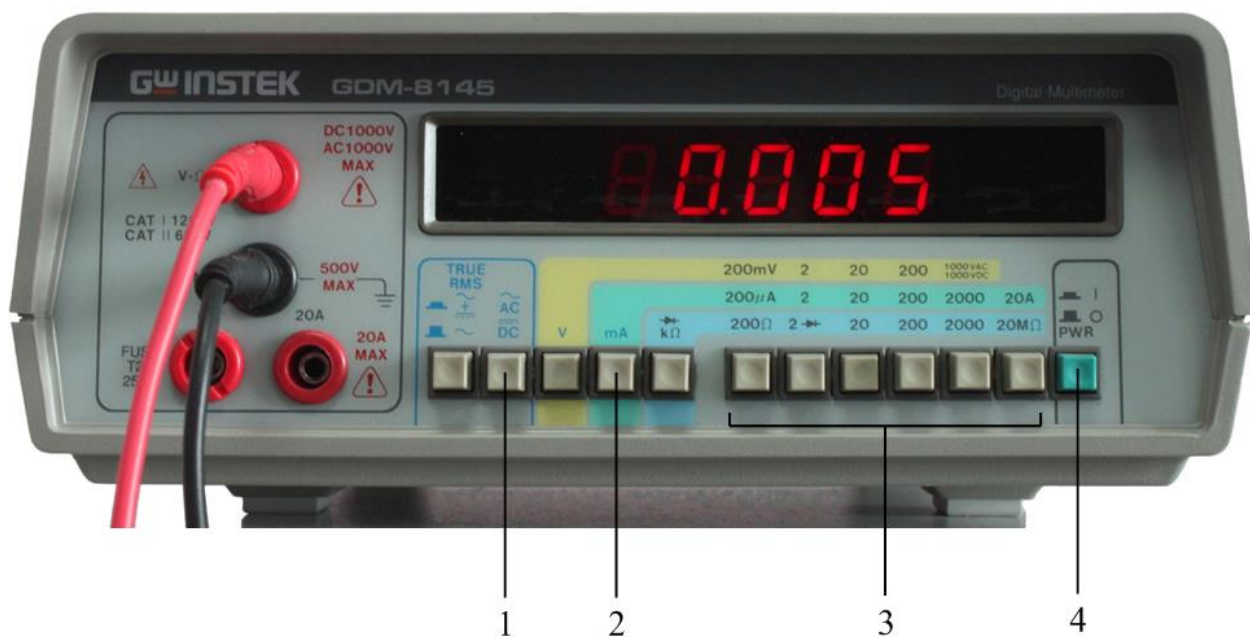


Рис. 3.3. Передняя панель мультиметра GDM-8145. Позиции: 1 – выбор режима измерения постоянного (DC) или переменного (AC) тока / напряжения; 2 – режим измерения силы тока; 3 – пределы измерений; 4 – включение / выключение прибора

Электрохимическую ячейку и перемешивающий стержень (ПС) тщательно промывают дистиллированной водой и ополаскивают водным раствором одного из электролитов, указанных преподавателем. Наливают данный раствор в ячейку до полного покрытия им электродов (обычно 50 мл). Ячейку устанавливают на магнитную мешалку, далее посредством силиконовых шлангов и проводов с «крокодильчиками» подключают её соответственно к термостату и цепи постоянного тока.

Оттермостатировав перемешиваемый раствор при заданной преподавателем температуре (см. раздел 1.2.1) в течение 5-10 мин, выключают магнитную мешалку и первоначально проводят приблизительную, но наглядную оценку напряжения разложения в перемешиваемой среде. Для этого с помощью соответствующей кнопки на лицевой панели мультиметра устанавливают диапазон измеряемой силы тока «200 мА», нажимают клавишу «выход» (7) прибора GPD-73303S, при этом включаются подсветка данной клавиши и индикаторы 8 и 9, зелёный цвет которых, соответствующий цвету индикации напряжения на дисплее, свидетельствует о том, что источник питания работает в режиме стабилизации U . С помо-

щью ручки 4 подают на электроды ячейки постепенно увеличивающееся напряжение с интервалом 0,1 В. Определив величину U_p по появлению пузырьков газов на поверхности электродов, обнуляют выходное напряжение.

Точную оценку напряжения разложения проводят следующим образом. Диапазон измерений прибора GDM-8145 устанавливают в положение «2 mA». Включают магнитную мешалку и дожидаются падения силы тока до постоянного значения, близкого к нулю, стабилизация I свидетельствует об удалении основного количества газов, адсорбированных на платиновых электродах в предварительном эксперименте. Переходят на диапазон измерений силы тока «200 mA». Затем с интервалом 0,1 В подают на ячейку возрастающее напряжение, при этом после каждого изменения U выжидают около 5 секунд и записывают показания мультиметра. При достижении напряжения, примерно на 0,2–0,3 В меньше величины U_p , нажатием ручки 4 переводят прибор GPD-73303S в точный режим задачи U . Дальнейшее увеличение напряжения осуществляют с интервалом 0,05 В, а запись I выполняют через 0,5–1,5 минуты после установки U .

При напряжениях, больших U_p , вследствие процессов газовой выделения рабочие площади электродов не остаются постоянными, и сила тока, регистрируемая при заданной величине U , колеблется около некоторого значения (амплитуда скачков I возрастает с повышением U), поэтому для более точного построения графика в координатах ток – напряжение необходимо фиксировать минимальное и максимальное значения I . Эксперимент завершают (нажатием клавиши 7 источника питания GPD-73303S) при достижении силы тока 20–30 mA.

После этого, в зависимости от задания преподавателя, проводят эксперимент(ы) либо при других концентрациях или температурах данного электролита, либо выполняют исследования, аналогичные вышеописанным, для растворов электролитов иной природы. С целью чистоты эксперимента в ячейку наливают всегда один и тот же объём жидкости и, поскольку площади платиновых электродов различны, не меняют полярность электродов.

По полученным данным строят графики зависимости силы тока от напряжения (рис. 3.4).

С помощью касательных к ветвям вольтамперограмм определяют точные и грубые значения напряжений разложения (соответственно U_1 и U_2) изученных растворов.

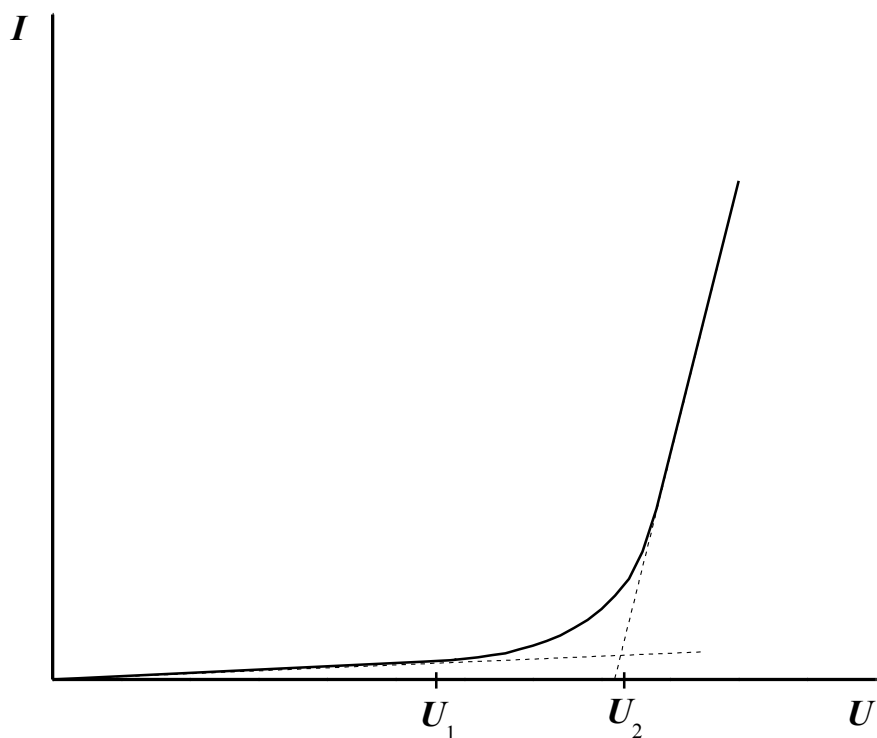


Рис. 3.4. Зависимость силы тока, проходящего через электролит, от поданного на электролизёр напряжения

В настоящей работе используют электроды одной природы, поэтому уравнение (3.1) трансформируется в уравнение (3.5):

$$U_p = \eta_a - \eta_k + \Delta U_{э-р}, \quad (3.5)$$

а рисунок 3.1 – в рисунок 3.5.

Результаты работы представляют в виде графиков $I - U$ (рис. 3.4) и таблицы 3.1.

Таблица 3.1

Дать название таблицы, исходя из цели исследования

Раствор электролита, его концентрация	Температура, °С	U , В	I , мА	U_1 , В	U_2 , В

Для корректного объяснения полученных результатов необходимо обратиться к механизмам процессов, протекающих на аноде и катоде. При рассмотрении зависимости напряжения разложения либо от концентрации данного электролита, либо от природы электролитов равной концентрации следует обратиться к основам вольтамперометрии и представить также в качественном виде соответствующие графики $I - E$ (рис. 3.5) на одном рисунке.

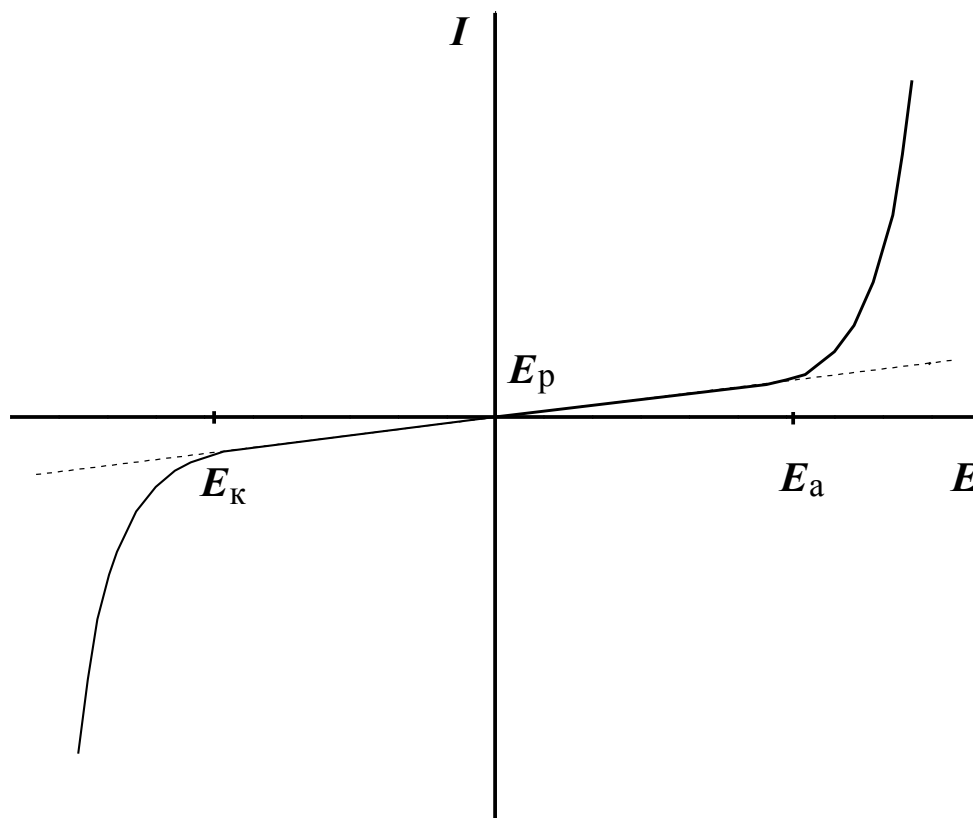


Рис. 3.5. Зависимость силы тока от потенциала электрода

Работа № 2. Определение выхода металла по току и толщины гальванического покрытия

В общем случае поляризация электрода при электролизе может включать два основных слагаемых – перенапряжение, связанное с замедленностью стадии переноса заряда (электрохимическая поляризация), и концентрационную поляризацию, обусловленную недостаточно высокой скоростью массопереноса, то есть скоростью доставки реагентов к электроду и/или отвода продуктов от него. Как и перенапряжения, общие поляризации анода и катода описываются уравнениями $\Pi_a = E_a - E_a^p$ и $\Pi_k =$

$= E_{\text{к}}^{\text{р}} - E_{\text{а}}^{\text{р}}$. Если подставить эти разности потенциалов в формулу (3.1), получим выражение для напряжения, при котором протекает электролиз:

$$U_{\text{э}} = E_{\text{а}}^{\text{р}} - E_{\text{к}}^{\text{р}} + \Pi_{\text{а}} - \Pi_{\text{к}} + \Delta U_{\text{э-р}} = E_{\text{а}} - E_{\text{к}} + \Delta U_{\text{э-р}}. \quad (3.6)$$

Естественно, что при электролизе $E_{\text{а}}$ и $E_{\text{к}}$ имеют значения, большие по абсолютной величине соответствующих значений, используемых при оценке напряжения разложения.

Ход работы.

Нанесение гальванопокрытий проводят с помощью цепи, включающей источник питания постоянного тока GPD-73303S со встроенным амперметром, электролизёр и кулонометр (рис. 3.6).

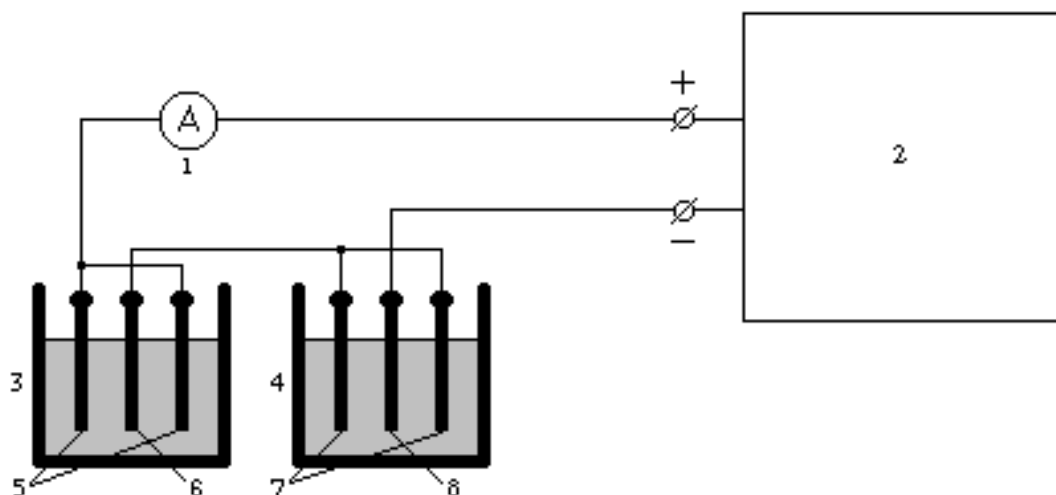


Рис. 3.6. Схема цепи для нанесения гальванопокрытий. 1 – амперметр, 2 – ИППТ GPD-73303S, 3 – электролизёр, 4 – кулонометр, 5, 6 – аноды и катод электролизёра, 7, 8 – аноды и катод кулонометра

Никелевые или цинковые электроды, которые в электролизе будут служить анодами, при необходимости (по указанию преподавателя) зачищают наждачной бумагой, обезжиривают ацетоном, промывают дистиллированной водой и закрепляют в держателях-контактах крышки электролизёра. Аналогичные операции проделывают с медными анодами кулонометра.

В работе в качестве катодов используют электроды прямоугольной формы, вырезанные из медной фольги толщиной 0,5 мм. Перед нанесением покрытий электроды, количество и примерные размеры которых уточняет преподаватель, нумеруют у края, который не будет находиться в электролите (поскольку расстояния от катода до двух анодов могут несколько отличаться, необходимо во всех электролизах пронумерованные стороны обращать к одному и тому же аноду и в дальнейшем определять толщину гальванопокрытий, полученных в разных электролизах, всегда с одной и той же, например пронумерованной, стороны), и измеряют ширину той их части, на которую планируют нанести гальванопокрытие. Затем катоды для электролизёра вместе с катодом для кулонометра, изготовленным из медной фольги или пластины, зачищают наждачной бумагой, промывают водой и, используя пинцет, обезжиривают последовательной обработкой ацетоном и выдерживанием в течение 10 минут при 60–70 °С в растворе, имеющем следующий состав:

NaOH	-	10 г/л,
Na ₂ CO ₃	-	25 г/л,
Na ₃ PO ₄	-	25 г/л.

Далее электроды промывают водой, активируют либо в течение 30-60 с в водном растворе 15 %-ной H₂SO₄, либо в течение 3-5 с в 10 %-ной HCl, вновь промывают водой, тщательно высушивают фильтровальной бумагой и взвешивают с помощью пинцета на электронных аналитических весах PA214C (Ohaus) с точностью до 0,1 мг. Для предотвращения загрязнения электродов взвешивание проводят на чашке весов, покрытой кусочком чистой бумаги, массу которой обнуляют с помощью кнопки «Ф».

В зависимости от природы требуемого гальванопокрытия в электролизёр наливают один из водных растворов либо никелирования, либо цинкования (табл. 3.2), в кулонометре используют электролит меднения. Уровни растворов должны быть на несколько миллиметров ниже закреплённых на крышках электролизёра и кулонометра «крокодилчиков», с помощью которых будут удерживаться рабочие электроды (катоды).

Катоды электролизёра и кулонометра закрепляют на соответствующих крышках. Крышки аккуратно опускают на ванны, после чего крышку электролизёра поднимают и после измерения высоты смоченного электролитом участка катода вновь опускают. Зная толщину, ширину и высоту

рабочей части электрода и учитывая, что катод располагается между двумя анодами, вычисляют площадь поверхности, на которой будет протекать процесс электрохимического осаждения металла.

Таблица 3.2

Составы некоторых электролитов для нанесения гальванопокрытий

<i>Электролиты никелирования</i>					
№ 1			№ 2		
NiSO ₄ · 7H ₂ O	–	200 г/л	NiSO ₄ · 7H ₂ O	–	250 г/л
Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	–	30 г/л	NiCl ₂ · 6H ₂ O	–	50 г/л
H ₃ BO ₃	–	30 г/л	H ₃ BO ₃	–	30 г/л
NaCl	–	5 г/л			
<i>Электролиты цинкования</i>					
ZnSO ₂ · 7H ₂ O	–	215 г/л	ZnCl ₂	–	50 г/л
Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18H ₂ O	–	30 г/л	KCl	–	220 г/л
Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	–	50 г/л	H ₃ BO ₃	–	20 г/л
Декстрин	–	10 г/л			
<i>Электролиты меднения</i>					
CuSO ₄ · 5H ₂ O	–	125 г/л	CuSO ₄ · 5H ₂ O	–	225 г/л
H ₂ SO ₄ (1,84 г/см ³)	–	25 мл/л	H ₂ SO ₄	–	50 г/л
C ₂ H ₅ OH	–	50 мл/л			

Узнав у преподавателя время электролиза, составляющее обычно 10–30 мин, и плотность тока для катода электролизёра, рассчитывают силу тока, при которой необходимо наносить гальванопокрытие.

Подключают к сети переменного тока источник питания GPD-73303S (Рис. 3.2), включают прибор посредством клавиши 1. При этом должна включиться подсветка кнопки 2, указывающая на то, что рабочим является первый выходной канал (при отсутствии подсветки нажимают на вышеупомянутую кнопку). Вращением ручки 4 выставляют выходное напряжение на 5–10 В. Затем нажатием ручки 5 переводят прибор в режим точной регулировки выходного тока, о чём свидетельствует светящийся индикатор 6. Вращая ручку 5, устанавливают рассчитанное значение силы тока. Нажимают клавишу 7 (при этом включаются индикаторы 8 и 9, красный цвет которых свидетельствует о работе источника питания в режиме стабилизации силы тока) и проводят электролиз.

По истечении указанного времени эксперимента нажимают клавишу 7. Извлекают катоды электролизёра и кулонометра, промывают водой, сушат фильтровальной бумагой, взвешивают на аналитических весах и оценивают увеличение их масс. Катод кулонометра вновь завешивают в ванну и проводят следующий электролиз с другим катодом электролизёра при новых условиях, указанных преподавателем. Эксперименты могут выполняться при различных плотностях тока, температурах в перемешиваемых или перемешиваемых гальванических ваннах.

Параллельно проведению второго электролиза определяют толщину гальванопокрытия, полученного в первом эксперименте. Определение выполняют капельным методом на пронумерованной стороне электрода в 2-3 местах (по заданию преподавателя), как правило, в центре покрытия, рядом с одним из рёбер и в углу электрода.

Одну каплю реагента № 1 или № 2 (табл. 3.3) наносят на гальванопокрытие и фиксируют время. По истечении 1 минуты каплю аккуратно, не протирая, удаляют фильтровальной бумагой (**поверхность покрытия должна быть сухой!**) и на это же место наносят следующую каплю. Нанесение капель продолжают до появления меди (через каплю должна определённо просматриваться медь, после удаления капли цвет пятна должен быть промежуточным между цветами металлов электрода и покрытия; если цвет в большей степени соответствует металлу покрытия, наносят новую каплю, которую удаляют через время, меньшее минуты). Толщину покрытия рассчитывают по формуле:

$$H = (x - 0,5) \Delta h, \quad (3.7)$$

где x – число капель (одной капле соответствует 1 минута, поэтому x может быть нецелым числом), Δh – толщина покрытия, растворяемого реагентом за 1 минуту (табл. 3.4).

Таблица 3.3

Составы реагентов для определения толщины металлического покрытия

Реагент № 1 (для Ni)			Реагент № 2 (для Zn)		
FeCl ₃ · 6H ₂ O	–	150 г/л	KI	–	200 г/л
CuSO ₄ · 5H ₂ O	–	100 г/л	I ₂	–	100 г/л
CH ₃ COOH (80 %)	–	250 мл/л			

Влияние температуры на скорость растворения никелевого и цинкового покрытий

t °С	Δh , мкм/мин	
	Реагент № 1 (для Ni)	Реагент № 2 (для Zn)
10	0,51	0,78
15	0,61	1,01
20	0,70	1,24
25	0,75	1,45

Аналогичным образом определяют толщину гальванопокрытия, полученного при других условиях.

Закончив эксперимент, рассчитывают выходы металлов покрытий по току. Расчёт проводят по формулам (3.8), в этом случае прошедшее через электролит количество электричества определяют при помощи кулонометра, и (3.3) или (3.9).

$$BT = \frac{m_{Ni(Zn)} \mathcal{E}_{Cu}}{m_{Cu} \mathcal{E}_{Ni(Zn)}} 100 (\%) . \quad (3.8)$$

$$BT = \frac{m_{Ni(Zn)} 26,8}{I t \mathcal{E}_{Ni(Zn)}} 100 (\%) . \quad (3.9)$$

Далее рассчитывают толщину данного покрытия по уравнению (3.10), используя последовательно значения BT, полученные по формулам (3.8) и (3.3) или (3.9).

$$H = \frac{i_k t \mathcal{E}_{Ni(Zn)} BT}{26,8 \rho} . \quad (3.10)$$

Здесь i_k – катодная плотность тока (A/dm^2), ρ – плотность металла покрытия ($г/см^3$). Очевидно, что в формулах (3.9) и (3.10) время необходимо брать в часах.

Сравнивают рассчитанные и полученные в капельном методе значения H .

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Международная система единиц СИ и электропроводность.

Основные единицы системы СИ: *килограмм, метр, секунда, ампер, кельвин, моль и кандела*. В рамках системы СИ эти единицы имеют независимую размерность, ни одна из основных единиц не может быть получена из других. С 1 сентября 2003 г в соответствии с ГОСТ 8.417-2002 на территории РФ предписывается обязательное использование Международной системы единиц измерения СИ.

В литературе прошлых лет часто применялась система единиц СГС (*сантиметр, грамм, секунда*), поэтому ниже представлена таблица, позволяющая согласовывать величины и размерности разновидностей электропроводности (удельной, эквивалентной и молярной) в системах СИ и СГС.

Таблица 1

Связь разновидностей электропроводности в системах СИ и СГС

Электропроводность	Размерность		Соотношение размерностей
	СИ	СГС	
κ	См/м	См/см	$\text{См/м} = 10^2 \cdot \text{См/см}.$ $\kappa (0,1 \text{ н КСл}, 15 \text{ }^\circ\text{С}) =$ $= 1,048 \text{ См/м} =$ $= 0,01048 \text{ См/см}$
Λ	$\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{Г-ЭКВ}$	$\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{Г-ЭКВ}$	$\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{Г-ЭКВ} =$ $= 10^{-4} \cdot \text{См} \cdot \text{см}^2/\text{Г-ЭКВ}.$ $\Lambda (\text{MgCl}_2, 25 \text{ }^\circ\text{С}) =$ $= 129,3 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{Г-ЭКВ} =$ $= 129,3 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{Г-ЭКВ}$
$\Lambda_{\text{м}}$	$\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{МОЛЬ}$	$\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{МОЛЬ}$	$\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{МОЛЬ} =$ $= 10^{-4} \cdot \text{См} \cdot \text{см}^2/\text{МОЛЬ}.$ $\Lambda_{\text{м}} (\text{MgCl}_2, 25 \text{ }^\circ\text{С}) =$ $= 258,6 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{МОЛЬ} =$ $= 258,6 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{МОЛЬ}$

Определение молярной электропроводности ($\Lambda_{\text{м}}$) соответствует определению Λ (см. стр. 8) при замене в нём слова «грамм-эквивалент» на

«моль», уравнения 1.8 и 1.8' справедливы для Λ_M при использовании в них c_M вместо c_H . Из уравнений 1.8 и 1.8' следует, что для пересчёта эквивалентной электропроводности в молярную необходимо умножить её значение на зарядовое число электролита: $\Lambda_M = z_{\text{э}} \cdot \Lambda$ (см. табл. 1, пример с MgCl_2).

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Таблица 1

Влияние температуры на предельную эквивалентную электропроводность некоторых ионов в воде

Катион	$\lambda_j^0 \cdot 10^4$, м ² /(Ом · Г-ЭКВ)		$\beta \cdot 10^2$	Анион	$\lambda_j^0 \cdot 10^4$, м ² /(Ом · Г-ЭКВ)		$\beta \cdot 10^2$
	18 °С	25 °С			18 °С	25 °С	
H ⁺	315	349,8	1,42	ОН ⁻	171	198,3	1,96
Li ⁺	32,8	38,72	2,14	F ⁻	47,3	55,4	2,1
Na ⁺	42,8	50,14	2,08	Cl ⁻	66,0	76,35	1,94
K ⁺	63,9	73,55	1,87	Br ⁻	68,0	78,14	1,85
Rb ⁺	66,5	77,8	2,07	I ⁻	66,5	76,84	1,92
Cs ⁺	67,0	77,3	1,9	ClO ₄ ⁻	58,8	67,36	2,0
H ₄ N ⁺	63,9	73,5	1,87	IO ₄ ⁻	49	54,5	1,44
Me ₄ N ⁺	40,0	44,9	1,56	MnO ₄ ⁻	53	61,3	2,24
Et ₄ N ⁺	28,2	32,7	1,93	HCO ₃ ⁻	-	44,5	~2
Pr ₄ N ⁺	20,9	23,4	1,52	1/2 CO ₃ ²⁻	60,5	69,3	1,92
1/2 Ni ²⁺	45	54	~2	HSO ₄ ⁻	-	52	~2
1/2 Cu ²⁺	45,3	56,6	2,4	1/2 SO ₄ ²⁻	68,4	80,0	2,06
1/2 Ca ²⁺	50,7	59,5	2,1	1/2 S ₂ O ₄ ²⁻	-	66,5	~2
1/2 Zn ²⁺	45	54	1,85	HCOO ⁻	47	54,6	~2
1/2 Cd ²⁺	45,1	54	2,0	MeCOO ⁻	35	40,9	2,06
1/2 Ba ²⁺	54,6	63,6	2,0	EtCOO ⁻	31	35,8	~2
1/2 Fe ²⁺	44,5	53,5	2,4	PrCOO ⁻	-	32,6	~2
1/3 Fe ³⁺	-	68,0	~2	PhCOO ⁻	-	2,3	~2

Таблица 2

Удельная электропроводность водных растворов хлорида калия (κ , См/м) при различных температурах

Температура, °С	Молярная концентрация KCl		
	0,01	0,02	0,1
10	0,1020	0,1994	0,933
12	0,1070	0,2093	0,979
14	0,1121	0,2193	1,025
15	0,1147	0,2243	1,048
16	0,1173	0,2294	1,072
17	0,1199	0,2345	1,095
18	0,1225	0,2397	1,119
19	0,1251	0,2449	1,143
20	0,1278	0,2501	1,167
21	0,1305	0,2553	1,191
22	0,1332	0,2606	1,215
23	0,1359	0,2659	1,239
24	0,1386	0,2712	1,264
25	0,1411	0,2765	1,289
26	0,1441	0,2819	1,313
28	0,1496	0,2927	1,362
30	0,1552	0,3036	1,412
32	0,1609	0,3146	1,462
34	0,1667	0,3256	1,513
36	-	0,3368	1,564

Таблица 3

Стандартные электродные потенциалы в водных растворах при 25 °С

Электрод	Потенциалоопределяющая реакция	E^0 , В
Al ³⁺ /Al	$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,662
Zn ²⁺ /Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,7618
Cd ²⁺ /Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,4030
Ni ²⁺ /Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,250
H ⁺ /H ₂	$\text{H}^+ + e \rightleftharpoons 1/2 \text{H}_2$	0,0000
Ag ⁺ /AgCl/Cl ⁻	$\text{AgCl} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,2223

Продолжение таблицы 3

Электрод	Потенциалоопределяющая реакция	E^0 , В
Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,337
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0,771

Таблица 4

Значения средних ионных коэффициентов активности для водных растворов ряда электролитов различных концентраций при температуре 25 °С

Электролит	ZnSO ₄	CuSO ₄	CdSO ₄	NiSO ₄	Al ₂ (SO ₄) ₃
c_m , моль/кг воды					
1	0,0435	0,043	0,0415	0,042	0,018
0,5	0,063	0,062	0,061	0,063	0,014
0,2	0,104	0,104	0,102	0,105	0,023
0,1	0,150	0,154	0,150	0,150	0,035
0,05	0,202	0,217	0,206	–	–
0,02	0,298	0,317	0,307	–	–
0,01	0,387	0,438	0,399	–	–
0,005	0,477	0,573	0,505	–	–
0,002	0,608	–	0,639	–	–
0,001	0,700	0,74	0,726	0,809	–

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Словарь некоторых электрохимических терминов

Анод – электрод, являющийся акцептором электронов. На аноде протекают процессы окисления. В химическом источнике тока (гальваническом элементе) анод является отрицательным электродом, в электролизёре – положительным.

Ионная пара – ассоциат, включающий два противоположно заряженных иона. Ионные пары находятся в динамическом равновесии с ионами раствора и в зависимости от условий могут быть сольватно разделёнными (сольватные оболочки катиона и аниона не нарушены, между ионами находятся несколько молекул растворителя), сольватированными (ионы разделены одной молекулой растворителя) и контактными. Время существования конкретной пары составляет около 10^{-9} с и примерно на

два порядка больше времени релаксации сольватных оболочек ионов. Ионная пара симметричного *электролита* в целом электронейтральна.

Катод – электрод, являющийся донором электронов. На поверхности катода протекают процессы восстановления. В химическом источнике тока (гальваническом элементе) катод является положительным электродом, в электролизёре – отрицательным.

Миграция – направленное движение заряженных частиц под действием электрического поля (градиента электрического потенциала).

Перенапряжение ($\eta_э$) – сдвиг электродного потенциала ($E_э$) от его *равновесного* значения $E_э^P$ при прохождении через электрод электрического тока:

$$\eta_э = E_э - E_э^P.$$

Перенапряжение относится к конкретному электродному процессу и является частным случаем *поляризации*. Чаще всего перенапряжение связывают с замедленностью протекания стадии переноса заряда, используя также термины «перенапряжение переноса заряда» и «электрохимическая поляризация».

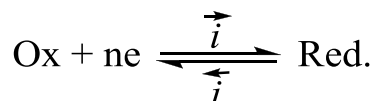
Поляризация ($\Pi_э$) – сдвиг потенциала электрода ($E_э$) от его *бестокового* значения $E_э^б$ под действием проходящего электрического тока:

$$\Pi_э = E_э - E_э^б.$$

Поляризация обуславливается главным образом замедленностью стадий переноса заряда (*перенапряжением*) и/или массопереноса (концентрационной поляризацией).

Потенциал бестоковый ($E_э^б$) – потенциал электрода в разомкнутой цепи.

Потенциал равновесный ($E_э^P$) – потенциал электрода при равенстве скоростей реакций электронного переноса между окисленной и восстановленной формами только одного вещества:



Равные между собой парциальные токи (плотности тока) процессов прямого и обратного переноса заряда соответствуют току обмена:

$$\vec{i} = \overleftarrow{i} = i_0.$$

При равновесном потенциале суммарный ток, протекающий через границу раздела фаз, равен нулю, состояние электрода и состав второй фазы остаются постоянными. E_3^P является разновидностью **бестокового потенциала**. В чистых электролитах и их растворах величина равновесного потенциала не зависит от состояния поверхности электрода.

Потенциал стационарный (E_3^c) – потенциал электрода при равенстве суммарных скоростей катодно-анодных реакций для нескольких различных систем:

$$\sum \vec{i} = \sum \vec{i}.$$

E_3^c – разновидность **бестокового потенциала**. При стационарном потенциале химический состав среды, включающей электрод, постепенно изменяется, следовательно, изменяется и величина E_3^c . Из-за различного влияния условий на скорости отдельных электродных реакций стационарный потенциал зачастую плохо воспроизводим.

Потенциал электродный (E_3) – потенциал электрода, измеренный относительно электрода сравнения.

Электрод рабочий – обладающий электронной (или смешанной) проводимостью твёрдый или жидкий проводник, на котором протекает изучаемый (целевой) **прямой** или **непрямой** электрохимический процесс. При использовании постоянного тока рабочий электрод является либо **катодом**, либо **анодом**, однако в ряде случаев рабочими могут быть одновременно и **катод**, и **анод**.

Электролиз – процесс протекания электрохимических реакций в электролизёре под действием тока. Небольшой по размерам лабораторный электролизёр называют обычно электрохимической (электролитической) ячейкой. Простейшая электрохимическая ячейка, при работе с которой используется постоянный ток, является чаще всего двух- или трёхэлектродной. В последнем случае наряду с **катодом** и **анодом** применяется также электрод сравнения, позволяющий осуществлять **потенциостатический электролиз** или контролировать изменение потенциала рабочего электрода в ходе **гальваностатического электролиза**. Ячейка, имеющая диафрагму (мембрану), разделяющую её на катодную и анодную камеры (пространства), называется диафрагменной (мембранной). Напряжение на электролизёре – разность потенциалов между его анодом и катодом.

Электролиз гальваностатический (гальваностатический режим электролиза) – *электролиз, проводимый при постоянном значении силы тока.*

Электролиз не прямой – *электролиз, в котором окисление или восстановление субстрата протекает не путем прямой передачи электронов соответственно от субстрата электроду или от электрода субстрату, а через генерируемый на поверхности электрода реагент, который может быть как расходуемым, так и нерасходуемым (медиатором).* В данном электролизе осуществляется не прямой **электросинтез** продукта(ов).

Электролиз потенциостатический (потенциостатический режим электролиза) – *электролиз, проводимый при постоянном потенциале рабочего электрода.*

Электролиз прямой – *электролиз, в котором окисление или восстановление субстрата (реагента) протекает путем непосредственной передачи электронов соответственно от субстрата электроду или от электрода субстрату.*

Электролит – *твёрдая или жидкая фаза, имеющая ионную (или смешанную) проводимость.* По природе нахождения в индивидуальном состоянии электролиты подразделяют на две группы – *ионофоры* и *ионогены*. *Ионофоры* – соединения, в которых ионы существуют и до контакта с растворителем (в частности, с водой), например NaCl. *Ионогены* – вещества с ковалентными связями, диссоциирующие на ионы под действием растворителя, например HCl.

В зависимости от того, даёт ли молекула электролита при растворении одинаковые или разные количества катионов и анионов, электролит называется *симметричным* (1,1-валентным, например NaOH, 2,2-валентным, CaSO₄, и т. д.) или *несимметричным* (1,2-валентным, например H₂SO₄, 3,2-валентным, Fe₂(SO₄)₃, и т. д.).

При изучении электрохимических процессов методами вольтамперометрии и при проведении **электролиза** электролитом обычно называют не индивидуальное вещество, а используемый в эксперименте многокомпонентный токопроводящий раствор. Электролит, находящийся в катодном пространстве диафрагменного или мембранного электролизёра, называется *католитом*, в анодном – *анолитом* (не путать с термином «аналит», используемом в последнее время в электроаналитической практике).

Электросинтез – процесс получения целевого продукта(ов) из реагента(ов) под действием электрического тока.

Эффект Вина – возрастание эквивалентной электропроводности раствора электролита с повышением напряжённости электрического поля (для предотвращения разогрева раствора поля с высокой напряжённостью, при которых и проявляется эффект, генерируются в импульсном режиме). В области $X \approx 20-40$ МВ/м $\Lambda \longrightarrow \Lambda^0$. В этих условиях скорость движения иона является настолько высокой (до нескольких метров в секунду), что ионная атмосфера не успевает образоваться, вследствие чего полностью исчезает **релаксационный эффект** и стремится к нулю **электрофоретический эффект**. Наиболее ярко эффект Вина проявляется для растворов слабых электролитов (Λ может возрасти в десятки раз), поскольку рост напряжённости электрического поля сопровождается увеличением степени их диссоциации в растворе.

Эффект Дебая - Фалькенгагена – возрастание электропроводности раствора электролита с повышением частоты переменного тока. При очень высоких частотах ($\omega > 2\pi/\tau$, τ – время релаксации) симметрия ионной атмосферы не нарушается, и исчезает **релаксационный эффект**.

Эффект релаксационный – снижение скорости перемещения ионов в растворе, связанное с конечным временем перестройки ионной атмосферы. Под действием электрического поля катионы и анионы двигаются в противоположных направлениях, вследствие этого сферическая симметрия противоионов вокруг данного центрального иона нарушается, большая часть заряда ионной атмосферы распределяется позади движущегося центрального иона, и на него действует электростатическая возвращающая сила. В достаточно разбавленных растворах электролитов время релаксации (время образования или исчезновения ионной атмосферы у частицы, условно получившей или потерявшей заряд в объёме раствора) не превышает 10^{-6} с.

Эффект электрофоретический – торможение движения ионов, обусловленное тем, что под действием внешнего электрического поля сольватированные в той или иной степени ионы, увлекающие за собой молекулы растворителя, перемещаются не в неподвижной среде, а навстречу потоку сольватированных противоионов. Сила вязкого трения в этом случае оказывается большей, чем в случае покоящегося растворителя. Электрофоретический эффект, как и **релаксационный**, зависит от плотности ионной атмосферы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Дамаскин Б.Б.* Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. – СПб: Лань, 2021. – 672 с.
2. *Салем Р.Р.* Теоретическая электрохимия. Начала теории / Р.Р. Салем. – М.: Вузовская книга, 2012. – 326 с.
3. *Багоцкий В.С.* Основы электрохимии / В.С. Багоцкий. – М.: Химия, 1988. – 400 с.
4. *Байрамов В.М.* Основы электрохимии / В.М. Байрамов. – М.: Изд. центр «Академия», 2005. – 238 с.
5. *Лукомский Ю.Я.* Физико-химические основы электрохимии / Ю.Я. Лукомский, Ю.Д. Гамбург. – Долгопрудный: Изд. Дом Интеллект, 2008. – 424 с.
6. Электрохимия / Ф. Миомандр, С. Садки, П. Одебер и др. – М.: Техносфера, 2008. – 360 с.
7. *Гамбург Ю.Д.* Гальванические покрытия. Справочник по применению / Ю.Д. Гамбург – М.: Техносфера, 2006. – 216 с.
8. *Лисицын Ю.А.* Методические разработки к общему практикуму по электрохимии / Ю.А. Лисицын. – Казань: К(П)ФУ, 2012. – 74 с.
9. Практикум по физической химии / Г.С. Каретников, Н.А. Козырева, И.В. Кудряшов и др. – М.: Высш. шк., 1986. – 495 с.
10. Практикум по физической химии / А.Н. Александрова, В.В. Буданов, В.Н. Васильева и др. – М.: Химия, 1986. – 352 с.
11. Практикум по электрохимии / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Б.И. Подловченко и др. – М.: Высш. шк., 1991. – 288 с.
12. Практикум по прикладной электрохимии / Н.Г. Бахчисарайцыян, Ю.В. Борисоглебский, Г.К. Буркат и др. – Л.: Химия, 1990. – 304 с.
13. *Левин А.И.* Лабораторный практикум по теоретической электрохимии / А.И. Левин, А.В. Помосов. – М.: Металлургия, 1979. – 312 с.
14. *Девис С.* Электрохимический словарь / С. Девис, А. Джеймс. – М.: Мир, 1979. – 286 с.
15. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
16. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 486 с.

17. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономарёвой. – СПб.: Специальная литература, 1998. – 232 с.
18. Химическая энциклопедия. Т. 5. / Под ред. Н.С. Зефирова. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. – 783 с.
19. Физический энциклопедический словарь / Под ред. А.М. Прохорова. – М.: Советская энциклопедия, 1984. – 944 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.....	4
1. 1. Теоретическая часть.....	4
1. 2. Экспериментальная часть.....	15
1.2.1. Оценка постоянной кондуктометрического датчика.....	17
1.2.2. Измерение удельной электропроводности дистиллированной воды.....	21
Работа № 1. Определение предельной эквивалентной электропроводности сильного электролита.....	21
Работа № 2. Определение предельной эквивалентной электропроводности слабого электролита.....	22
Работа № 3. Измерение удельной электропроводности раствора слабого электролита и расчёт константы его диссоциации.....	23
Работа № 4. Определение растворимости малорастворимой соли.....	25
Работа № 5. Оценка температурного коэффициента электропроводности раствора сильного электролита.....	26
Работа № 6. Кондуктометрическое титрование.....	27
2. ЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЦЕПИ... ..	31
2. 1. Теоретическая часть.....	31
2. 2. Экспериментальная часть.....	41
Работа № 1. Измерение ЭДС гальванического элемента и потенциалов его электродов.....	43
Работа № 2. Определение рН раствора.....	46
Работа № 3. Потенциометрическое титрование.....	51
Работа № 4. Измерение потенциала окислительно-восстановительного электрода $Pt/Fe^{3+}, Fe^{2+}$, расчёт его нормального потенциала и константы равновесия между Fe^{3+} и Fe^{2+}	54
3. ЭЛЕКТРОЛИЗ.....	57
3. 1. Теоретическая часть.....	57
3. 2. Экспериментальная часть.....	61
Работа № 1. Напряжение разложения раствора электролита.....	61
Работа № 2. Определение выхода металла по току и толщины галь- ванического покрытия.....	66
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.....	72
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.....	73
ПРИЛОЖЕНИЕ 3.....	75
ЛИТЕРАТУРА.....	80