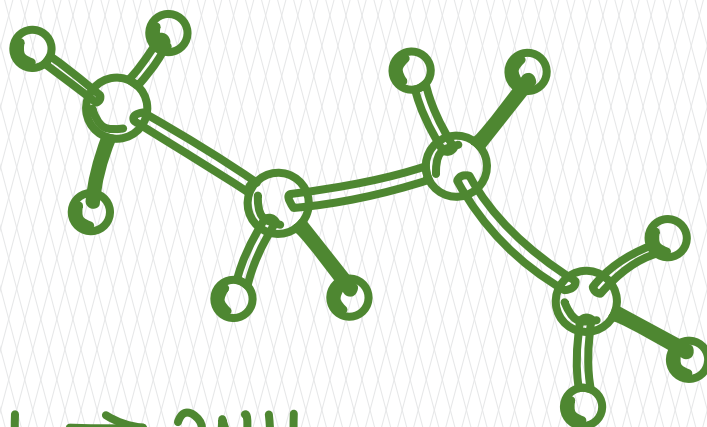
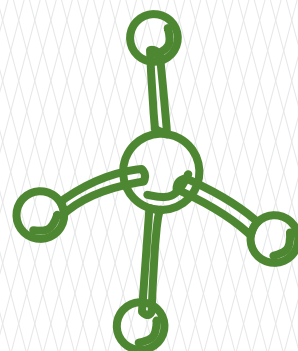
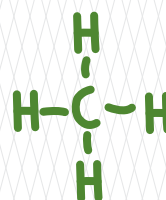
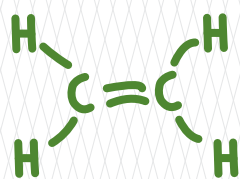




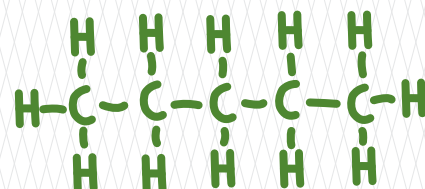
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

методические указания



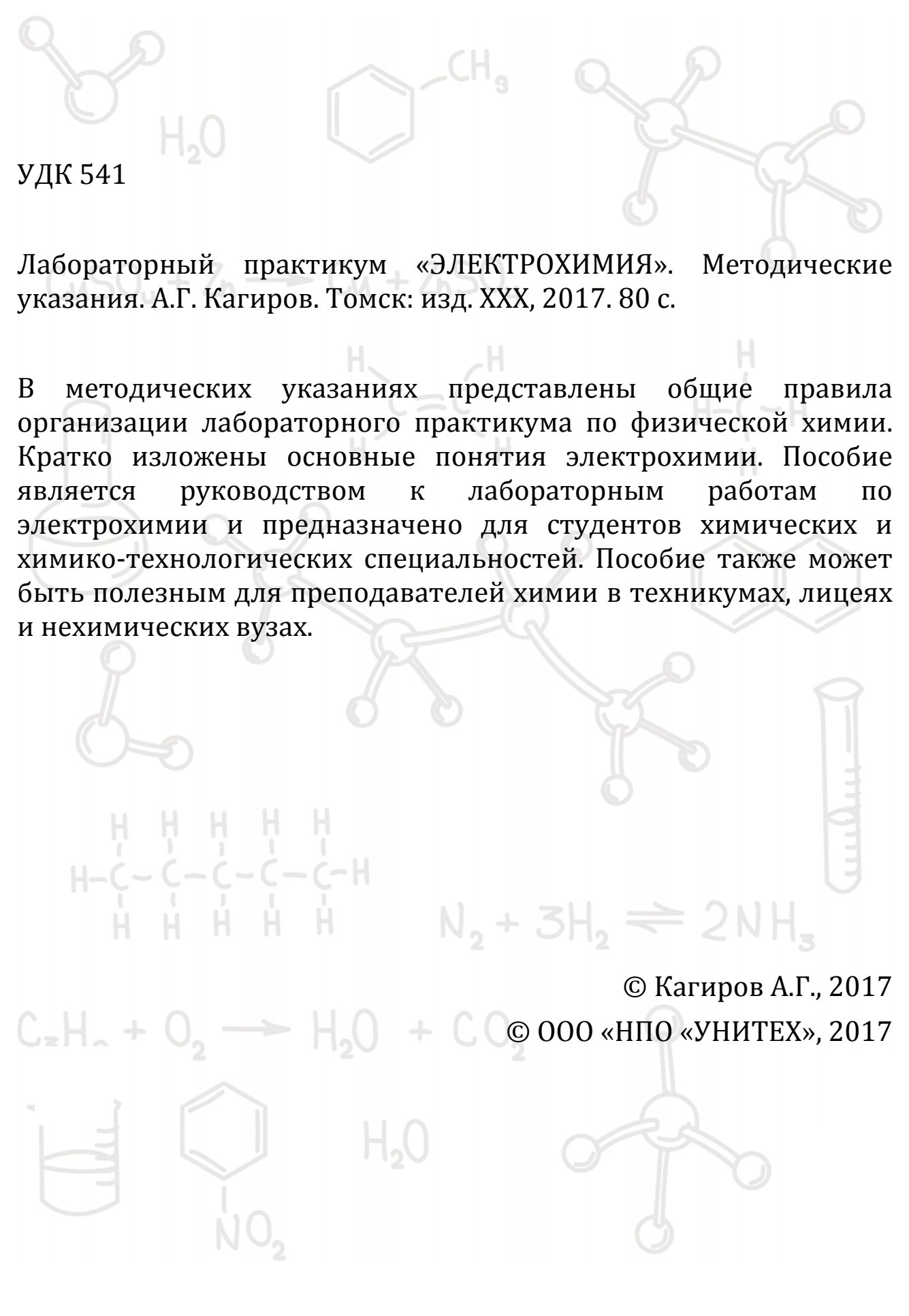
www.unitex.tomsk.ru





«Плоды моих трудов – прежде всего в научной известности, составляющей гордость - не одну мою личную, но и общую русскую. Лучшее время жизни и её главную силу взяло преподавательство. Из тысяч моих учеников много теперь повсюду видных деятелей, профессоров, администраторов, и, встречая их, всегда слышал, что доброе в них семя полагал, а не простую отбывал повинность. Третья служба моя Родине наименее видна, хотя заботила меня с юных лет по сих пор. Это служба по мере сил и возможности на пользу роста русской промышленности».

Д.И. Менделеев



УДК 541

Лабораторный практикум «ЭЛЕКТРОХИМИЯ». Методические указания. А.Г. Кагиров. Томск: изд. ХХХ, 2017. 80 с.

В методических указаниях представлены общие правила организации лабораторного практикума по физической химии. Кратко изложены основные понятия электрохимии. Пособие является руководством к лабораторным работам по электрохимии и предназначено для студентов химических и химико-технологических специальностей. Пособие также может быть полезным для преподавателей химии в техникумах, лицеях и нехимических вузах.

© Кагиров А.Г., 2017

© ООО «НПО «УНИТЕХ», 2017



СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|----|
| ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА ПО ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ | 5 |
| ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1. ЭЛЕКТРОЛИЗ. ЗАКОН ФАРАДЕЯ | 14 |
| Краткие теоретические сведения | 14 |
| Цель работы | 17 |
| Оборудование | 17 |
| Реактивы и посуда | 18 |
| порядок проведения работы | 18 |
| ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЕЛ ПЕРЕНОСА МЕТОДОМ ДВИЖУЩЕЙСЯ ГРАНИЦЫ | 24 |
| Краткие теоретические сведения | 24 |
| Цель работы | 28 |
| Оборудование | 28 |
| Реактивы и посуда | 28 |
| порядок проведения работы | 28 |
| Рекомендации по оформлению отчета | 30 |
| ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ. УРАВНЕНИЕ НЕРНСТА | 31 |
| Краткие теоретические сведения | 31 |
| Цель работы | 40 |
| Оборудование | 40 |
| Реактивы и посуда | 40 |

| | |
|--|----|
| порядок проведения работы..... | 41 |
| Рекомендации по оформлению отчета | 43 |
| ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ pH ВОДНЫХ РАСТВОРОВ..... | 44 |
| Краткие теоретические сведения | 44 |
| Цель работы | 48 |
| Оборудование | 48 |
| Реактивы и посуда | 48 |
| порядок проведения работы..... | 48 |
| Рекомендации по оформлению отчета | 50 |
| ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ МАЛОРАСТВОРИМОЙ СОЛИ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИИ | 52 |
| Краткие теоретические сведения | 52 |
| Цель работы | 52 |
| Оборудование | 62 |
| Реактивы и посуда | 62 |
| порядок проведения работы..... | 62 |
| Рекомендации по оформлению отчета | 65 |
| ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ СЛАБОЙ КИСЛОТЫ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ..... | 66 |
| Краткие теоретические сведения | 66 |
| Цель работы | 70 |
| Оборудование | 70 |
| Реактивы и посуда | 71 |
| порядок проведения работы..... | 71 |

| | |
|--|----|
| Рекомендации по оформлению отчета | 73 |
| ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЩЕЛОЧИ МЕТОДОМ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ | 75 |
| Краткие теоретические сведения | 75 |
| Цель работы | 78 |
| Оборудование | 78 |
| Реактивы и посуда | 78 |
| порядок проведения работы..... | 79 |
| Рекомендации по оформлению отчета | 81 |
| ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ..... | 82 |
| Краткие теоретические сведения | 82 |
| Цель работы | 84 |
| Оборудование | 84 |
| Реактивы и посуда | 85 |
| порядок проведения работы..... | 85 |
| Рекомендации по оформлению отчета | 87 |
| Список источников..... | 88 |

ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА ПО ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ

Оформление отчета

Лабораторная работа — небольшой научный отчет, обобщающий проведенную студентом работу, которую представляют для защиты преподавателю. К лабораторным работам предъявляется ряд требований, основным из которых является полное, исчерпывающее описание всей проделанной работы, позволяющее судить о полученных результатах, степени выполнения заданий и профессиональной подготовке студентов.

Титульный лист является первой страницей любой научной работы и для конкретного вида работы заполняется по определенным правилам. Для лабораторной работы титульный лист оформляется в соответствии с прил. 1.

Цель работы должна отражать тему лабораторной работы, а также конкретные задачи, поставленные студенту на период выполнения работы. По объему цель работы в зависимости от сложности и многозадачности работы составляет от нескольких строк до 0,5 страницы.

Краткие теоретические сведения. В этом разделе излагается краткое теоретическое описание изучаемого в работе явления — или процесса, приводятся также необходимые расчетные формулы. Материал раздела не должен копировать содержание методического пособия или учебника по данной теме, а ограничивается изложением основных понятий и законов, расчетных формул, таблиц, требующихся для дальнейшей обработки полученных экспериментальных результатов. Объем литературного обзора не должен превышать 1/3 части всего отчета.

Описание экспериментальной установки и методики эксперимента. В данном разделе приводится схема

экспериментальной установки с описанием ее работы и подробно излагается методика проведения эксперимента, процесс получения данных и способ их обработки.

Экспериментальные результаты. В этом разделе приводятся непосредственно результаты, полученные в ходе проведения лабораторных работ: определенные значения величин, графики, таблицы, диаграммы. Обязательно необходимо оценить погрешности измерений.

Анализ результатов работы. Раздел отчета должен содержать подробный анализ полученных результатов, интерпретацию этих результатов на основе физических законов. Следует сравнить полученные результаты с известными литературными данными, обсудить их соответствие существующим теоретическим моделям. Если обнаружено несоответствие полученных результатов и теоретических расчетов или литературных данных, необходимо обсудить возможные причины этих несоответствий.

Выводы. В выводах кратко излагаются результаты работы: полученные экспериментально или теоретически значения физических величин, их зависимости от условий эксперимента или выбранной расчетной модели, указывается их соответствие или несоответствие законам и теоретическим моделям, возможные причины несоответствия.

Приближенные величины и действия с ними.

Запись результатов измерений и вычислений производят так, чтобы из них была видна точность, с которой выполнены эти действия. Любые данные, получаемые измерением, всегда приближены, поскольку их точность зависит от многих обстоятельств и в первую очередь — от погрешности средств измерения.

Например, если при измерении температуры последняя цифра оказалась нулем, то её нельзя отбрасывать. Например,

датчик температуры показывает «25.30°C». Это означает, что измерение проводилось с точностью до второго знака после запятой. Если студент в данном случае зафиксирует в тетради «25.3°C», то точность результата будет необоснованно снижена.

При выполнении арифметических действий над приближенными числами следует помнить, что конечный результат сложения или вычитания не должен иметь больше знаков после запятой, чем у наименее точного члена, то есть члена с наименьшим числом знаков. Например, для суммы « $1.222 + 1.88 + 2.4 + 3.9296 = 9.1616$ » правильной является запись «9.2», так как у третьего слагаемого только один знак после запятой. В промежуточных вычислениях после запятой должно быть на один знак больше.

Также при умножении и делении. Например, для произведения « $2.222 \times 0.11 \times 5.02 = 1.2269$ » правильной будет запись «1.2», так как у числа 0.11 всего две значащих цифры. В промежуточных вычислениях значащих цифр должно быть на одну больше.

При возведении в степень или извлечении корня в результате следует оставлять столько значащих цифр, сколько их содержится в исходном числе.

Вычисления и записи, выполненные с нарушением вышеописанных правил, являются неграмотными, так как не отвечают действительной точности результатов работы. Соблюдение этих правил, с другой стороны, облегчает расчеты, так как позволяет отбросить лишние цифры перед выполнением вычислительных операций.

Ошибки измерений

Систематические ошибки одинаковы по знаку и обусловлены постоянно действующими факторами, которые можно учесть или исключить. Например, смещён нуль шкалы

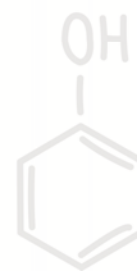
вольтметра, и все результаты измерений отличаются от действительных на 0.07 В.

Случайные ошибки — это непредсказуемые по величине и знаку отклонения измерений от среднего результата. Их особенность в том, что они равновероятны по знаку и подчиняются закону нормального распределения, согласно которому вероятность крупных ошибок меньше, чем мелких.

Промахи — это грубые ошибки, вызванные нарушением условий эксперимента или небрежностью в работе. Например, в ходе эксперимента самопроизвольно менялось сетевое напряжение, в то время как требовалось его постоянство. Или по невнимательности был сделан отсчет «1.1», в то время как прибор показывал «1.01». Результаты с грубыми ошибками в процессе обработки при наличии обоснований отбрасывают.

Правильность результата, то есть наличие систематической ошибки, всегда не трудно проверить, пользуясь стандартными или эталонными образцами. Этот приём широко используется в практике. Он позволяет находить поправки, с помощью которых можно получить правильные результаты на точно, но неправильно работающих средствах измерения.

Случайные ошибки, в отличие от систематических, исключить нельзя. Но, увеличивая количество измерений, можно уменьшить среднюю величину случайной ошибки и, в итоге, повысить точность результата измерений. Действительно, при одном-двух измерениях не исключается возможность того, что они будут выполнены с большой ошибкой. При многократных же измерениях, согласно закону нормального распределения случайных величин, вероятность многократного появления крупных ошибок мала.



Проверьте себя

Дано приближенное число 1.0754327 и его предельная абсолютная погрешность 0.0005. Округлите это число, оставив верные цифры. Учтите погрешность округления.

Портняжной сантиметровой лентой измеряют длину окружности меридиана, пушечного ядра Царь-пушки и теннисного мяча. Измерение какой величины даст большую относительную погрешность?

При измерении радиуса круга с точностью до 0.5 см получилось число 12 см. Найдите абсолютную и относительную погрешности площади круга.

Выполните арифметические действия над приближенными числами, все цифры которых верны:

$$130,6 + 0,255 + 1,15224 + 41,84 + 11,8216 = \dots$$

$$35.2 \times 1.748 = \dots$$

$$7.6 / 2.314 = \dots$$

Оцените абсолютную погрешность функции $y = \ln(x)$.

Оцените абсолютную погрешность функции $y = x \times t$ (t — любое действительное число).

Элементарная математическая обработка результатов измерений

Чтобы получить результат, как можно более приближающийся к действительному значению определяемой величины, измерения выполняют многократно и из них находят среднее арифметическое от всех значений (исключая промахи), которое и принимают за фактическое значение измеряемой величины.

$$\bar{a} = \frac{a_1 + a_2 + \dots + a_n}{n}$$

Поскольку эта величина приближительная, следует охарактеризовать её точность. В качестве характеристики точности в простейших случаях пользуются величиной средней ошибки.

$$\bar{\Delta a} = \frac{|\Delta a_1| + |\Delta a_2| + \dots + |\Delta a_n|}{n}.$$

Окончательный результат записывают в виде

$$a = \bar{a} \pm \bar{\Delta a}.$$

Когда определяемая величина является функцией не одной, а нескольких измеряемых величин, то и ошибка определения этой величины зависит от ошибок измерения составляющих величин. Так как ошибки несоизмеримо меньше самих измеряемых величин, можно заменить их разности дифференциалами. Тогда:

$$\Delta Y = \left| \frac{\partial Y}{\partial a} \right| da + \left| \frac{\partial Y}{\partial b} \right| db + \dots + \left| \frac{\partial Y}{\partial k} \right| dk.$$

Вычислим относительную ошибку результата для простейших функций:

$$Y = A + B \quad \frac{\Delta Y}{Y} = \frac{\left| \frac{\partial(A+B)}{\partial A} \right| \Delta A + \left| \frac{\partial(A+B)}{\partial B} \right| \Delta B}{A + B} = \frac{\Delta A + \Delta B}{A + B}$$

$$Y = A - B \quad \frac{\Delta Y}{Y} = \frac{\left| \frac{\partial(A-B)}{\partial A} \right| \Delta A + \left| \frac{\partial(A-B)}{\partial B} \right| \Delta B}{A - B} = \frac{\Delta A + \Delta B}{A - B}$$

$$Y = A \cdot B \quad \frac{\Delta Y}{Y} = \frac{\left| \frac{\partial(AB)}{\partial A} \right| \Delta A + \left| \frac{\partial(AB)}{\partial B} \right| \Delta B}{AB} = \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta B}{B}$$

$$Y = \ln A \quad \frac{\Delta Y}{Y} = \frac{\left| \frac{\partial(\ln A)}{\partial A} \right| \Delta A}{\ln A} = \frac{\Delta A}{A \ln A}$$

Например, при определении молекулярной массы вещества криоскопическим методом пользуются уравнением:

$$M = \frac{K m_1}{m_2 (T_1 - T_2)},$$

где m_1 и m_2 — навески растворенного вещества и растворителя; T_1 и T_2 — температура замерзания растворителя и раствора; K — криоскопическая постоянная.

Пусть $m_1 = 1.0000 \pm 0.0002$ г, $m_2 = 50.00 \pm 0.05$ г, $T_1 = 1.207 \pm 0.003^\circ\text{C}$, $T_2 = 1.000 \pm 0.003^\circ\text{C}$, $K = 1.86$. Тогда относительная погрешность определения молекулярной массы:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta M}{M} &= \frac{\Delta m_1}{m_1} + \frac{\Delta m_2}{m_2} + \frac{\Delta T_1 + \Delta T_2}{T_1 - T_2} = \frac{0.0002}{1.0000} + \frac{0.05}{50.00} + \frac{0.003 + 0.003}{0.207} = \\ &= 0.0002 + 0.001 + 0.029 = 0.0302. \end{aligned}$$

Из расчета следует, что относительная погрешность определения молекулярной массы криоскопическим методом не зависит от молекулярной массы, и наибольшую погрешность вносит ошибка определения разности температур замерзания. Поэтому для повышения точности определения молекулярной массы, в первую очередь, необходимо повышать точность измерения ΔT .

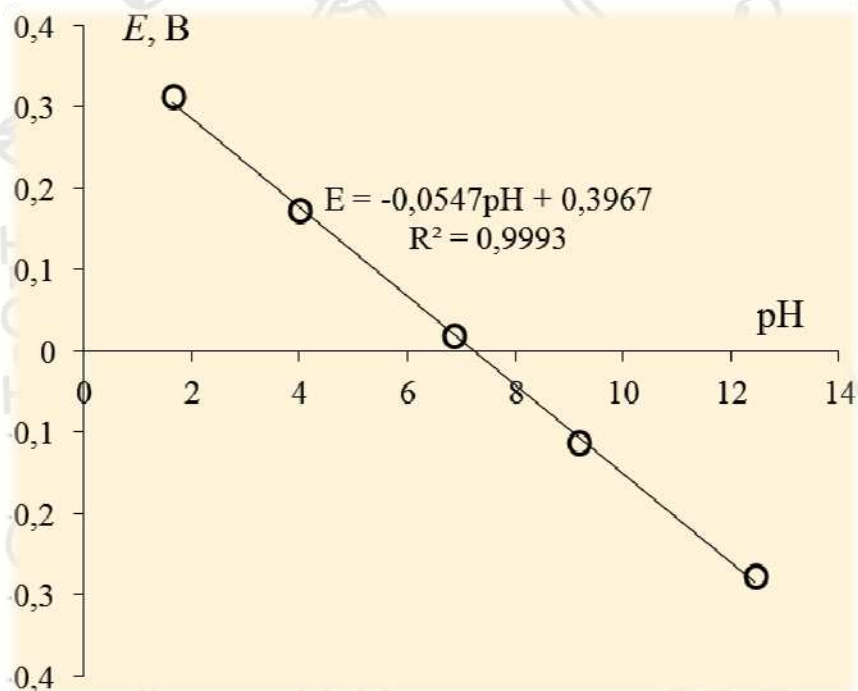
Графическое изображение экспериментальных данных

Наиболее выразительная, информативная и удобная форма представления экспериментальных данных — графическая. Построение графика начинают с выбора его размеров и масштаба координатных осей. Очевидно, что в целях сокращения неиспользуемой площади графика не следует начинать ось с нуля, когда откладываемая величина известна не с нуля.

Масштаб выбирают удобным для работы. Например, 1 см по оси соответствует 0.2, 0.5, 1, 2.5 или 10 единицам, но не 0.17, 0.54, 1.3 или 2.48.

Оси должны быть обозначены с указанием размерности. Если измеряемые величины выражаются многозначными цифрами, то их записывают через множитель 10^n , который ставят рядом с условным обозначением оси. Во избежание путаницы в экспериментальных точках при нанесении на один график нескольких зависимостей каждую точку обводят кружком, треугольником или другой фигуркой.

По поставленным точкам строят линию — функциональную зависимость. Так как случайные ошибки неизбежны, точки могут располагаться на графике с некоторым разбросом. Поэтому линию проводят так, чтобы она проходила возможно ближе ко всем точкам, а точки располагались симметрично и равномерно около линии. Обычно прямые строят с помощью линейки, а кривые — с помощью лекал.



Зависимость потенциала стеклянного электрода от pH буферных растворов (пример правильного оформления графика).

На поле и осях графика не должно быть лишних надписей. Подпись к рисунку должна содержать номер рисунка, название зависимости и расшифровку условных обозначений графика.

Содержание отчета

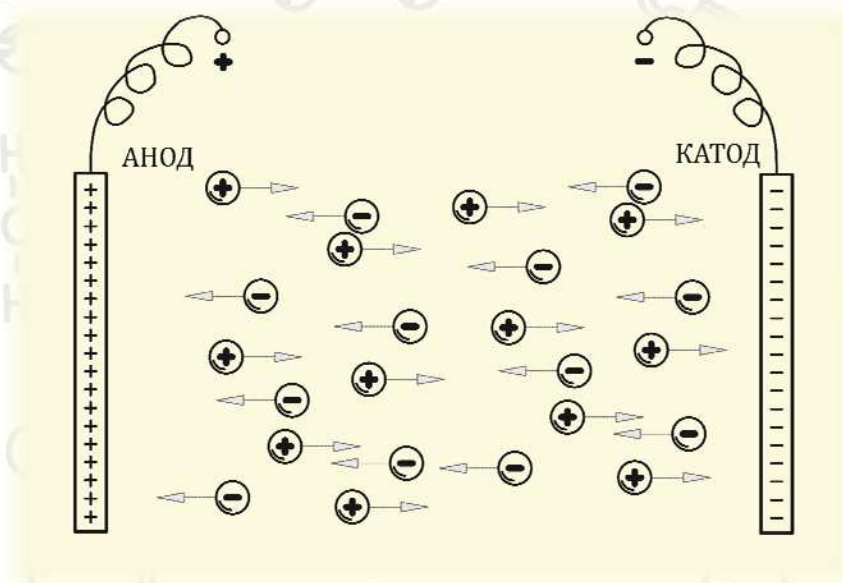
Отчет является документом, по которому судят о характере работы, о качестве ее выполнения и об уровне квалификации исполнителя. Уровень квалификации проявляется в том, как исполнитель формулирует поставленные перед собой задачи, как понимает и использует теоретический материал, насколько правильно и логично излагает экспериментальную часть работы, как анализирует и оценивает полученные результаты, какие делает выводы. Отсюда следует, что отчет по лабораторной работе служит средством развития навыков по глубокому осмыслению выполняемых заданий и умения выражать свои суждения научным языком.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1. ЭЛЕКТРОЛИЗ. ЗАКОН ФАРАДЕЯ

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Электрoлиз — физико-химический процесс, состоящий в выделении на электродах составных частей растворённых веществ или других веществ, являющихся результатом вторичных реакций на электродах, который возникает при прохождении электрического тока через раствор, либо расплав электролита.

Упорядоченное движение ионов в проводящих жидкостях происходит в электрическом поле, которое создаётся электродами — проводниками, соединёнными с полюсами источника электрической энергии. Катодом при электролизе называется отрицательный электрод, анодом — положительный. Положительные ионы — катионы (ионы металлов, водородные ионы, ионы аммония и др.) при электролизе движутся к катоду, отрицательные ионы — анионы (ионы кислотных остатков и гидроксильной группы) — движутся к аноду.



На отрицательном электроде происходит процесс восстановления, сопровождающийся поглощением электронов у

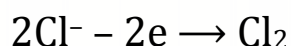
катода. Например, при электролизе какой-либо кислоты на катоде происходит выделение водорода по следующему уравнению:



Если в растворе электролита присутствуют катионы неактивного металла, то на катоде становится возможным выделение металлического осадка по уравнению:



При электролизе на аноде протекает реакция окисления. Например, электролиз хлоридов сопровождается выделением газообразного хлора на аноде:



В зависимости от химической природы ионов электролита продукты электролиза сильно отличаются. Большое влияние на протекание процессов электролиза оказывает природа электродов, и прежде всего, анодов. Различают нерастворимые и растворимые аноды. В качестве нерастворимых анодов применяют графит, золото и платиновые металлы, PbO_2 , RuO_2 и другие вещества, имеющие большие положительные значения равновесных электродных потенциалов. Некоторые металлы практически не растворяются из-за высокой анодной поляризации, например, никель и железо в щелочном растворе, титан, тантал, нержавеющая сталь.

Растворимые электроды окисляются в процессе электролиза и в виде ионов переходят в раствор электролита. Рассмотрение электрохимических процессов в случае отсутствия перегородки между анодным и катодным пространством следует начинать с процессов окисления на аноде, т.к. возможно растворение (окисление) анода, переход ионов растворенного металла в катодное пространство и восстановление этих ионов на катоде.

Количественное соотношение между зарядом, протекшем при электролизе, и количеством химического вещества израсходовавшегося или образовавшегося при протекании электрохимической реакции установил Фарадей в 1832 г.

Согласно закону Фарадея количество электричества прямопропорционально количеству вещества, участвующего в электрохимическом превращении. Постоянная Фарадея F численно равна заряду одного моль электронов, то есть

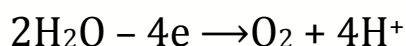
$$F = q_e N_A = 1.6 \times 10^{-19} \times 6.02 \times 10^{23} = 96485 \text{ Кл/моль},$$

В общем виде закон Фарадея можно описать следующей формулой:

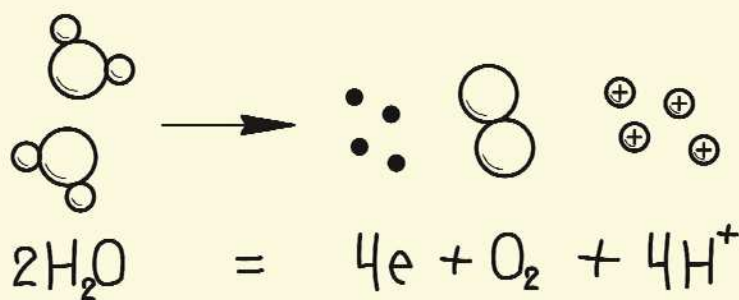
$$n_e = \frac{Q}{F},$$

где n_e — количество электронов, моль; Q — заряд, Кл; F — постоянная Фарадея, 96485 Кл/моль.

В качестве примера, определим количество кислорода, образовавшегося при электролизе воды при пропускании заряда в 100 Кл. На аноде при электролизе воды протекает следующая реакция:



Из представленного уравнения следует, что для выделения одной молекулы кислорода требуется отдача четырех электронов двумя молекулами воды.



Количественно это соотношение можно записать как

$$n_{O_2} = \frac{n_e}{4},$$

В примере казан заряд 100 Кл, следовательно количество кислорода равно

$$n_{O_2} = \frac{n_e}{4} = \frac{Q}{4F} = \frac{100}{4 \times 96485} = 0.26 \text{ ммоль}$$

Явление электролиза широко применяется в современной промышленности. В частности, электролиз является одним из способов промышленного получения алюминия, водорода, диоксида марганца, пероксида водорода, хлора, гидроксида натрия. Большое количество металлов извлекается из руд и подвергается переработке с помощью электроэкстракции и электрорафинирования. Также электролиз является основным процессом, благодаря которому функционирует химический источник тока.

Электролиз находит применение в очистке сточных вод: процессы электрокоагуляции, электроэкстракции, электрофлотации. Применяется для нанесения металлических покрытий при хромировании, никелировании, золочении и др.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Экспериментально подтвердить закон Фарадея путем количественного определения продуктов электролиза различных водных растворов

ОБОРУДОВАНИЕ

- Учебно-лабораторный модуль «ЭЛЕКТРОХИМИЯ»
- Сетевой кабель
- Источник тока со встроенным кулонометром
- Электролизер
- Металлические электроды (Cu, нерж)

- Монеты белого и желтого цвета
- Соединительный провод «крокодил»
- Соединительный провод к датчику
- Комплект штативов с лапками
- Мелкозернистая шкурка для зачистки электродов
- Магнитная мешалка
- Извлекатель магнитной мешалки

РЕАКТИВЫ И ПОСУДА

- Химический стакан на 400 мл
- Химический стакан на 50 мл
- Пробирки градуированные 20 мл со шлифом 14/23, 2 шт
- Водный раствор KNO_3 , 0.5 моль/л
- Водный раствор HCl , 0.5 моль/л
- Электролит меднения (1:1, CuSO_4 250 г/л + H_2SO_4 50 г/л)
- Электролит никеирования (1:1, NiSO_4 0.5 моль/л + H_2SO_4 0.1 моль/л)
- Промывалка с дистиллированной водой

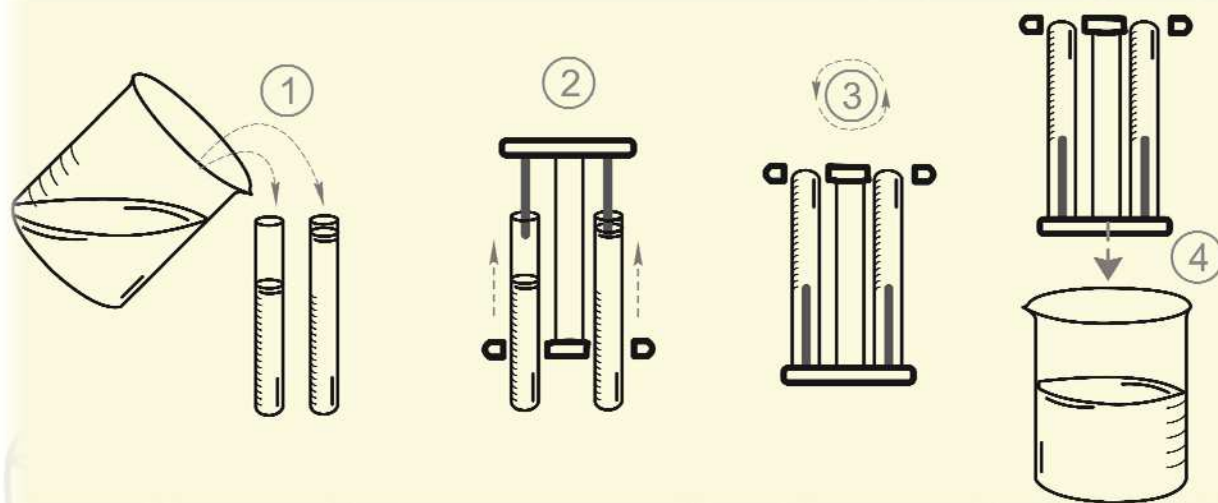
ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

Опыт №1. Электролиз водного раствора KNO_3 с инертными электродами

В опыте производят электролиз водного раствора индифферентного электролита (KNO_3 , Na_2SO_4 , NaNO_3 и т.п.) в электролизере, позволяющем количественно собирать газы, образующиеся на катоде и аноде.

Наливают 100–200 мл заранее приготовленного раствора нитрата калия в стакан на 400 мл. Заполнив мерные пробирки раствором под самое горлышко, устанавливают их в электролизер в вертикальном положении. Убедившись в том, что горлышко пробирки плотно сидит в углублении электролизера, а также отсутствуют пузыри воздуха внутри пробирок, аккуратно

и достаточно быстро переворачивают электролизер с пробирками. Далее устанавливают собранную конструкцию в стакане и подключают зажимы «крокодил» к разъемам на электролизере.



К учебно-лабораторному модулю подключают источник тока со встроенным кулонометром непосредственно или через соединительный провод. Соединительный провод «крокодил» подключают к источнику тока.

Включают прибор в сеть и загружают тип эксперимента **Одиночное измерение**. На вкладке **Устройства** выбирают **Источник тока** и **Кулонометр**. На вкладке **Проверка** обнуляют значение заряда кулонометра и нажимают кнопку **НАЧАТЬ ЭКСПЕРИМЕНТ**. Устанавливают силу тока в диапазоне 200–300 мА и включают источник тока.

Во время электролиза можно наблюдать выделение газов на катоде и аноде электролизера. После получения достаточных для точных измерений объемов газа (10–15 мл) электролиз прекращают путем выключения источника тока.

Экспериментально полученные на катоде и аноде объемы газов необходимо сравнить с теоретически рассчитанными

объемами по закону Фарадея. При оформлении отчета указываются реакции, протекающие на катоде и аноде, а также суммарная реакция электролиза водного раствора нитрата калия.

С помощью лакмусового индикатора можно убедиться в том, что содержимое пробирки с катодом имеет щелочную среду, а с анодом — кислую. Для экспериментального подтверждения выделения водорода и кислорода можно провести качественные реакции: в пробирке с кислородом тлеющая лучинка вспыхивает моментально, а водород взрывается с характерным хлопком при поднесении спички. Указанные качественные реакции можно проводить только с разрешения преподавателя с соблюдением необходимых мер безопасности!

Опыт №2. Электролиз водного раствора HCl с инертными электродами

В опыте производят электролиз водного раствора соляной кислоты HCl в электролизере, позволяющем количественно собирать газообразные продукты. Электролизер заполняют раствором кислоты как описано в предыдущем опыте. Пропускают ток силой 200–300 мА, пока в одной из пробирок не выделится достаточный для точного измерения объем газа (10–15 мл).

Экспериментально полученный на катоде объем газа необходимо сравнить с теоретически рассчитанным объемом по закону Фарадея. При оформлении отчета указываются реакции, протекающие на катоде и аноде, а также суммарная реакция электролиза водного раствора соляной кислоты.

При оформлении отчета по лабораторной работе необходимо объяснить, почему хлор на аноде не образуется в виде газа. Для экспериментального подтверждения выделения водорода можно провести качественную реакцию: при поднесении спички к пробирке водород взрывается с

характерным хлопком. Указанную качественную реакцию можно проводить только с разрешения преподавателя с соблюдением необходимых мер безопасности!

Опыт №3. Электролиз водного раствора CuSO_4 с медными электродами

В опыте производят электролиз водного раствора сульфата меди CuSO_4 в химическом стакане с медными электродами. Поскольку в данном опыте электроды растворимые, то при электролизе будет происходить перенос металла с анода на катод: масса анода уменьшится, а масса катода увеличится.



Электроды взвешиваются на аналитических весах до и после электролиза. Перед взвешиванием электроды необходимо зачистить фильтровальной бумажкой или мелкозернистой шкуркой. В стакан на 50 мл наливают примерно 40 мл электролита меднения и устанавливают по краям стакана медные электроды с помощью удерживающих устройств. В стакан помещают магнитную мешалку.

Включают перемешивание раствора и устанавливают силу тока 50-100 мА исходя из того, что малая сила тока потребует значительного времени для выделения достаточного для

точного взвешивания меди, а слишком большая сила тока может привести к образованию рыхлого осадка на катоде, который при извлечении электрода из раствора может осыпаться.

Экспериментально полученное изменение массы катода и анода необходимо сравнить с теоретически рассчитанной массой по закону Фарадея. При оформлении отчета указываются реакции, протекающие на катоде и аноде, а также суммарная реакция электролиза водного раствора сульфата меди с медными электродами.

Любознательные студенты могут провести интересный эксперимент по нанесению медного покрытия на монету. Для этого необходимо монету белого цвета (имеющую никелированное покрытие) обезжирить и зажать в разъем «крокодил». Монета должна быть подключена к отрицательному выводу источника тока — катоду. В качестве анода используется медный электрод. Для получения качественного покрытия необходимо правильно выбрать силу тока, исходя из плотности тока 5–10 А/дм². Это означает, что для монеты с поверхностью 1 см² необходимо наносить покрытие при силе тока 50–100 мА.

Опыт №3. Никелирование поверхности при электролизе

В данном эксперименте наносится никель на поверхности другого металла. Наиболее наглядно этот опыт можно провести с использованием медных монет желтого цвета. Предварительно медные монетки обезжириваются и зачищаются мелкозернистой наждачной бумагой. Эксперимент проводят подобно вышеописанному, только с использованием электролита никелирования. Рекомендуемая плотность тока при никелировании 30–70 мА/см². В качестве анода используется электрод из нержавеющей стали.

Рекомендации по оформлению отчета

При оформлении отчета по лабораторной работе рекомендуется схематически изобразить лабораторную

установку. Записать уравнения электрохимических реакций на катоде и аноде, а также суммарную реакцию электролиза. Определить продукты электролиза в зависимости от химических свойств электрода и раствора можно руководствуясь следующими правилами:

| РЕАКЦИЯ НА КАТОДЕ (процесс восстановления) | | |
|--|--|---|
| Материал катода | Электролит | Реакция |
| Не имеет значения | Содержит ионы водорода, например HCl, H ₂ SO ₄ или HNO ₃ | $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$ Выделяется газ водород |
| | Содержит ионы активных металлов, например NaCl, K ₂ SO ₄ или Ca(NO ₃) ₂ | $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ Выделяется газ водород |
| | Содержит ионы неактивных металлов, например ZnSO ₄ , Cu(NO ₃) ₂ | $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Zn}$ Выделяется металл из раствора |
| РЕАКЦИЯ НА АНОДЕ (процесс окисления) | | |
| Материал катода | Электролит | Реакция |
| Растворимый, например, Cu, Zn, Ni, Ag | — | $\text{Zn} - 2\text{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ Выделяется металл из раствора |
| Инертный, например, графит, Pt, нержавеющая сталь | Содержит анионы с кислородом, например K ₂ SO ₄ , NaNO ₃ | $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2$ Выделяется газ кислород |
| | Содержит безкислородные анионы, например KCl, Na ₂ S | $\text{Cl}^- - 2\text{e} \rightarrow \text{Cl}_2$ Окисляется анион |

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЕЛ ПЕРЕНОСА МЕТОДОМ ДВИЖУЩЕЙСЯ ГРАНИЦЫ

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Число переноса ионов — это доля заряда, переносимая ионами данного вида через раствор при протекании по нему электрического тока.

$$t_+ = \frac{q_+}{Q}, \quad t_- = \frac{q_-}{Q}, \quad q_+ + q_- = Q$$

Число переноса является безразмерной величиной, изменяется в пределах от нуля до единицы, а сумма чисел переноса всех ионов, присутствующих в растворе при электролизе равна единице.

$$t_+ + t_- = 1, \quad 0 < t < 1$$

Числа переноса связаны со скоростью движения соответствующих ионов, а также их электрической проводимостью

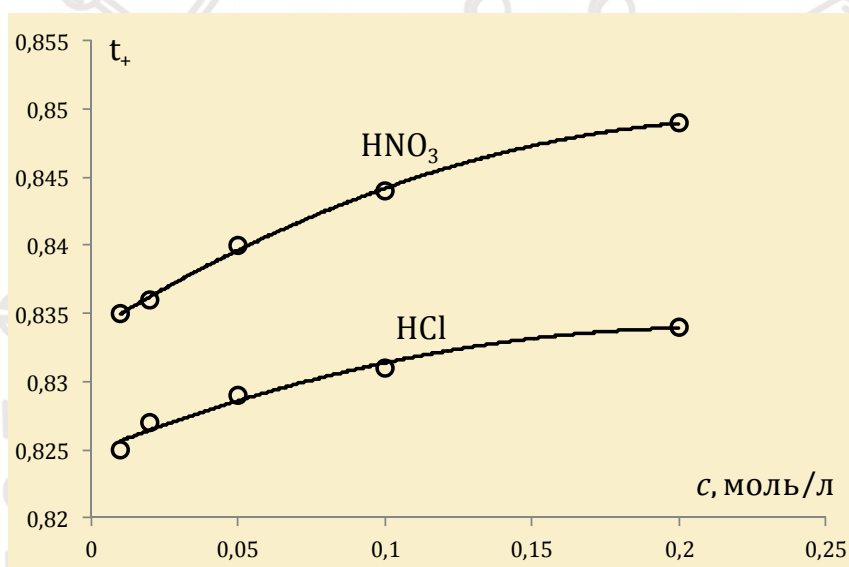
$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{u_+}{u_+ + u_-}, \quad t_- = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{u_-}{u_+ + u_-}$$

Носителями заряда в растворах электролитов являются ионы. Поскольку абсолютные скорости движения катионов и анионов неодинаковы, то большую долю заряда всегда переносят более подвижные ионы.

В электролизере при появлении разности потенциалов на электродах различие в скорости движения катионов и анионов приводит к тому, что они переносят разный заряд, но это не влечет за собой нарушение электронейтральности раствора. Числа переноса зависят от природы вещества и растворителя, концентрации раствора, температуры, скорости движения ионов.

Для растворов большинства солей значения чисел переноса ионов находятся в пределах 0.4...0.6, следовательно, при электролизе таких солей заряд, переносимый катионами, примерно равен заряду, переносимому анионами. Это объясняется тем, что подвижности катионов и анионов в растворах солей мало отличаются. Однако в растворах щелочей и кислот значения чисел переноса ионов водорода и гидроксида лежат в пределах 0.7...0.9, прежде всего это связано с аномально высокой подвижностью указанных ионов.

Как правило, для иона с числом переноса менее 0.5 наблюдается уменьшение числа переноса с ростом концентрации, соответственно для второго иона с числом переноса более 0.5 с увеличением концентрации число переноса увеличивается.



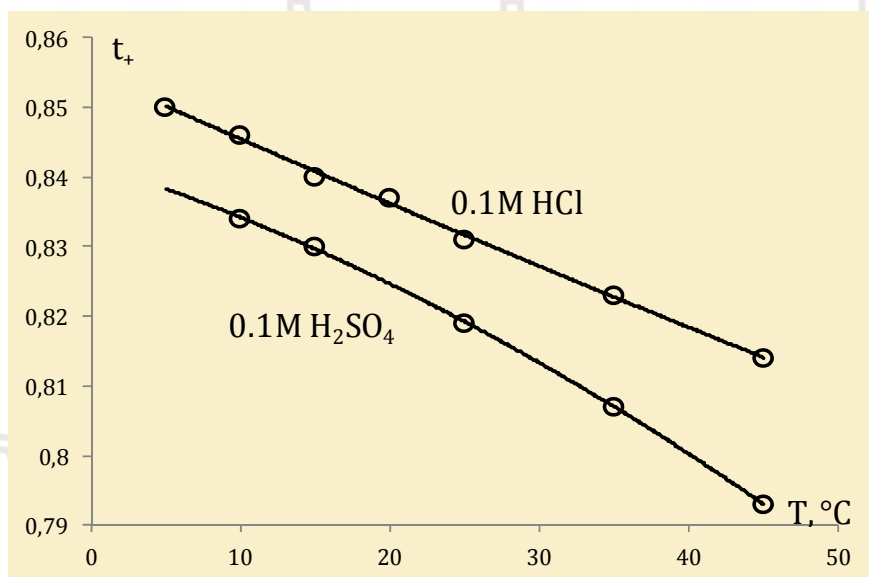
Зависимость числа переноса ионов водорода от концентрации кислоты

Иногда при увеличении концентрации раствора наблюдаются необычные зависимости и получаются значения чисел переноса отрицательными или превышающими единицу. Это явление характерно для растворов, в которых ионы склонны к образованию комплексных соединений или ассоциатов с другими ионами. Еще Гитторф наблюдал, что в растворе CdI_2 при

увеличении концентрации соли от 0.0025 до 1 моль/л число переноса иона кадмия изменяется от 0.555 до 1.15.

Гитторф правильно объяснил это явление, указав, что при увеличении концентрации соли образуются комплексные анионы по реакции $\text{Cd}^{2+} + 4\text{I}^- \rightarrow \text{CdI}_4^{2-}$. Эти анионы переносят кадмий не к катоду, а к аноду, что искажает результат измерений.

С ростом температуры абсолютные скорости ионов и их подвижности увеличиваются, но в разной степени для каждого вида ионов. Поэтому числа переноса с изменением температуры также меняются по-разному.



Зависимость числа переноса ионов водорода от температуры для разных кислот

Метод движущейся границы

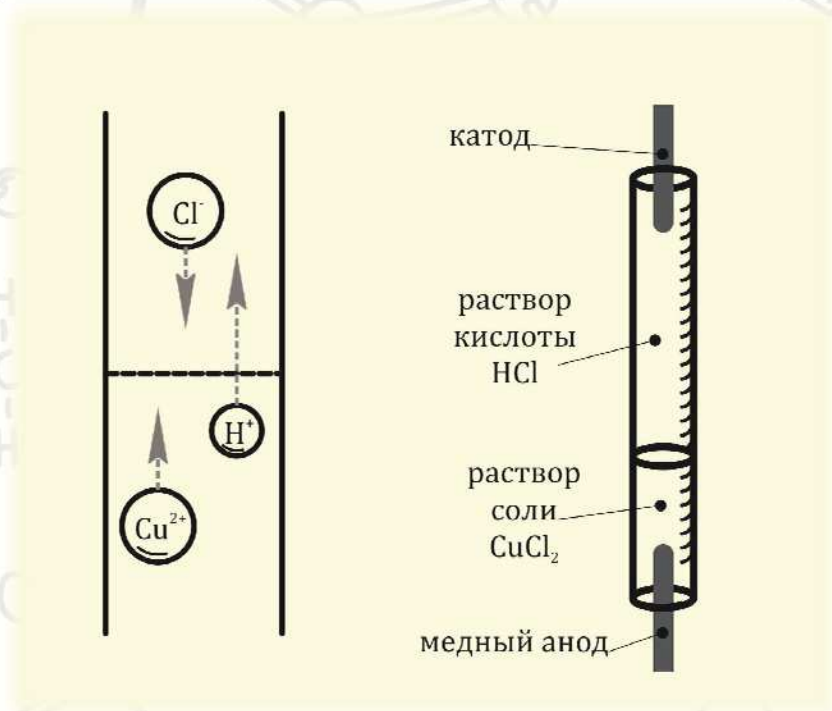
Метод движущейся границы был предложен Лоджем в 1886 году и усовершенствован Лонгсвортом в 1923 году. В вертикально расположенной трубке создают резкую границу между двумя растворами электролита (например, водным раствором соляной кислоты HCl), для которого определяется число переноса, и индикаторным раствором электролита

(например, CuCl_2), который должен иметь общий анион с исследуемым электролитом.

При пропускании тока через раствор анионы перемещаются вниз, а катионы H^+ и Cu^{2+} вверх. Если подобрать условия опыта так, чтобы скорости движения обоих видов катионов были одинаковыми, то граница между растворами будет оставаться резкой и перемещаться вверх с этой скоростью. Точность измерения чисел переноса в данном методе определяется точностью регистрирования положения границы растворов.

Взаимная диффузия ионов меди и водорода постепенно размывает границу между растворами, однако можно добиться того, чтобы при пропускании тока граница оставалась четкой. Это условие выполняется при

$$\lambda_{\text{H}^+} > \lambda_{\text{Cu}^{2+}}$$



Схематическое изображение установки для определения чисел переноса методом подвижной границы

Метод движущейся границы используют при исследовании чисел переноса в разбавленных растворах. Точность определения чисел переноса методом движущейся границы в области концентраций до 0.1 моль/л значительно превышает точность определения чисел переноса по методу Гитторфа.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Определить числа переноса катионов и анионов различных кислот различных концентраций методом движущейся границы

ОБОРУДОВАНИЕ

- Учебно-лабораторный модуль «ЭЛЕКТРОХИМИЯ»
- Сетевой кабель
- Источник тока со встроенным кулонометром
- Металлический электрод (Cu)
- Металлический электрод (нерж)
- Соединительный провод «крокодил»
- Соединительный провод к датчику
- Комплект штативов с лапками
- Ручной дозатор
- Стеклянная бюретка с уплотнительным элементом
- Мелкозернистая шкурка для зачистки электродов

РЕАКТИВЫ И ПОСУДА

- Химический стакан на 50 мл
- Водные растворы HCl, 0.01 моль/л, 0.05 моль/л и 0.1 моль/л
- Метиловый оранжевый индикатор
- Промывалка с дистиллированной водой

ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

Стеклянную бюретку фиксируют в лапке штатива в вертикальном положении. В нижнюю часть бюретки плотно

вставляют медный электрод на глубину 1–2 см. С помощью ручного дозатора заполняют бюретку раствором соляной кислоты, подкрашенной индикатором метиловым оранжевым, не доливая до верхнего края 1–2 см. В верхний конец бюретки вставляют электрод из нержавеющей стали с ограничителем.

Используя соединительный провод «крокодил», к медному электроду, расположенному внизу бюретки, подключают положительный контакт источника тока, а к верхнему электроду из нержавеющей стали — отрицательный. Источник тока подключается к учебно-лабораторному модулю.

Подключают модуль к сети и загружают тип эксперимента **Одиное измерение**. На вкладке **Устройства** выбирают **Источник тока** и **Кулонометр**. На вкладке **Проверка** нажимают кнопку **НАЧАТЬ ЭКСПЕРИМЕНТ**. Устанавливают силу тока в диапазоне 5–10 мА и включают источник тока.

При проведении электролиза необходимо определить точное изменение объема кислоты, соответствующее пропущенному заряду. Еще до включения источника тока границы раздела нет, поэтому сначала проводят предэлектролиз для того, чтобы обнаружить и зафиксировать точное положение границы раздела между розовым и желтым раствором. Вторым этапом измеряют заряд кулонометром и изменение объема по шкале на стеклянной бюретке.

Во время предварительного электролиза можно наблюдать появление желтого раствора в нижней части бюретки. Поле получения достаточно резкой границы раздела желтого и розового растворов, необходимо выключить источник тока и зафиксировать значение границы на шкале бюретки.

После обнуления показаний кулонометра на вкладке **Проверка** снова включают источник тока. Пропускают ток до тех пор, пока граница не сдвинется вверх на расстояние, достаточное для точного измерения изменения объема кислоты.

После изменения положения границы раздела источник тока отключают, фиксируют изменение объема по бюретке и заряд на кулонометре.

Затем эксперимент повторяют для второй и третьей концентрации кислоты.

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА

Число переноса определяют по уравнению

$$t_+ = \frac{q_+}{Q} = \frac{nF}{Q} = \frac{cVF}{Q}$$

где Q — показания кулонометра, соответствующие пропущенному заряду при электролизе, Кл;

c — концентрация кислоты, моль/л;

V — изменение объема по показаниям бюретки, л;

F — постоянная фарадея, 96 485 Кл/моль.

Экспериментальные и расчетные данные удобно представить в виде таблицы:

| CHCl ₃ , моль/л | Q , Кл | V , мл | t_+ | t_- |
|----------------------------|----------|----------|-------|-------|
| 0.01 | | | | |
| 0.05 | | | | |
| 0.1 | | | | |

По результатам расчетов строят график зависимости числа переноса ионов водорода от концентрации кислоты.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ. УРАВНЕНИЕ НЕРНСТА

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Возникновение электродного потенциала. Уравнение Нернста

Растворы, обладающие электрической проводимостью (электролиты), по своим свойствам существенно отличаются от растворов неэлектролитов. Отличительной особенностью электролитов является наличие ионов (т. е. частиц, обладающих избыточным электрическим зарядом) в растворе. Наличие ионов приводит не только к существенному отклонению свойств растворов электролитов по сравнению с растворами неэлектролитов, но и приводит к совокупности новых свойств и явлений. При рассмотрении термодинамических систем, участниками которых являются ионы, необходимо учитывать кроме механической работы электрическую работу, связанную с переносом заряженных частиц.

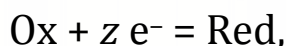
Таким образом, в системах, состоящих из проводников первого рода (обладающие электронной проводимостью), находящихся в контакте с проводниками второго рода (обладающие ионной проводимостью), происходит взаимное превращение химической и электрической форм энергий. Такая система называется электродом.

Проводники первого рода — это, как правило, металлы, проводники второго рода — электролиты. Перенос заряда через границу раздела фаз (электрический ток) в электроде осуществляется за счет электрохимической реакции.

Стандартный электродный потенциал — это величина, характерная для каждого электродного процесса, которая также зависит от температуры и природы растворителя. Стандартный электродный потенциал равен потенциалу электрода в

котором отношение активностей всех участников электродной реакции равны единице. Уравнение Нернста связывает величину разности потенциалов между фазой раствора электролита и фазой проводника первого рода с активностями компонентов, участвующих в электродной реакции.

Для обратимой электродной реакции окисленная форма вещества переходит в восстановленную и наоборот

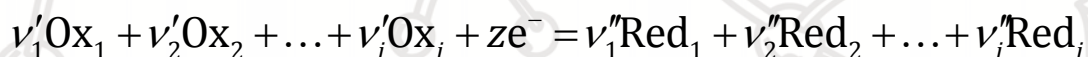


тогда уравнение Нернста будет выглядеть

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}},$$

где z — число электронов, участвующих в электрохимической реакции, a_{Ox} — активность окисленной формы вещества, a_{Red} — активность восстановленной формы вещества и φ° — стандартный потенциал электродной реакции.

В более общем случае для реакции на электроде



можно записать:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod_i a_{\text{Ox}_i}^{\nu'_i}}{\prod_i a_{\text{Red}_i}^{\nu''_i}},$$

Например, для обратимого перехода металла M в его ионную форму в растворе можно записать:



Запишем для нашей реакции уравнение Нернста:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_M},$$

где a_M и $a_{M^{z+}}$ — активности металла и иона этого металла на электроде и в растворе соответственно.

В связи с тем, что активность металла остается постоянной, так как металл образует отдельную фазу чистого компонента, а ее значение зависит от выбора стандартного состояния, a_M тоже можно включить в стандартный потенциал φ° . Обычно за стандартное состояние принимают состояние чистого компонента при стандартном давлении (симметричная система отчета химического потенциала). В этом случае, согласно выражению (2), активность металла будет равной единице, и уравнение Нернста для рассматриваемого случая предстанет в следующем виде:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}.$$

Следует отметить, что в общем случае при записи уравнения Нернста под логарифмом остаются только те величины, которые могут варьироваться. Таким образом, при записи уравнения Нернста для разных случаев необходимо соблюдать несколько правил, связанных с применением выражения (2) для различных типов растворов и выбором стандартного состояния для чистых компонентов и растворителя:

Активности чистых компонентов, образующих отдельную фазу постоянного состава, (как правило это твердые вещества) принимаются равными единице;

Активность растворителя принимается равной единице;

Вместо активностей газообразных веществ в уравнение входят относительные парциальные давления этих газов над раствором. Давление приводится относительно стандартного (1×10^5 Па), таким образом, эта величина является безразмерной, хотя численно она совпадает с парциальным давлением газа, выраженным в атмосферах (атм). Использование парциальных давлений справедливо для случая не очень высоких давлений

(порядка нескольких атмосфер). В случае высоких давлений необходимо использовать фугитивности газов.

В настоящее время нет прямых экспериментальных и расчетных методов определения отдельных скачков потенциала на границе раздела фаз в электроде. Поэтому значение абсолютного потенциала электрода в современной физической химии не определяется. Значение потенциала электрода определяется относительно потенциала какого-либо стандартного электрода. Переход к условной шкале потенциалов позволяет избавиться от многих трудностей и неопределенностей при решении большинства электрохимических задач.

Правила схематической записи электродов

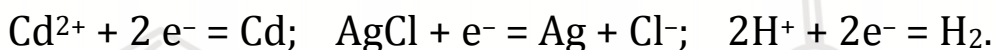
При схематической записи электрохимических систем и уравнений протекающих в них реакций необходимо соблюдать следующие основные правила.

1. Для электродов (полуэлементов): вещества, находящиеся в растворе (можно только потенциалопределяющие ионы), указываются слева от вертикальной черты, справа указываются вещества, образующие другую фазу, или материал электрода.

2. Если в растворе находится несколько веществ, то они разделяются запятыми. Вещества составляющие различные фазы разделяются с помощью вертикальной черты. Например:



3. Уравнение электродной реакции записывается так, чтобы слева располагались вещества в окисленной форме и электроны, а справа вещества в восстановленной форме:

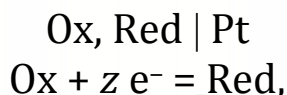


Классификация электродов

В различных учебниках можно найти разные классификации электродов. Однако, существует общепринятая классификация электродов рекомендованная ИЮПАК (Международный союз теоретической и прикладной химии).

Электроды нулевого рода (окислительно-восстановительные электроды)

Окислитель и восстановитель, как правило, находятся в растворе, а фаза проводника первого рода выполнена из инертного материала (например, Pt), которая выступает в качестве контакта и не участвует в электрохимической реакции.



Примеры,



Электроды первого рода

1. Металл погруженный в раствор, содержащий ионы этого металла $\text{M}^{z+} \mid \text{M}$.

2. Неметалл погруженный в раствор, содержащий ионы этого неметалла $\text{A}^{z-} \mid \text{A}$.

Металлическая фаза может быть выполнена не только из чистого вещества, но представлять собой сплав (раствор). Например, амальгамные электроды (амальгама — раствор металла в ртути) $\text{M}^{z+} \mid \text{M}(\text{Hg})$.

$$\varphi = \varphi_{\text{M}^{z+}, \text{M}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{M}^{z+}}}{a_{\text{M}(\text{Hg})}},$$

где $a_{\text{M}(\text{Hg})}$ — активность металла в амальгаме.

Электроды второго рода

Электрод второго рода обратим относительно иона (B^-) (т.е. его потенциал зависит от концентрации этого иона), образующего с потенциалопределяющим ионом (A^+) малорастворимое соединение (AB) и находящегося при этом в избытке.

$$\begin{aligned} & B^- | AB | A \\ & AB + e^- = A + B^-. \\ & \varphi_2 = \varphi_{B^-, AB, A}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{AB}}{a_A a_{B^-}} = \varphi_{B^-, AB, A}^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{B^-} \end{aligned}$$

Примеры,

$Cl^- | AgCl | Ag$ — хлоридсеребряный электрод;

$Cl^- | Hg_2Cl_2 | Hg$ — каломельный электрод.

Электроды второго рода часто используются в лабораторной практике как электроды сравнения, это связано с надежностью их работы, хорошей воспроизводимостью потенциала и простотой изготовления.

Электроды третьего рода

Электрод третьего рода обратим относительно избытка катиона (C^+), который образует с анионом (B^-) малорастворимое или комплексное соединение (CB), образующего, в свою очередь, с потенциалопределяющим ионом (A^+) малорастворимое или комплексное соединение (AB).

$$\begin{aligned} & C^+ | CB | AB | A \\ & C^+ + AB + e^- = A + CB. \\ & \varphi_2 = \varphi_{C^+, CB, AB, A}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{AB} a_{C^+}}{a_A a_{CB}} = \varphi_{C^+, CB, AB, A}^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{C^+} \end{aligned}$$

Примеры:

$Hg_2^{2+} | Hg_2Cl_2 | AgCl | Ag$;

$Ca^{2+} | CaEDTA^{2-} | HgEDTA^{2-} | Hg$.

Газовые электроды

Газовые электроды выделяет по признаку того, что один из участников окислительно-восстановительной пары находится в газовой фазе.

Примеры,

$\text{H}^+ | \text{H}_2, \text{Pt}$ — водородный электрод;

$\text{Cl}^- | \text{Cl}_2 | \text{Pt}$ — хлорный электрод.

Ион-селективные электроды

Ион-селективные электроды основаны на использовании специальных мембран, способных пропускать специфические ионы. Они обратимы относительно этих ионов, находящихся в растворе.

Наибольшее применение в практике получили фтор-селективный и стеклянный электроды. Стеклянный электрод изготавливается на основе мембран из специальных сортов стекла. Например, стеклянная мембрана разделяет внешний раствор, содержащий ионы водорода, и внутренний стандартный раствор соляной кислоты, в котором, в свою очередь, находится хлорид-серебряный электрод:



Потенциал стеклянного электрода зависит от активности ионов водорода:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = \varphi^\circ - \frac{RT \ln 10}{F} \text{pH}.$$

Обычно $RT \ln 10 / F$ объединяют в специальную переменную b

$$b = \frac{RT \ln 10}{F}.$$

Следует обратить внимание, что b не является константой, так как она зависит от температуры.

Гальванические элементы

Из двух электродов может быть составлена электрохимическая цепь — *гальванический элемент*, в которой электрическая энергия вырабатывается за счет протекания электрохимических реакций на электродах. Основной электрической характеристикой электрохимической цепи является *разность электрических потенциалов* между электродами.

При схематической записи электрохимической цепи:

Левый электрод записывается в обратном порядке (вещества, находящиеся в растворе, указываются справа от вертикальной черты, слева указываются вещества, образующие другую фазу, или материал электрода). Правый электрод записывается в обычном порядке согласно правилам схематической записи электродов.

Растворы обоих электродов отделяются вертикальной пунктирной линией, если они контактируют друг с другом (диффузионный потенциал не устранен) или двумя сплошными вертикальными линиями, если диффузионный потенциал между растворами устранен (например, с помощью солевого мостика).

Разность электрических потенциалов равна по знаку и значению электрическому потенциалу металлического проводника, присоединенного к правому электроду, минус потенциал идентичного проводника, присоединенного к левому электроду.

$$E = \varphi_{\text{п}} - \varphi_{\text{л}}, \quad (4)$$

где $\varphi_{\text{п}}$ — потенциал правого электрода, $\varphi_{\text{л}}$ — потенциал левого.

Предельное значение разности электрических потенциалов при токе через элемент, стремящемся к нулю, называется электродвижущей силой (ЭДС) и обозначается E . Согласно правилу записи электродной реакции, для каждого электрода окисленная форма вещества и электроны записываются слева.

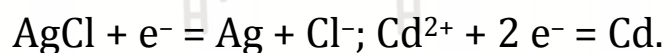
Суммарная реакция, протекающая в элементе, является разницей между реакциями на правом и левом электродах. Тогда, если разность потенциалов всего элемента положительна, то суммарная реакция и электрический ток в гальваническом элементе протекает слева направо, если же отрицательно, то — в обратном направлении.

Рассмотрим в качестве примера три случая.

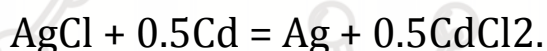
1. Оба электрода имеют общий раствор;



На электродах протекают реакции:



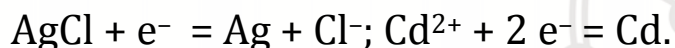
Суммарная реакция, протекающая в элементе



2. Растворы электродов различны и имеют контакт между собой через мембрану (диффузионный потенциал не устранен);



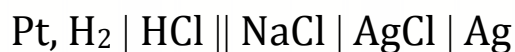
На электродах протекают реакции:



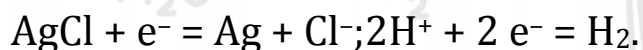
Суммарная реакция, формально протекающая в элементе



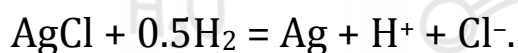
3. Растворы электродов различны и соединены между собой солевым мостиком (диффузионный потенциал устранен).



На электродах протекают реакции:



Суммарная реакция, формально протекающая в элементе



ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Изучить факторы, влияющие на ЭДС гальванического элемента в соответствии с уравнением Нернста.

ОБОРУДОВАНИЕ

- Учебно-лабораторный модуль «ЭЛЕКТРОХИМИЯ»
- Сетевой кабель
- Вольтметр
- Термодатчик
- Извлекатель магнитной мешалки
- Имитатор нагрузки светодиод
- Ручной дозатор переменного объема 10 мл
- Металлические электроды (Fe), 2 шт
- Металлические электроды (Cu), 2 шт
- Магнитная мешалка, 2 шт
- Солевой мостик, заполненный раствором KNO_3 с агар-агаром
- Соединительный провод к датчику
- Соединительный провод крокодил
- Имитатор нагрузки (светодиод)
- Мелкозернистая шкурка для зачистки электродов

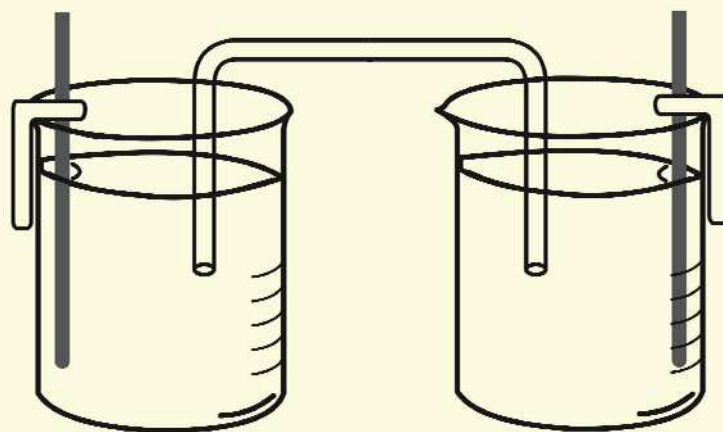
РЕАКТИВЫ И ПОСУДА

- Химический стакан на 50 мл, 2 шт
- Водный раствор CuSO_4 0.1 моль/л
- Водный раствор FeSO_4 0.1 моль/л
- Водный раствор серной кислоты, примерная массовая концентрация 10–25%
- Промывалка с дистиллированной водой
- Фильтровальная бумага

ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

Опыт №1. Изучение свойств железо-медного гальванического элемента

В один стаканчик на 50 мл наливают точный объем 40 мл раствора сульфата железа (II) с концентрацией 0.1 моль/л. Во второй стаканчик на 50 мл наливают точный объем 40 мл раствора сульфата меди с концентрацией 0.1 моль/л. С помощью фиксаторов в стаканчик с раствором железа опускают железный электрод, а в раствор меди — медный. Стаканчики с электродами устанавливают на рабочей поверхности учебно-лабораторного модуля в центре разметки магнитных мешалок. Растворы соединяют с помощью солевого мостика, заполненного раствором нитрата калия. В один из стаканчиков устанавливают термодатчик, фиксируя его с помощью штатива.



В каждый стаканчик помещают магнитную мешалку. К электродам подключают вольтметр с помощью соединительного провода крокодил. Вольтметр подключают к учебно-лабораторному модулю.

Подключают модуль к сети и загружают тип эксперимента **Одиночное измерение**. На вкладке **Устройства** выбирают

Вольтметр, Термодатчик и Мешалку. На вкладке **Проверка** нажимают кнопку **НАЧАТЬ ЭКСПЕРИМЕНТ**.

Включают магнитную мешалку на минимальную скорость перемешивания и фиксируют показания термодатчика и вольтметра после установления равновесного электродного потенциала, что занимает обычно две – три минуты.

Далее проводят измерения ЭДС при других концентрациях электролитов. Изменить концентрацию электролитов можно путем разбавления содержимого стаканчиков или наливая заранее приготовленные растворы с заданными концентрациями, при этом необходимо тщательно промывать стаканчики, ополаскивать электроды и мешалки дистиллированной водой.

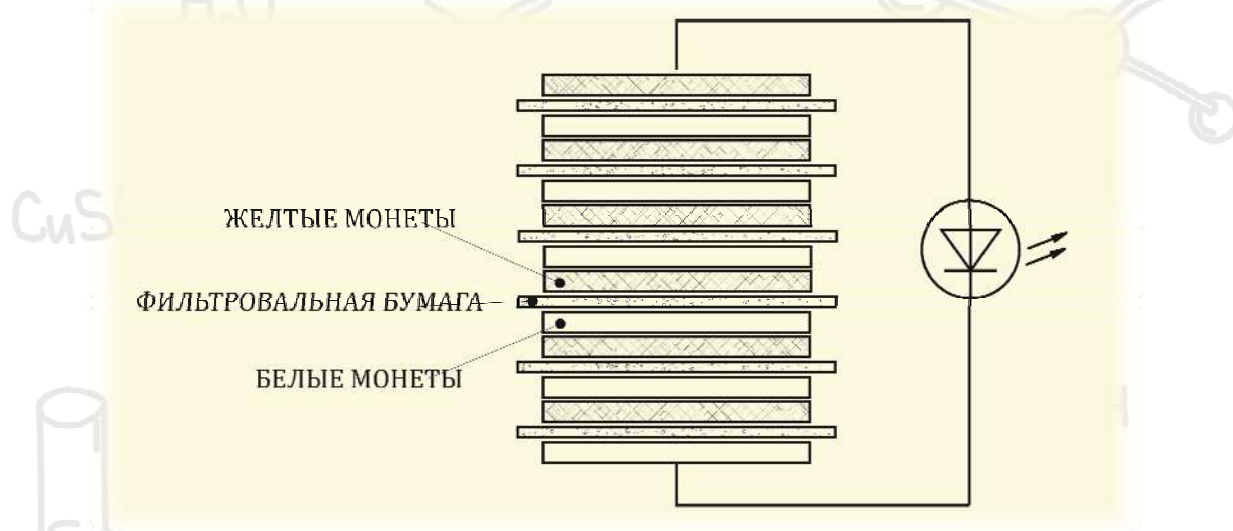
Опыт №2. Создание высоковольтного гальванического элемента по типу Вольтова столба

Для любознательных студентов будет интересен эксперимент по созданию Вольтова столба. Для этого Вам потребуется несколько монет имеющих никелевое покрытие (белого цвета) и несколько монет с латунным или медным покрытием (желтого цвета). Монеты тщательно зачищаются мелкозернистой наждачной бумагой и промываются дистиллированной водой.

Далее нарезаются диски из фильтровальной бумаги по диаметру на 1–2 мм больше диаметра выбранных монет. Диски из фильтровальной бумаги пропитываются серной кислотой и прокладываются между монетами в порядке, показанном на рисунке ниже.

К первой и последней монете подключаются разъемы крокодил, которые соединяются со светодиодным имитатором нагрузки. При достаточном количестве элементов в Вольтовом столбе светодиод начнет светиться. В качестве нагрузки

гальванической батареи можно использовать электродвигатели постоянного тока, светодиоды разного свечения и т.д.



РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА

Экспериментальные данные рекомендуется свести в таблицу следующего вида

| $T, ^\circ\text{C}$ | $c(\text{FeSO}_4),$ моль/л | $c(\text{CuSO}_4),$ моль/л | $E_{\text{эксп}}, \text{В}$ | $E_{\text{теор}}, \text{В}$ |
|---------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | 0.1 | 0.1 | | |
| | 0.1 | 0.01 | | |
| | 0.1 | 0.005 | | |
| | 0.01 | 0.1 | | |
| | 0.005 | 0.1 | | |

В отчете по лабораторной работе необходимо схематически зарисовать лабораторную установку, записать электрохимические реакции протекающие в гальваническом элементе, вывести уравнение Нернста. Сравнивая результаты экспериментально полученных ЭДС и теоретически рассчитанных по уравнению Нернста можно сделать вывод о том, почему в строгом виде в уравнение электродного потенциала входит не концентрации ионов, а их активности.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ pH ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Водородный показатель — это отрицательный десятичный логарифм активности ионов водорода в растворе.

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

Так как ионное произведение воды равно 1×10^{-14} при 298 К, то при значениях $\text{pH} < 7$ ионов водорода будет больше, чем гидроксид-ионов и говорят, что среда кислая. Если же значение pH больше 7, то говорят, что среда щелочная.

Измерение водородного показателя методом потенциометрии осуществляется при помощи электродов, потенциал которых зависит от активности иона водорода в растворе. Наиболее распространенными для этой цели в лабораторной практике являются стеклянный и хингидронный электроды.

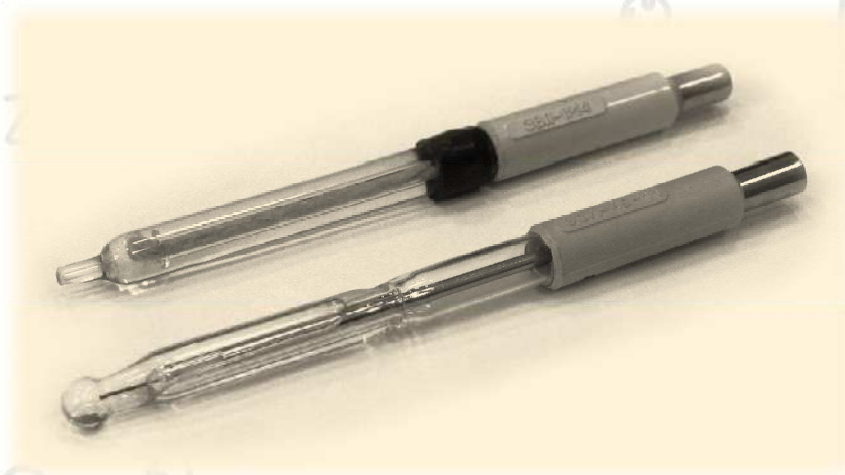
Стеклянный электрод — ион-селективный электрод селективный по отношению к ионам водорода находящимся в растворе. Потенциал стеклянного электрода зависит от активности ионов водорода следующим образом:

$$E_{\text{ст}} = E_{\text{ст}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = E_{\text{ст}}^{\circ} - b \text{pH}, \quad b = \frac{RT}{F \ln 10},$$

Для определения pH некоторого раствора составляют цепь, состоящую из — стеклянного электрода, погруженного в исследуемый раствор, и электрода сравнения, потенциал которого сохраняется постоянным в ходе эксперимента. В современной практике в качестве электрода сравнения обычно используется насыщенный хлорид-серебряный электрод. Тогда мы можем записать ЭДС всей цепи

$$E = E_{\text{ст}} - E_{\text{ХСЭ}} = E_{\text{ст}}^{\circ} - b\text{pH} - E_{\text{ХСЭ}}$$

Следовательно, потенциал такого элемента будет линеен относительно значения рН.



Стекланный и хлорид-серебряный электроды

Зная потенциал элемента, содержащего раствор с известным значением рН, можно рассчитать значение всех постоянных величин, входящих в уравнение. В нашем случае — это стандартный потенциал стеклянного электрода и потенциал ХСЭ. Обозначим их разницу как E' и выразим через потенциал элемента и значение рН раствора.

$$E' = E_{\text{ст}}^{\circ} - E_{\text{ХСЭ}} = E + b\text{pH}.$$

Экспериментально определив E' , мы сможем определить рН другого раствора, с неизвестным значением рН, по формуле

$$\text{pH} = \frac{E' - E}{b}.$$

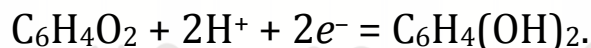
Для экспериментального определения E' используют буферные растворы с заранее известными значениями рН. Составы буферных растворов и приписанное им значение рН можно найти в справочной литературе. Промышленностью

выпускаются стандарт-титры для приготовления буферных растворов, например по ГОСТ 8.135–2004.

Применяемые для рН-метрии стеклянные электроды, имеют линейную характеристику в довольно широких диапазонах температур и значений рН. Например, электрод ЭСЛ-43-07 имеет линейную характеристику в диапазоне значений рН от 0 до 12 (при 298 К).

В настоящее время, измерение значений рН с помощью стеклянного электрода получило наибольшее распространение в лабораторной практике. Однако наряду с достоинствами он имеет и ряд недостатков. Главный его недостаток это хрупкость. Другим его недостатком является достаточно долгое установление равновесного значения потенциала (до пяти минут). Сопротивление стеклянного электрода достаточно велико (от десятков до сотен МОм), поэтому при работе с ним используются измерители с высоким входным электрическим сопротивлением.

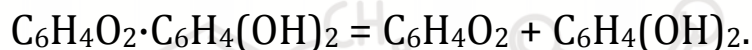
Другим электродом, широко используемым для измерения значений рН, является хингидронный электрод. Этот окислительно-восстановительный электрод представляет собой раствор насыщенный хингидроном: эквимолекулярным соединением хинона $C_6H_4O_2$ и гидрохинона $C_6H_4(OH)_2$, с погруженным в него инертным материалом — проводником первого рода (обычно платина или золото). Схематически этот электрод записывается как: $C_6H_4O_2, C_6H_4(OH)_2, H^+ | Pt$. На нем протекает реакция



И его потенциал будет

$$E_{\text{хг}} = E_{\text{хг}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{х}} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{г}}}.$$

В кислых растворах хингидрон диссоциирует по уравнению



Тогда концентрации хинона и гидрохинона в растворе будут равными, и, так как их коэффициенты активностей будут близки, то соотношение их активностей будет равно 1, а уравнение для его потенциала упростится:

$$E_{\text{ХГ}} = E_{\text{ХГ}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = E_{\text{ХГ}}^{\circ} - b\text{pH}$$

Для определения pH растворов составляют цепь, состоящую из хингидронного электрода (хингидрон добавляют прямо в исследуемый раствор), и электрода сравнения (как правило, ХСЭ). Уравнение для ЭДС такой цепи будет подобно выражению **Ошибка! Источник ссылки не найден.**, полученному для стеклянного электрода

$$E = E_{\text{ХГ}} - E_{\text{ХСЭ}} = E_{\text{ХГ}}^{\circ} - b\text{pH} - E_{\text{ХСЭ}}$$

Порядок определения значений pH растворов аналогичен описанному выше (в случае стеклянного электрода). Сначала следует определить постоянную часть выражения **Ошибка! Источник ссылки не найден.** по буферному раствору с известным значением pH, далее становится возможным определение pH другого раствора, с неизвестным значением pH, по формуле полностью аналогичной **Ошибка! Источник ссылки не найден.**

Хингидронный электрод имеет ряд достоинств. Он прост по устройству и приходит к равновесию быстрее, чем стеклянный электрод. Он применим во многих неводных и смешанных средах, включая водно-спиртовые растворители, ацетон, фенолы и муравьиную кислоту. Основной недостаток хингидронного электрода в том, что измерения с ним ограничены растворами со значением pH, меньше 8. Он дает неверные значения в присутствии белков, некоторых окислителей и при высоких концентрациях солей.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Определить значение водородного показателя ряда водных растворов методом потенциометрии с использованием стеклянного электрода

ОБОРУДОВАНИЕ

- Учебно-лабораторный модуль «ЭЛЕКТРОХИМИЯ»
- Сетевой кабель
- Вольтметр
- Соединительный провод к датчику
- рН электрод комбинированный
- Магнитная мешалка
- Извлекатель магнитной мешалки

РЕАКТИВЫ И ПОСУДА

- Химический стакан на 50 мл
- Стандартный набор буферных растворов (1.65, 4.01, 6.86, 9.18 и 12.45)
- Образцы минеральной воды и соков для измерения рН
- Промывалка с дистиллированной водой

ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

Опыт №1. Построение градуировочного графика.

Для построения градуировочного графика зависимости измеренного потенциала стеклянного электрода относительно хлорид-серебряного электрода сравнения используют буферные растворы с известным значением рН. Обычно используют буферные растворы со значениями рН=1.65, рН=4.01, рН=6.86, рН=9.18 и рН=12.43.

В тщательно промытый стаканчик на 50 мл приливают первый буферный раствор в количестве примерно 30–40 мл. погружают в раствор магнитную мешалку и комбинированный

стеклянный электрод. Электрод располагают по центру стакана так, чтобы он не касался его дна. Соединяют разъем стеклянного электрода с вольтметром, который с помощью соединительного провода соединяют с учебно-лабораторным модулем.

Далее подключают учебно-лабораторный модуль к сети. Выбирают тип эксперимента **Одиное измерение**. На вкладке **Устройства** выбирают **Вольтметр** и **Мешалку**. На вкладке **Параметры** устанавливают единицы изменения дополнительного параметра **ед**, а шаг изменения параметра равным нулю. На вкладке **Проверка** нажимают кнопку **НАЧАТЬ ЭКСПЕРИМЕНТ**.

Затем включают перемешивание раствора на такую интенсивность, чтобы не образовывалась воронка при перемешивании и в электрод не попадали пузыри воздуха. В окне **Доп. параметр** устанавливают значение pH первого буферного раствора, например, 1.65. По истечении пяти минут, когда значение вольтметра перестанет изменяться, фиксируют результат нажатием кнопки **ИЗМЕРИТЬ**.

После измерения стаканчик, мешалку и измерительный электрод тщательно ополаскивают дистиллированной водой, а затем несколько раз буферным раствором, pH которого планируют измерить. После чего повторяют измерение всех пяти буферных растворов по вышеописанной методике фиксируя измерения на учебно-лабораторном комплексе.

Просмотреть результаты измерений можно во вкладке **Результаты**. Проверить линейность графика можно во вкладке **Графики**.

Результаты измерений записывают в тетрадь или переносят в электронную таблицу Excel, в которой очень удобно обрабатывать экспериментальные данные. Далее строят

градуировочный график зависимости потенциала стеклянного электрода от pH буферных растворов.

Опыт №2. Измерение pH водных растворов

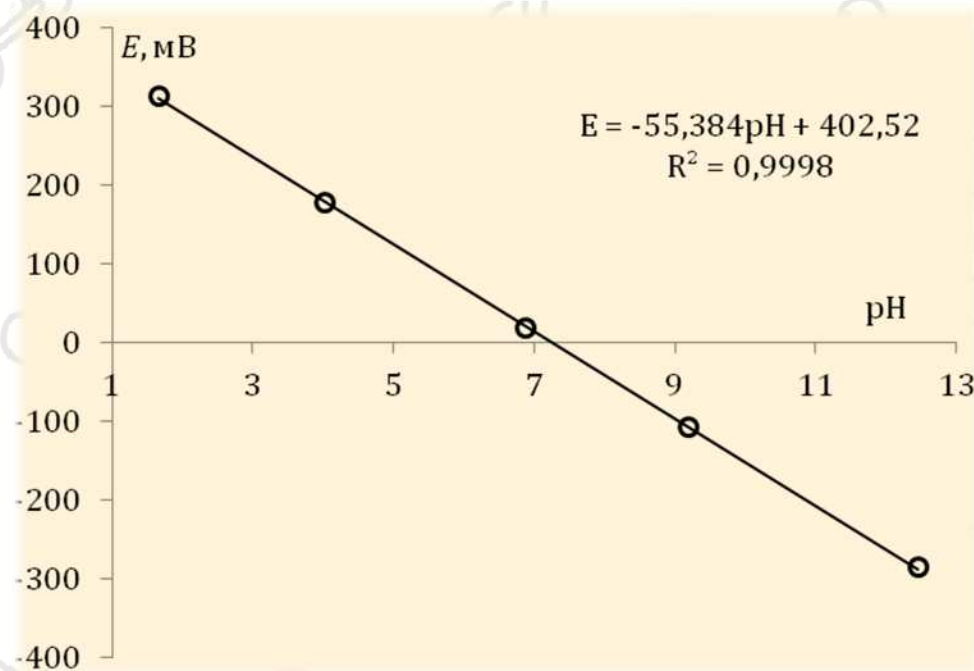
Во второй части лабораторной работы проводят измерение потенциала стеклянного электрода в различных исследуемых объектах: соках, питьевых водах, чаях по усмотрению преподавателя или по желанию студентов. После измерения потенциала стеклянного электрода в различных объектах проводят пересчет в единицы pH по градуировочному графику, полученному в предыдущем опыте. Для определения pH можно воспользоваться графическим методом или же использовать градуировочное уравнение.

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА

Как правило, стеклянный электрод имеет высокую линейность потенциала в широком диапазоне pH. Данные эксперимента удобно оформить в виде таблицы:

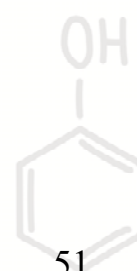
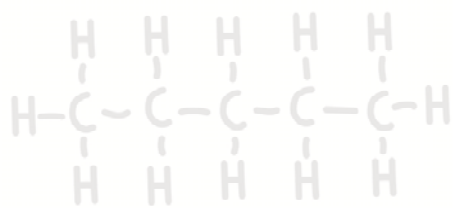
| pH буферного раствора | $E_{ст}$, мВ |
|-----------------------|---------------|
| 1.65 | |
| 4.01 | |
| 6.86 | |
| 9.18 | |
| 12.45 | |

Ниже представлен типовой градуировочный график комбинированного стеклянного электрода при 20°C.



Допустим при измерении потенциала стеклянного электрода в исследуемом объекте (например, минеральной воде) было получено значение потенциала 53 мВ. Это означает, что pH исследуемого объекта равен

$$\text{pH} = \frac{E - E_0}{b} = \frac{53 - 403}{55.4} = 6.32 \text{ ед. pH}$$



ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ МАЛОРАСТВОРИМОЙ СОЛИ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

ЭДС гальванического элемента складывается из скачков потенциала на границе всех фаз образующих элемент. При этом в формировании ЭДС гальванического элемента могут участвовать не только разницы потенциалов между фазами электродов, но и разница потенциалов между металлами образующими электронопроводящую фазу электродов — так называемый *контактный потенциал*, а также разница потенциалов между фазами растворов электродов — *диффузионный потенциал*.

Диффузионный потенциал возникает на границе двух растворов из-за различных подвижностей ионов, содержащихся в электродных растворах и/или их концентраций. Гальванический элемент может иметь общий раствор электролита для обоих электродов. В этом случае диффузионный потенциал будет отсутствовать. В других случаях при проведении электрохимических измерений от диффузионного потенциала стараются по возможности избавиться. Существует несколько способов устранения диффузионного потенциала. Наиболее простым является использование для соединения растворов двух электродов солевого мостика, заполненного раствором соли, катионы и анионы которой обладают приблизительно одинаковыми подвижностями (KCl , KNO_3).

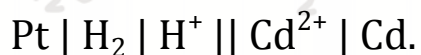
Контактный потенциал возникает в случае, когда электронопроводящие фазы электродов выполнены из различных металлов. В связи с тем, что в настоящее время нет

прямых экспериментальных и расчетных методов определения отдельных скачков потенциала на границе раздела фаз в гальваническом элементе, значение потенциала отдельных электродов приводят относительно потенциала какого-либо стандартного электрода — переход к *условной шкале потенциалов*. В этом случае при расчете ЭДС гальванического элемента компенсируется как сдвиг потенциалов отдельных электродов относительно абсолютной шкалы потенциалов, так и контактный потенциал, который входит в условный стандартный электродный потенциал.

Принято выражать потенциалы электродов относительно стандартного водородного электрода (условная водородная шкала потенциалов), потенциал которого принят за ноль при всех температурах. Для определения электродного потенциала электрода составляется гальванический элемент из этого электрода и стандартного водородного электрода — $\text{H}^+ | \text{H}_2, \text{Pt}$ (активность иона водорода поддерживается равной единице и парциальное давление водорода над раствором — 1.01325×10^5 Па). Переход к условной шкале потенциалов позволяет избавиться от многих трудностей и неопределенностей при решении большинства электрохимических задач.

Согласно правилам ИЮПАК *условный электродный потенциал* или просто *электродный потенциал* определяется как ЭДС элемента, в котором слева расположен стандартный водородный электрод, а справа — рассматриваемый электрод.

Например, потенциал кадмиевого электрода ($\text{Cd}^{2+} | \text{Cd}$) будет равен ЭДС элемента



Потенциал рассматриваемого электрода обозначается при этом символом E . В справочниках приводятся *условные стандартные потенциалы электродов* при некоторой

температуре, которые измерены относительно стандартного водородного электрода при соотношении активностей веществ, участвующих в электродной реакции, равном единице.

Тогда, для рассмотренного примера, потенциал кадмиевого электрода будет записан как

$$E_{\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}} = E_{\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cd}^{2+}},$$

где $E_{\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}}^{\circ}$ — стандартный электродный потенциал кадмиевого электрода.

Запись и порядок применения уравнения Нернста сохраняется при переходе к условной шкале потенциалов с заменой φ°_x на E°_x . Тогда уравнение Нернста для условной шкалы потенциалов запишется в виде:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{v_i}. \quad (5)$$

Выражения для ЭДС гальванического элемента через условные потенциалы будет

$$E = E_{\text{п}} - E_{\text{л}}, \quad (6)$$

где $E_{\text{п}}$ — потенциал правого электрода, $E_{\text{л}}$ — потенциал левого.

Разница между стандартными потенциалами электродов гальванического элемента называется *стандартным ЭДС* данного гальванического элемента и обозначается E° . Для рассмотренных выше примеров гальванических элементов можно записать выражения для ЭДС.

1. $\text{Cd} | \text{CdCl}_2 | \text{AgCl} | \text{Ag}$

ЭДС этого элемента

$$E = E_{\pi} - E_{\text{л}} = E_{\text{Cl}^-, \text{AgCl, Ag}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} - E_{\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cd}^{2+}} = \\ = E^{\circ} - \frac{3RT}{2F} \ln a_{\text{CdCl}_2},$$

где a_{CdCl_2} — средняя активность раствора CdCl_2 .

2. $\text{Cd} \mid \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \mid \text{NaCl} \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag}$

ЭДС этого элемента

$$E = E_{\text{Cl}^-, \text{AgCl, Ag}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} - E_{\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cd}^{2+}},$$

где a_{Cl^-} — активность ионов хлора в растворе первого электрода, $a_{\text{Cd}^{2+}}$ — активность ионов кадмия в растворе второго электрода.

3. $\text{Pt, H}_2 \mid \text{HCl} \parallel \text{NaCl} \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag}$

ЭДС этого элемента

$$E = E_{\text{Cl}^-, \text{AgCl, Ag}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} - E_{\text{H}^+, \text{H}_2}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{\tilde{p}_{\text{H}_2}},$$

где a_{Cl^-} — активность ионов хлора в растворе первого электрода, a_{H^+} — активность ионов водорода в растворе второго электрода, \tilde{p}_{H_2} — относительное парциальное давление водорода над раствором второго электрода.

ЭДС гальванического элемента определяется уравнением Нернста только в условиях обратимого протекания в нем процессов. Это соответствует протеканию через элемент бесконечно малого тока (бесконечно медленное проведение процессов). Поэтому измерение ЭДС электрохимических цепей стремятся проводить в условиях, когда ток через элемент не протекает или этот ток бесконечно мал. В условиях протекания через гальванический элемент значительных токов происходит

существенное уменьшение ЭДС элемента, которое определяется многими факторами, в том числе, кинетикой электродных реакций и условиями диффузии веществ внутри элемента. Для измерения ЭДС электрохимических цепей пользуются компенсационной схемой или потенциометрами с достаточно большим входным сопротивлением (сотни МОм).

Химические цепи

Гальванические элементы первого типа — химические цепи — представляют собой элементы, составленные из электродов, на которых протекают различные электрохимические реакции.

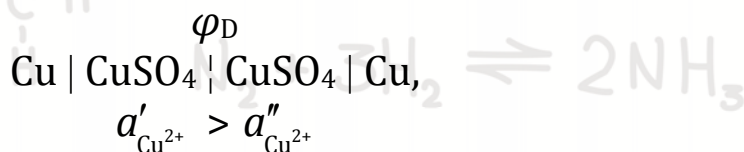
Например,



Концентрационные цепи

Гальванические элементы второго типа — концентрационные цепи — представляют собой элементы, составленные из электродов, на которых протекают одинаковые химические реакции, но концентрации реагирующих веществ на электродах различны.

Например,



где $a'_{\text{Cu}^{2+}}$ и $a''_{\text{Cu}^{2+}}$ — различные активности ионов меди на электродах, φ_D — диффузионный потенциал, возникающий на границе растворов.

Запишем потенциалы обоих электродов:

$$E_1 = E_1^\circ + \frac{RT}{2F} \ln a'_{\text{Cu}^{2+}},$$

$$E_2 = E_2^\circ + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}''.$$

Тогда ЭДС элемента будет

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}'}{a_{\text{Cu}^{2+}}''}.$$

Как правило, различие в концентрациях веществ на разных электродах концентрационных элементов мало, поэтому диффузионный потенциал вносит существенный вклад в общую ЭДС.

С учетом диффузионного потенциала ЭДС гальванического элемента обратимого относительно катиона будет

$$E = t_- \frac{\nu RT}{\nu_+ zF} \ln \frac{a_{\pm}'}{a_{\pm}''},$$

где t_- — число переноса анионов, ν — общее число формульных частиц, составляющих данный электролит, ν_+ — число формульных частиц катионов, составляющих данный электролит.

ЭДС гальванического элемента обратимого относительно аниона будет

$$E = -t_+ \frac{\nu RT}{\nu_- zF} \ln \frac{a_{\pm}'}{a_{\pm}''},$$

где t_+ — число переноса катионов, ν_- — число формульных частиц анионов, составляющих данный электролит.

Термодинамика обратимых электрохимических систем

Изменение энергии Гиббса для реакции, обратимо протекающей в гальваническом элементе, можно записать

$$\Delta_r G = -EzF$$

Запишем также уравнение Гиббса — Гельмгольца

Тогда

$$\Delta_r G = \Delta_r H + T \frac{d\Delta_r G}{dT}.$$

$$zFE = -\Delta_r H + T \frac{zF dE}{dT}.$$

Учитывая, что для химической реакции справедливо

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S,$$

получим

$$\Delta_r S = -TzF \frac{dE}{dT}.$$

Таким образом, температурный коэффициент ЭДС оказывается, связан с изменением энтропии химической реакции, протекающей в гальваническом элементе. На практике, измеряя ЭДС гальванического элемента при разных температурах и постоянном давлении, мы можем определить как изменение энтропии, так и изменение энтальпии соответствующей химической реакции.

Потенциометрия

Потенциометрия — метод исследования, в основе которого лежат термодинамические соотношения между ЭДС электрохимических цепей, с одной стороны, и физико-химическими параметрами растворов и химических реакций с другой. Потенциометрию используют для определения

- рН растворов,
- констант гидролиза солей,
- констант диссоциации кислот и оснований,
- произведений растворимости малорастворимых соединений,
- констант устойчивости комплексов,
- коэффициентов активности ионов в растворах,

—термодинамических характеристик химических реакций и т. д.

Ионное равновесие в растворе характеризуется соответствующими термодинамическими константами. Например, для малорастворимого соединения, диссоциирующего по уравнению



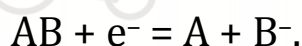
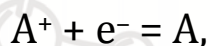
равновесие характеризуется произведением растворимости:

$$L_{\text{AB}} = a_{\text{A}^+} a_{\text{B}^-}.$$

Для определения произведения растворимости можно составить гальванический элемент



где AC и DB — хорошо растворимые соли соответствующего катиона (A^+) и аниона (B^-), $\text{A}^+ | \text{A}$ — электрод первого рода, а $\text{B}^- | \text{AB}, \text{A}$ — электрод второго рода. На электродах будут протекать следующие реакции:



Запишем уравнения Нернста для этих электродов.

$$E_1 = E_{\text{A}^+, \text{A}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_{\text{A}^+}}{a'_{\text{A}}} = E_{\text{A}^+, \text{A}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln a'_{\text{A}^+},$$

$$E_2 = E_{\text{B}^-, \text{AB}, \text{A}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a''_{\text{AB}}}{a''_{\text{A}} a''_{\text{B}^-}} = E_{\text{B}^-, \text{AB}, \text{A}}^\circ - \frac{RT}{F} \ln a''_{\text{B}^-}$$

Электрод второго рода можно представить как электрод первого рода, только с очень малой концентрацией иона металла, которая будет зависеть от концентрации аниона, образующего с ним малорастворимое соединение. Тогда, учитывая выражение для произведения растворимости, получим

$$E_2 = E_{A^+,A}^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{A^+}'' = E_{A^+,A}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{L_{AB}}{a_{B^-}''}$$

Выражение для ЭДС этого элемента будет

$$E = E_1 - E_2 = E_{A^+,A}^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{A^+}' - E_{A^+,A}^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{L_{AB}}{a_{B^-}''} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{A^+}' a_{B^-}''}{L_{AB}}.$$

Таким образом, произведение растворимости малорастворимого соединения связано с ЭДС рассмотренного элемента, и для его определения необходимо измерить ЭДС элемента при известных активностях иона металла (A^+) в растворе первого электрода и аниона B^- в растворе второго.

Для определения других термодинамических констант необходимо составлять соответствующие электрохимические цепи и измеряя их ЭДС при известных активностях потенциалопределяющих веществ вычислять значение констант.

Для определения произведения растворимости хлорида серебра составляется гальванический элемент, в котором в качестве одного электрода используется электрод I рода, другим электродом служит электрод II рода с осадком исследуемого соединения на электроде



На электродах будут протекать следующие реакции:



Суммарная реакция, протекающая в электрохимическом элементе, соответствует реакции образования исследуемого малорастворимого соединения из ионов.



Запишем уравнения Нернста для этих электродов.

$$E_1 = E_{Ag^+,Ag}^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+}',$$

$$E_2 = E_{\text{Cl}^-, \text{AgCl}, \text{Ag}}^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}'' = E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{L_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}''},$$

где a_{Ag^+}' и a_{Cl^-}'' — активности ионов серебра и галогенид-иона в растворах первого и второго электродов, соответственно.

Выражение для ЭДС этого элемента будет

$$E = E_1 - E_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+}' a_{\text{Cl}^-}''}{L_{\text{AgCl}}}.$$

Таким образом, произведение растворимости малорастворимого соединения связано с ЭДС рассмотренного элемента, и для его определения необходимо измерить ЭДС элемента при известных активностях иона серебра (Ag^+) в растворе первого электрода и аниона Cl^- в растворе второго.

Практически рассмотренный гальванический элемент составляют из двух частей, каждая из которых представляет собой соответствующий электрод. Электроды соединяются электролитическим мостиком заполненным раствором KNO_3 с агар-агаром. В связи с тем, что подвижности ионов калия и нитрат ионов близки, величина диффузионного потенциала не будет существенно влиять на результаты измерений.

Первоначально обе части элемента заполняют раствором AgNO_3 для того, чтобы проверить чистоту поверхности серебряных электродов. Затем, раствор из одной части заменяют раствором галогенида калия (*не промывая при этом стаканчик*) и он приобретает свойства электрода второго рода.

Для небольших концентраций ионов в растворе (менее 0.01 M) и отсутствии посторонних ионов можно принять активности ионов равными их концентрациям и проводить расчеты без учета коэффициентов активности.

ОБОРУДОВАНИЕ

- Учебно-лабораторный модуль «ЭЛЕКТРОХИМИЯ»
- Сетевой кабель
- Вольтметр
- Термодатчик
- Соединительный провод крокодил
- Соединительный провод к датчику
- Ручной дозатор переменного объема 10 мл
- Магнитная мешалка, 2шт
- Извлекатель магнитной мешалки
- Серебряные электроды
- Солевой мости с KNO_3 и агар-агаро
- Мелкозернистая шкурка для зачистки электродов

РЕАКТИВЫ И ПОСУДА

- Химический стакан на 50 мл, 2 шт
- Водный раствор нитрата серебра, 0.01 моль/л подкисленный азотной кислотой
- Водный раствор хлорида калия, 0.02 моль/л
- Промывалка с дистиллированной водой

ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

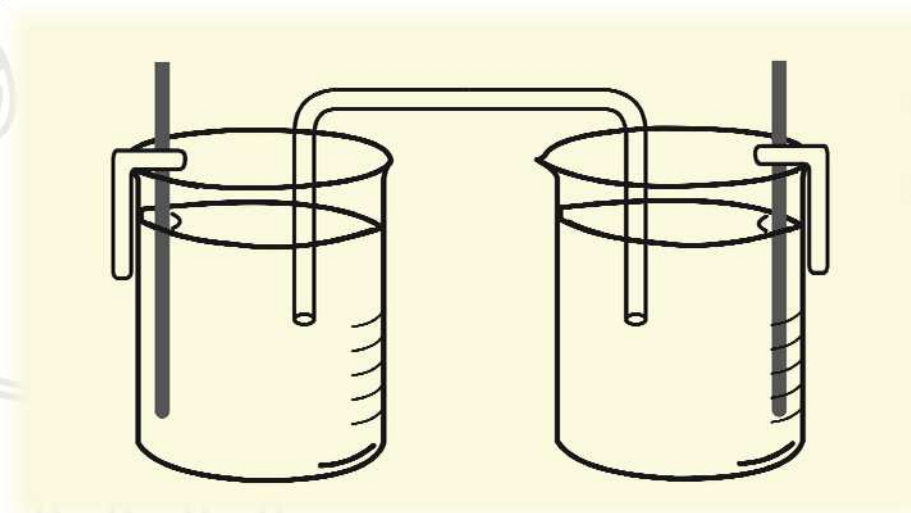
Для проведения работы предварительно готовят раствор KCl концентрации 0.02 М и раствор AgNO_3 0.01 М (слегка подкисленный азотной кислотой для предотвращения гидролиза). Следует помнить, что раствор нитрата серебра плохо хранится и для проведения работы необходимо использовать его свежеприготовленным.

Опыт №1. Проверка чистоты поверхности серебряных электродов

Перед проведением первого опыта поверхность серебряных электродов осторожно, но тщательно механически

очищают от оксидов или сульфидов серебра, которые могли образоваться при хранении электродов. Для очистки можно использовать мелкозернистую наждачную бумагу и губку для мытья посуды. Вместо механической очистки можно обработать электрод концентрированным раствором аммиака несколько минут.

Тщательно вымытые стаканчики на 50 мл устанавливают на рабочей поверхности учебно-лабораторного модуля в центре разметки магнитных мешалок и наливают в каждый стаканчик точно по 20 мл заранее приготовленного раствора нитрата серебра. Устанавливают электролитический мостик, серебряные электроды, термодатчик (в любой из стаканчиков).



В каждый из стаканчиков помещают магнитную мешалку. К электродам подключают вольтметр с помощью соединительного провода крокодил. Вольтметр подключают к учебно-лабораторному модулю. Подключают модуль к сети и загружают тип эксперимента **Одиночное измерение**. На вкладке **Устройства** выбирают **Вольтметр** и **Мешалку**. На вкладке **Проверка** нажимают кнопку **НАЧАТЬ ЭКСПЕРИМЕНТ**.

Включают магнитную мешалку на минимальную скорость перемешивания и фиксируют показания вольтметра после установления равновесного электродного потенциала, что занимает обычно две – три минуты.

Если значение ЭДС превышает по абсолютному значению 5 мВ, очистку поверхности электродов повторяют. Измеренная ЭДС представляет собой систематическую погрешность измерения и связано в первую очередь с тем, что электроды в разных стаканчиках имеют разную поверхность, включения инородных химических компонентов и т.п. Измеренную ЭДС необходимо зафиксировать в тетради или таблице результатов. А при вычислении действительной ЭДС в следующем эксперименте эта погрешность учитывается

$$E_{\text{деств}} = E_{\text{изм}} - E_{\text{погр}}.$$

Опыт №2. Определение произведения растворимости

Из одного из стаканчиков выливают раствор нитрата серебра и **не промывая** наливают в него 20 мл подготовленного раствора хлорида калия. Раствор в этом стакане должен стать слегка мутным, что свидетельствует о выпадении осадка труднорастворимой соли AgCl. Далее производят измерение ЭДС гальванического элемента и заносят полученное значение в таблицу.

Затем производят разбавление раствора галогенида в два раза. Для этого, отбирают пипеткой 10 мл раствора и помещают вместо него 10 мл дистиллированной воды (целесообразно использовать две пипетки — одну для раствора, другую для воды). Производят измерение ЭДС гальванического элемента и заносят полученное значение в таблицу. Далее повторяют разбавление ещё в два раза и в 4 раза с последующим измерением ЭДС. Все результаты фиксируют в таблице

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА

Проводят расчет произведения растворимости для разных концентраций галогенид-иона, усредняют полученное значение и сравнивают с данными приведенными в справочной литературе.

Рекомендуемый вид таблицы

| $c_{\text{КХ}}, \text{М}$ | $E, \text{В}$ | L_{AgX} |
|---------------------------|---------------|------------------|
| 0 | | |
| 0.02 | | |
| 0.01 | | |
| 0.005 | | |
| 0.0025 | | |

Первой строчке в представленной таблице соответствует систематическая погрешность измерения, которая не должна превышать 5 мВ. Учет этой погрешности производят, руководствуясь следующим примером. Допустим $E_{\text{погр}} = 4.3 \text{ мВ}$, а измеренное значение ЭДС составило $E_{\text{изм}} = 356.8 \text{ мВ}$. Это означает, что действительное значение ЭДС равно $356.8 - 4.3 = 352.5 \text{ мВ}$.

Расчет произведения растворимости проводят по следующей формуле:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_{\text{Ag}^+} a''_{\text{Cl}^-}}{L_{\text{AgCl}}}$$

где a'_{Ag^+} — концентрация ионов серебра; a''_{Cl^-} — концентрация хлорид-ионов.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ СЛАБОЙ КИСЛОТЫ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Проводники I рода – металлы и их расплавы, в которых электричество переносится электронами. Проводники II рода – растворы и расплавы электролитов с ионным типом проводимости. Электролиты – вещества, которые в растворе или расплаве распадаются на ионы – электрически заряженные частицы, способные к самостоятельному существованию в этих средах. Сильные электролиты – вещества, практически полностью диссоциирующие при растворении в воде (NaCl, HCl, HNO₃ и т.д.). Слабые электролиты диссоциируют на ионы частично (органические кислоты, вода, аммиак, сероводород).

Полнота диссоциации слабого электролита количественно характеризуется степенью диссоциации α — отношение числа молекул, распавшихся на ионы (N_p), к общему числу молекул этого электролита, введенных в раствор (N_o):

$$\alpha = \frac{N_p}{N_o}.$$

Степень диссоциации α выражают в долях единицы или в процентах. Степень диссоциации электролита зависит от концентрации, температуры раствора, характера растворителя, присутствия в растворе одноименных ионов.

Зависимость между степенью диссоциации α , концентрацией C и константой диссоциации электролита выражается законом разведения Оствальда:

$$K_d = \frac{\alpha^2 c_0}{(1 - \alpha)}.$$

где c_0 – концентрация кислоты до диссоциации, α – степень диссоциации кислоты в растворе.

Для уксусной кислоты при температуре 25°C $K_d = 1.85 \times 10^{-5}$. Для очень слабого электролита $\alpha \ll 1$, и тогда величиной α в знаменателе можно пренебречь:

$$K_d = \alpha^2 c_0.$$

Электрический ток есть упорядоченное перемещение заряженных частиц. Всякий проводник, по которому течет ток, представляет для него определенное сопротивление R , которое, согласно закону Ома, прямо пропорционально длине проводника l и обратно пропорционально площади сечения S ; коэффициентом пропорциональности является удельное сопротивление материала ρ — сопротивление проводника, имеющего длину 1 см и сечение 1 см^2 :

$$R = \rho \frac{l}{S}.$$

где ρ – удельное сопротивление, ($\text{Ом} \cdot \text{м}$).

Величина W , обратная сопротивлению, называется электропроводностью – количественной меры способности раствора электролита проводить электрический ток и зависит от геометрических параметров проводника:

$$W = \kappa \frac{S}{l}.$$

где κ – удельная электропроводность, количественная характеристика способности проводников проводить электрический ток (См/м).

Зависимости удельной электропроводности от концентрации водных растворов некоторых электролитов представлены на рисунке ниже

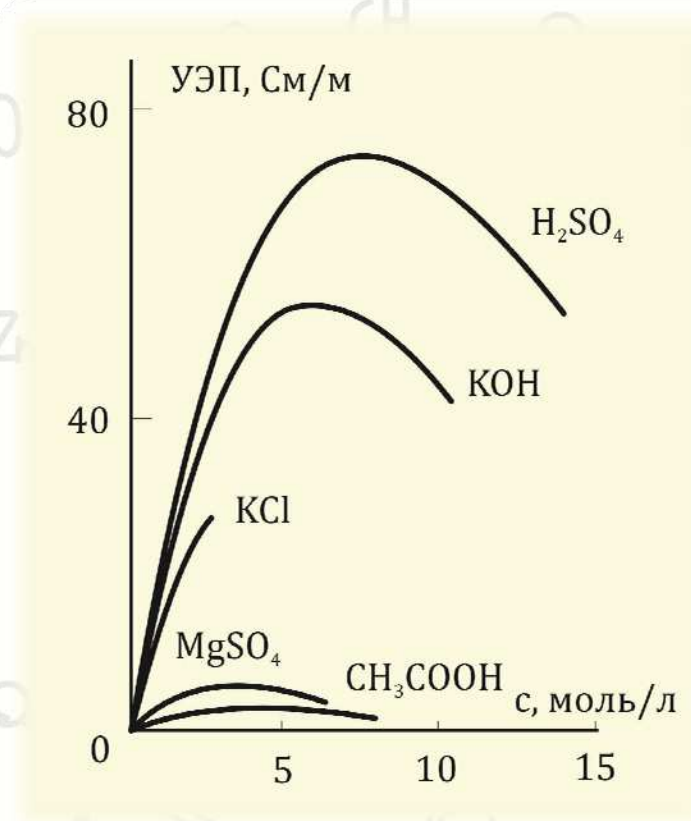


Рис.1. Зависимости удельной электропроводности от концентрации водных растворов некоторых электролитов.

При $c \rightarrow 0$ величина κ стремится к удельной электропроводности чистой воды, которая составляет приблизительно 10^{-5} См/м и обусловлена присутствием ионов H_3O^+ и OH^- , возникающих при диссоциации воды. С ростом концентрации электролита удельная электропроводность сначала увеличивается, что объясняется увеличением числа ионов в растворе. Однако, чем больше ионов в растворе, тем сильнее проявляется взаимодействие между ионами, приводящее к замедлению движения ионов, а также к их ассоциации. Поэтому почти всегда зависимость удельной электропроводности от концентрации электролита проходит через максимум.

Молярная электропроводность λ — это отношение удельной электропроводности к молярной концентрации растворенного вещества.

$$\lambda = \frac{\kappa}{c}.$$

Размерность λ — $\text{См} \times \text{м}^2 / \text{моль}$

При $c \rightarrow 0$ величина λ стремится к своему предельному значению λ_0 , отвечающему отсутствию ион-ионных взаимодействий. Для иллюстрации этого часто используют графическое представление в координатах $\lambda = f(1/c)$:

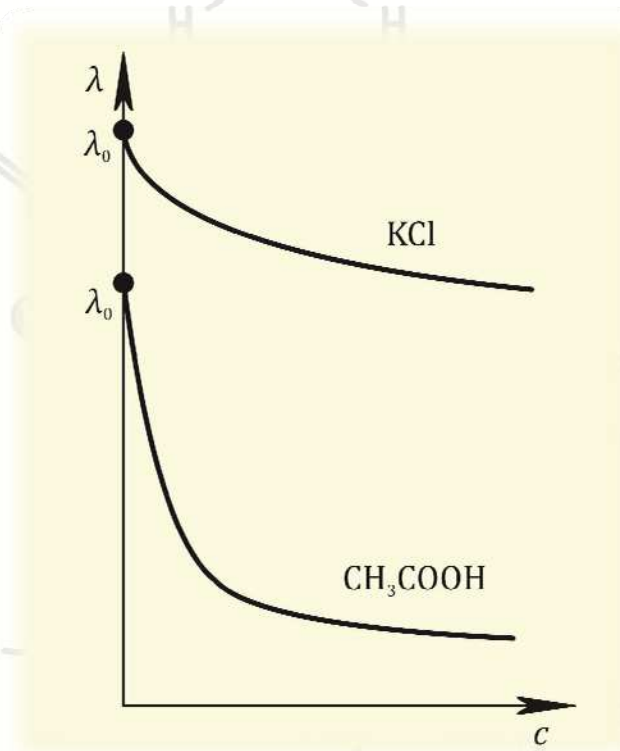


Рис.3. Зависимость молярной электропроводности раствора KCl от разбавления.

В растворах слабых электролитов, где ион-ионные взаимодействия приводят к образованию нейтральных молекул уже при очень низких концентрациях ионов, выход λ на предел экспериментально наблюдать не удается.

Разведение, при котором достигается максимальное значение молярной электропроводности, условно называется бесконечным, а соответствующая ему электропроводность называется молярной электропроводностью при бесконечном разведении.

$$\lambda_0 = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\kappa}{c} \right) = \left(\frac{0}{0} \right) = \text{const.}$$

Электропроводность электролита складывается из электропроводности катиона и аниона. Поэтому можно рассматривать λ_0 , как аддитивное свойство:

$$\lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-.$$

Представленное выше уравнение является выражением закона Кольрауша: молярная электропроводность раствора электролита при бесконечном разведении равна сумме подвижностей всех ионов в растворе. Зная значения молярной электропроводности при заданной концентрации и при бесконечном разведении можно вычислить степень диссоциации по формуле Аррениуса:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}.$$

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Определить степень и константу диссоциации водного раствора слабого электролита кондуктометрическим методом

ОБОРУДОВАНИЕ

- Учебно-лабораторный модуль «ЭЛЕКТРОХИМИЯ»
- Сетевой кабель
- Термодатчик
- Кондуктометр
- Соединительный провод к датчику, 2 шт

- Магнитная мешалка
- Извлекатель магнитной мешалки
- Штатив с лапками

РЕАКТИВЫ И ПОСУДА

- Химический стакан на 50 мл
- Водный раствор уксусной кислоты, 0.05 моль/л
- Водный раствор KCl, 0.01 моль/л
- Промывалка с дистиллированной водой

ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

Поскольку кондуктометрические измерения сильно зависят от температуры, то необходимо проводить измерения в термостате или же при расчетах учитывать температурную зависимость удельной электропроводности. Поэтому в первом опыте производится измерение температуры растворов.

Опыт №1. Измерение температуры раствора

В тщательно промытый стаканчик на 50 мл приливают примерно 30–40 мл раствора хлорида калия KCl для проведения калибровки кондуктометрического датчика и измерения температуры раствора во время эксперимента. Термодатчик закрепляют в лапке штативов по центру стакана так, чтобы он не касался его дна. Термодатчик соединяют с помощью соединительного провода с учебно-лабораторным модулем.

Далее подключают учебно-лабораторный модуль к сети. Выбирают тип эксперимента **Одиночное измерение**. На вкладке **Устройства** выбирают **Термодатчик** и **Мешалку**, переходят на вкладку **Проверка** и нажимают кнопку **НАЧАТЬ ЭКСПЕРИМЕНТ**. Включают магнитную мешалку на минимальную скорость и через 1–2 минуты фиксируют температуру эксперимента.

Опыт №2. Калибровка кондуктометрического датчика

Термодатчик отключают, а вместо него подключают кондуктометр. Долгим нажатием кнопки влево возвращаются в меню выбора типа эксперимента. Выбирают тип эксперимента **Одиночное измерение**. На вкладке **Устройства** выбирают **Термодатчик** и **Мешалку**. На вкладке **Параметры** задают единицы измерения дополнительного параметра моль/л и устанавливают шаг изменения дополнительного параметра равным нулю. Затем переходят на вкладку **Проверка**, выделяют кондуктометр и нажимают на него. Во вкладке калибровка необходимо ввести справочное значение удельной электропроводности калибровочного раствора хлорида калия в зависимости от температуры раствора, измеренной в предыдущем опыте.

| | | | | | |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| κ , См/м | 0.114 | 0.122 | 0.127 | 0.141 | 0.155 |
| t , °C | 15 | 18 | 20 | 25 | 30 |

После калибровки необходимо нажать кнопку **НАЧАТЬ ЭКСПЕРИМЕНТ**.

Опыт №3. Измерение УЭП растворов уксусной кислоты различной концентрации

Калибровочный раствор хлорида калия выливают. стакан, магнитную мешалку и кондуктометр ополаскивают дистиллированной водой, после чего в стаканчик приливают ровно 40 мл раствора уксусной кислоты с концентрацией 0.1 моль/л.

Включают перемешивание раствора на минимальную интенсивность. В окне **Доп. параметр** устанавливают значение концентрации для первого раствора уксусной кислоты 0.1 моль/л. Через несколько минут, когда значение УЭП

перестанет изменяться, фиксируют результат нажатием кнопки **ИЗМЕРИТЬ**.

Далее повторяют измерение УЭП растворов уксусной кислоты, полученных путем разбавления исходного раствора в 2, 4, 8 и 16 раз. Разбавление производят путем замены 20 мл исходного раствора таким же объемом дистиллированной воды.

Просмотреть результаты измерений можно во вкладке **Результаты**. Проверить линейность графика можно во вкладке **Графики**. Результаты измерений записывают в тетрадь или переносят в электронную таблицу Excel, в которой очень удобно обрабатывать экспериментальные данные.

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА

Рассчитывают молярную электрическую проводимость для каждой концентрации исследуемого раствора по уравнению:

$$\lambda = \frac{\kappa}{c}.$$

Степень диссоциации электролита в растворе определяют по уравнению Аррениуса для каждой концентрации исследуемого раствора.

$$\alpha_i = \frac{\lambda_i}{\lambda_{\infty}}$$

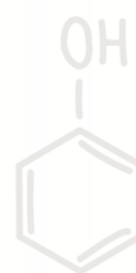
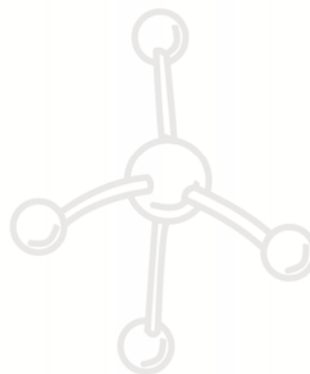
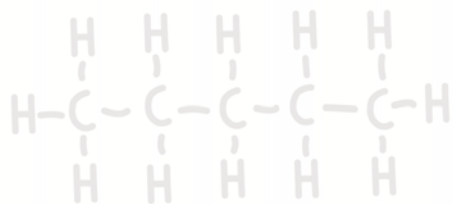
Молярную электрическую проводимость раствора электролита при его предельном разведении (λ_{∞}) рассчитывают по закону Кольрауша, взяв значения подвижностей ионов электролита в предельно разбавленном растворе из справочника.

Все результаты расчета заносят в таблицу

| c , моль/л | κ , См/см | λ , См·см ² / моль | α | K_d |
|-----------------|---------------------|---|----------|-------|
| 0.05 | | | | |
| 0.025 | | | | |
| 0.0125 | | | | |
| 0.00625 | | | | |

Константу диссоциации исследуемого раствора слабого электролита рассчитывают для каждой из концентраций раствора по уравнению:

$$K_d = \frac{\alpha^2 c}{(1 - \alpha)}$$



ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЩЕЛОЧИ МЕТОДОМ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

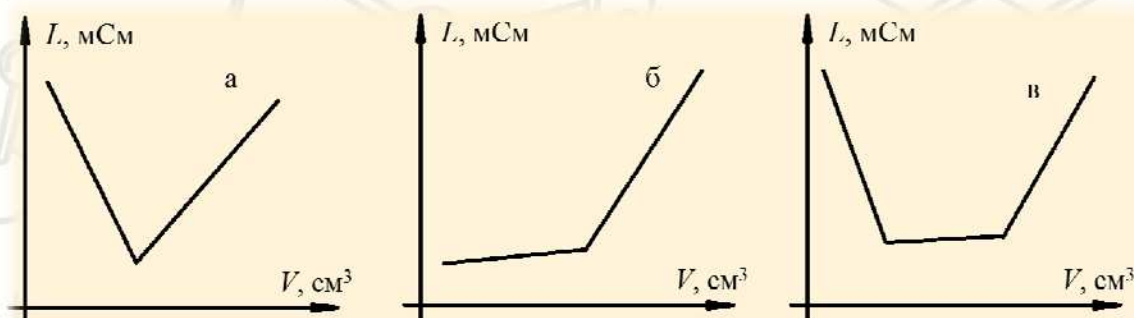
КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Кондуктометрия — это электрохимический метод анализа, основанный на измерении электропроводности жидких электролитов, которая зависит от их концентрации. Достоинства кондуктометрия обусловлены высокой чувствительностью (нижняя граница определяемых концентраций до 10^{-5} моль/дм³), достаточно высокая точность (относительная погрешность определения обычно не превышает 2 %), простота методик, доступность аппаратуры, возможность исследования окрашенных и мутных растворов, а также автоматизации анализа и экспрессность метода.

Методы кондуктометрии бывают постоянноточковые и переменноточковые последние могут быть низкочастотными (частота до 10^5 Гц) или высокочастотными (частота более 10^5 Гц). Различают контактную и бесконтактную кондуктометрию в зависимости от наличия или отсутствия контакта между электролитом и входными цепями измерительного прибора. В кондуктометрических измерениях наиболее распространены контактный низкочастотный и бесконтактный высокочастотный методы.

В контактной кондуктометрии измерения проводят с помощью контактных кондуктометрических ячеек. При этом чаще всего используют электроды из Pt, Ti и нержавеющей стали. Для измерения растворов с высокой концентрацией электролита (10^{-2} – 10^{-3} моль/дм³) применяют платинированные электроды с развитой поверхностью, для исключения влияния емкости двойного электрического слоя на результаты измерения активного сопротивления раствора.

В прямой кондуктометрии определяют концентрацию электролита по его удельной электропроводности. При таком анализе необходимо строить градуировочные графики, а определение веществ в присутствии других электролитов возможно, если концентрации последних постоянны. Прямую кондуктометрию применяют при контроле регенерации ионитов, очистки воды, промывки осадков, при оценке качества вин, соков и других напитков, чистоты органических растворителей, газов, твердых солей, текстильных материалов, бумаги, зерна, почвы и т.д. Часто анализируемые образцы предварительно сжигают, а выделяющиеся газы поглощают подходящими растворами. По электропроводности поглотителей можно количественно определить количество газа (в частности, CO_2 , NO_2 , SO_2), а, следовательно, и содержание соответствующих элементов, например, C, N, S, в металлах, сплавах и органических соединениях.



Кривые кондуктометрического титрования:
 а — титрование соляной кислоты сильным основанием,
 б — титрование уксусной кислоты сильным основанием,
 в — титрование смеси серной кислоты и сульфата меди
 сильным основанием.

Кондуктометрическое титрование основано на изменении проводимости раствора при протекании химической реакции, связанной с изменением концентрации ионов с различной подвижностью. Кондуктометрическое титрование проводят в водных, водно-органических и неводных средах. Кривые

титрования, представляющие собой зависимость электропроводности от количества прибавленного титранта, имеют излом в конечной точке титрования. При титровании смесей электролитов число изломов равно числу определяемых компонентов, взаимодействующих с титрантом. Форма кривых может быть различной.

Кондуктометрическое титрование может быть основано на различных реакциях. Наиболее широко используются кислотно-основные взаимодействия. Так, разработаны методы определения в воде кислот и оснований с $pK < 10$, солей слабых кислот или оснований. При титровании сильными основаниями сильных или слабых кислот электропроводность до конечной точки титрования соответственно понижается (так высокоподвижные ионы H^+ заменяются менее подвижными катионами титранта) или увеличивается (например, в результате диссоциации соли).

При избытке сильного основания после конечной точки титрования электропроводность резко увеличивается. При титровании солей до конечной точки титрования электропроводность сравнительно мало изменяется, так как подвижности заменяющих друг друга ионов близки, поэтому возможен анализ смесей солей с кислотами или основаниями, содержащих от 2 до 5 компонентов. При кондуктометрическом титровании, основанном на комплексообразовании, катионы (например, Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+}) титруют этилендиаминтетраацетатом Na (ЭДТА), а также тартрат-, оксалат-, цитрат-, цианид-ионами и др.

Контактные методы отличаются высокой точностью. Они применяются не только для химического анализа, но и для изучения кинетики реакций, определения констант диссоциации электролитов, растворимости осадков, коэффициентов диффузии и т.д.

При кондуктометрическом титровании щелочи сильной кислотой протекает ионообменная реакция нейтрализации:



Кондуктометрическое титрование основано на изменении электрической проводимости раствора до и после конечной точки титрования. До конечной точки титрования с добавлением каждой следующей порции титранта электропроводность раствора уменьшается, так как уменьшается концентрация ионов гидроксида за счет реакции нейтрализации. После конечной точки титрования добавление титранта приводит к увеличению высокоподвижных H^+ ионов и электропроводность начинает резко возрастать с увеличением объема добавленного титранта.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Определить концентрацию щелочи методом кондуктометрического титрования сильной кислотой.

ОБОРУДОВАНИЕ

- Учебно-лабораторный модуль «ЭЛЕКТРОХИМИЯ»
- Сетевой кабель
- Кондуктометр
- Соединительный провод к датчику
- Магнитная мешалка
- Извлекатель магнитной мешалки
- Ручной дозатор переменного объема

РЕАКТИВЫ И ПОСУДА

- Химический стакан на 100 мл
- Раствор щелочи с неизвестной концентрацией (в диапазоне от 0.005 до 0.05 моль/л)
- Раствор соляной кислоты 0.01 моль/л
- Индикатор метиловый оранжевый

- Индикатор фенолфталеин
- Промывалка с дистиллированной водой

ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

Для того, чтобы лучше понять преимущества кондуктометрического титрования перед обычным индикаторным титрованием с визуальной фиксацией конечной точки титрования рекомендуется сначала провести титрование с индикатором, а затем провести кондуктометрическое титрование (в котором также возможно добавление индикатора).

Опыт №1. Титрование щелочи кислотой с фенолфталеином

В тщательно промытый стаканчик на 100 мл приливают ровно 20 мл раствора щелочи с неизвестной концентрацией. В стаканчик помещают магнитную мешалку и устанавливают его на рабочей поверхности учебно-лабораторного модуля в центре одной из разметок. К раствору щелочи добавляют несколько капель индикатора фенолфталеина до появления малиновой окраски.

Далее включают перемешивание раствора и проводят титрование соляной кислотой порциями по 1 мл, до исчезновения малиновой окраски. В тетради фиксируют объем титранта в конечной точки титрования.

Опыт №2. Титрование щелочи кислотой с метиловым оранжевым

Содержимое стаканчика выливают. Стаканчик и магнитную мешалку ополаскивают дистиллированной водой и повторяют предыдущий эксперимент, используя в качестве индикатора метиловый оранжевый.

В тщательно промытый стаканчик на 100 мл приливают ровно 20 мл раствора щелочи с неизвестной концентрацией. В

стаканчик помещают магнитную мешалку и устанавливают его на рабочей поверхности учебно-лабораторного модуля в центре одной из разметок. К раствору щелочи добавляют несколько капель индикатора метилового оранжевого.

Далее включают перемешивание раствора и проводят титрование соляной кислотой порциями по 1 мл, до перехода окраски из желтой в розовую. В тетради фиксируют объем титранта в конечной точки титрования.

Опыт №3. Кондуктометрическое титрование

Содержимое стаканчика после предыдущего титрования выливают. Стаканчик и магнитную мешалку ополаскивают дистиллированной водой. В тщательно промытый стаканчик на 100 мл приливают ровно 20 мл раствора щелочи с неизвестной концентрацией. В стаканчик помещают магнитную мешалку и устанавливают его на рабочей поверхности учебно-лабораторного модуля в центре одной из разметок. При желании можно дополнительно добавить индикатор фенолфталеин или метиловый оранжевый.

Кондуктометр закрепляют в лапке штативов по центру стакана так, чтобы он не касался его дна, и соединяют его с помощью соединительного провода с учебно-лабораторным модулем.

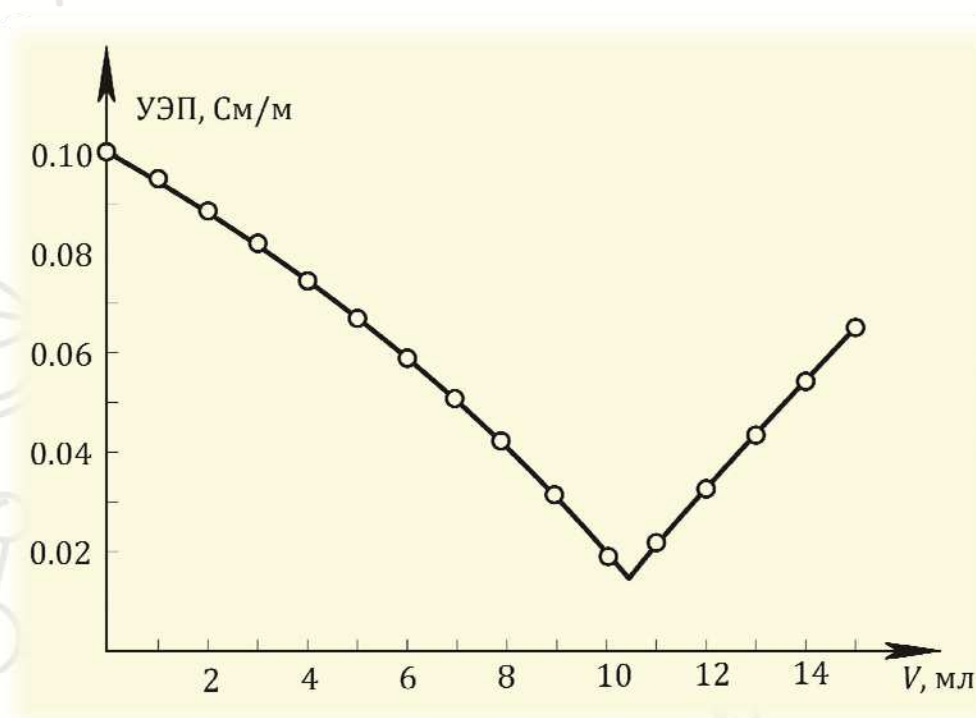
Выбирают тип эксперимента **Титрование**. На вкладке **Устройства** выбирают **Кондуктометр** и **Мешалку**. На вкладке **Параметры** задают единицы измерения добавки **мл** и устанавливают шаг изменения дополнительного параметра равным единице. Во вкладке **Проверка** необходимо нажать кнопку **НАЧАТЬ ЭКСПЕРИМЕНТ**.

После каждой добавки порции титранта необходимо нажать кнопку **ИЗМЕРИТЬ**. Титруют до изменения цвета

индикатора, после чего делают ещё 4–5 добавок порций титранта по 1 мл и переходят на вкладку **Результаты** или **Графики**.

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА

При титровании сильного основания сильной кислотой на кривой кондуктометрического титрования наблюдается четко выраженный минимум.



Точное определение конечной точки титрования можно провести графическим методом по двум касательным. По известному объему и концентрации титранта, соответствующему конечной точке титрования необходимо определить концентрацию щелочи с неизвестной концентрацией по закону эквивалентов:

$$c_{\text{к}} V_{\text{к}} = c_{\text{щ}} V_{\text{щ}}, \quad c_{\text{щ}} = \frac{c_{\text{к}} V_{\text{к}}}{V_{\text{щ}}}.$$

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

В кулонометрии вещества определяют измерением количества электричества, затраченного на их количественное электрохимическое превращение. Кулонометрический анализ проводят в электролитической ячейке, в которую помещают раствор определяемого вещества. При подаче на электроды ячейки соответствующего потенциала происходит электрохимическое восстановление или окисление вещества. Согласно законам электролиза, открытым Фарадеем, количество вещества, прореагировавшего на электроде, пропорционально количеству электричества, прошедшего через раствор:

$$n = \frac{Q}{zF}$$

где n — количество вещества, участвующего в электрохимическом взаимодействии, моль;

Q — количество электричества, Кл;

z — число электронов, участвующих в электрохимической реакции;

F — постоянная Фарадея (заряд одного моль электронов),
 $F = q_e N_A = 96485$ Кл/моль.

Количество электричества, израсходованное на протекание электрохимической реакции, может быть измерено с помощью интеграторов тока или кулометров, а также определено расчетным путем из зависимости силы тока от времени проведения электролиза.

В кулонометрическом титровании используются химические реакции различных типов: кислотно-основные, окислительно-восстановительные, комплексообразования и др.

Различные восстановители (Fe^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , As^{3+} и др.) могут быть оттитрованы, например, перманганатом, который легко генерируется из MnSO_4 в ячейке с платиновым анодом. При анодном растворении хрома в серной кислоте получается дихромат-ион, который также может быть использован для титрования. В кулонометрическом титровании широко применяют также свободный бром, генерируемый на платиновом аноде из бромида калия в соляной кислоте.

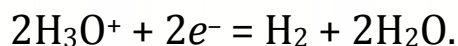
Индикаторная система служит для индикации конечной точки титрования. Наиболее часто для этой цели используют амперометрический и потенциометрический методы. В ячейку вводят индикаторные электроды: два платиновых электрода (при амперометрической индикации) или платиновый и каломельный электроды (при потенциометрической индикации).

Силу тока или разность потенциалов измеряют соответствующими приборами, входящими в комплект установки для титрования. Иногда для определения конечной точки титрования используют фотометрический метод, помещая ячейку в кюветное отделение фотоэлектроколориметра и измеряя светопоглощение в ходе титрования. В отдельных случаях конец титрования устанавливают визуально, например, по появлению окраски раствора, вызванной избытком титранта, или по окрашиванию индикатора.

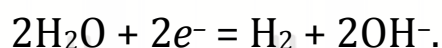
Кулонометрический метод анализа находит широкое применение для решения ряда специальных аналитических задач – анализа примесей, малых количеств лекарственных препаратов, определения содержания веществ в биологическом материале и окружающей среде, токсических веществ.

Для кулонометрического титрования кислот используют OH^- -ионы, электрогенерированные из воды на платиновом электроде. Для повышения электропроводности раствора вводят инертный сильный электролит, чаще всего K_2SO_4 . Процессы,

происходящие на генераторном электроде, зависят от концентрации кислоты и силы тока электролиза. В начале титрования на платиновом катоде восстанавливаются только протоны титруемой кислоты:



По мере снижения концентрации кислоты начинается восстановление воды:



И одновременно в растворе протекает реакция титрования:



За конечной точкой титрования появляется избыток OH^- -ионов, что можно обнаружить с помощью индикатора — фенолфталеина, раствор при этом окрашивается в розовый цвет.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Определить концентрацию кислоты в исследуемом растворе методом кулонометрического титрования с визуальным наблюдением конечной точки титрования

ОБОРУДОВАНИЕ

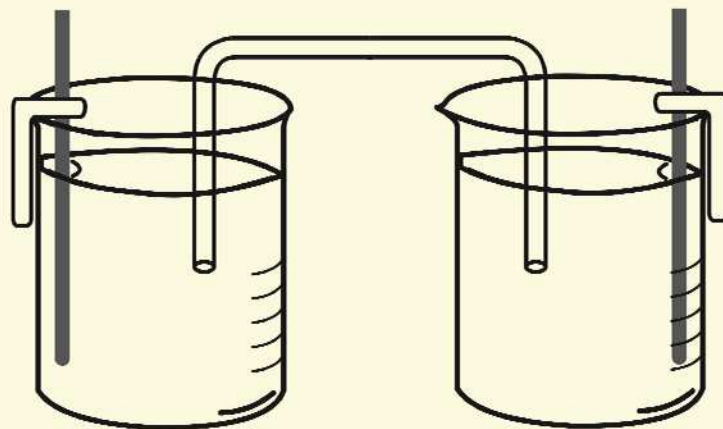
- Учебно-лабораторный модуль «ЭЛЕКТРОХИМИЯ»
- Сетевой кабель
- Ручной дозатор переменного объема
- Источник тока с кулонометром
- Соединительный провод к датчику
- Соединительный провод крокодил
- Electrodes из нержавеющей стали
- Магнитная мешалка
- Извлекатель магнитой мешалки
- Солевой мостик большой, заполненный насыщенным KNO_3 с агар-агаром

РЕАКТИВЫ И ПОСУДА

- Химический стакан на 50 мл, 2шт
- Раствор соляной кислоты с неизвестной концентрацией в диапазоне от 0.005 до 0.05 моль/л
- Индикатор фенолфталеин или метиловый оранжевый
- Водный раствор KNO_3 1.0 моль/л

ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

Для кулонометрического титрования необходимо собрать установку, показанную ниже на рисунке



Она состоит из двух стаканчиков на 50 мл, соединенных солевым мостиком. В каждом из стаканчиков установлен электрод из нержавеющей стали. В стаканчике, в котором будет происходить титрование, должна быть мешалка, которая равномерно распределяет сгенерированные на катоде гидроксид ионы по всему объему раствора.

Опыт №1. Предэлектролиз

В стаканчики наливают раствор фонового электролита нитрата калия объемом по 50 мл. Электроды подключают к источнику тока с помощью соединительного провода крокодил.

В стаканчик с катодом добавляют несколько капель индикатора и помещают магнитную мешалку.

К учебно-лабораторному модулю подключают источник тока со встроенным кулонометром непосредственно или через соединительный провод.

Включают прибор в сеть и загружают тип эксперимента **Одинокое измерение**. На вкладке **Устройства** выбирают **Источник тока**, **Кулонометр** и **Мешалку**. На вкладке **Проверка** обнуляют значение заряда кулонометра и нажимают кнопку **НАЧАТЬ ЭКСПЕРИМЕНТ**. Устанавливают силу тока в диапазоне 5–10 мА и включают источник тока.

Во время предэлектролиза необходимо очень внимательно наблюдать за переходом окраски индикатора (от бесцветной к малиновой, в случае использования фенолфталеина, или от красной к желтой, в случае использования метилового оранжевого). В момент изменения окраски индикатора электролиз прекращают путем выключения источника тока. Таким образом, при проведении предэлектролиза устраняют мешающее влияние всех окислителей, которые присутствовали в катодном пространстве.

Опыт №2. Кулонометрическое титрование раствора кислоты с неизвестной концентрацией

Далее необходимо снова обнулить показания кулонометра. Теперь в тот же стаканчик для титрования добавляют точно 5 мл раствора кислоты с неизвестной концентрацией и проводят титрование при электролизе током 5–10 мА до изменения цвета индикатора. Останавливают титрование путем отключения источника тока и фиксируют показания кулонометра.

Так повторяют титрование 3–5 раз для раствора с неизвестной концентрацией кислоты.

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА

Экспериментально полученные значения заряда усредняются. По усредненному заряду вычисляют количество образовавшихся при электролизе гидроксид ионов по закону Фарадея:



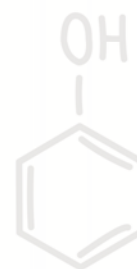
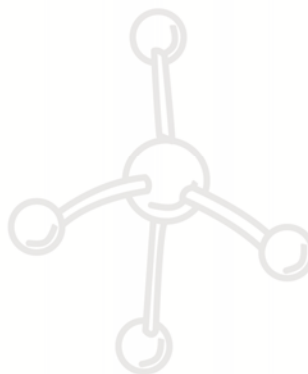
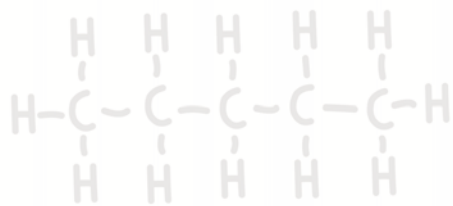
Далее по закону эквивалентов можно рассчитать неизвестную концентрацию кислоты для известного объема V , взятого для титрования:

$$c_{\text{к}} = \frac{n_{\text{OH}^-}}{V}$$

В отчете по лабораторной работе рекомендуется сравнить достоинства и недостатки кулонометрического титрования с различными другими методами титрования (кондуктометрическое, потенциометрическое, визуальное и др.).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Термодинамика химических и электрохимических реакций: практикум по общей химии / сост. Н.А. Расщепкина. – Самара: Изд-во Самар. гос. аэрокосм. ун-та, 2011. – 48 с.: ил.
2. Электрохимия: метод. указания к лабораторным и практическим занятиям по курсу общей химии для студентов химических и нехимических специальностей дневных, вечерних и заочных факультетов / НГТУ им. Р.Е. Алексеева; сост.: О.Н.Ковалева, Ю.В.Батталова, В.К.Османов, А.Д.Самсонова, Н.Новгород, 2012. – 39 с.
3. Практикум по прикладной электрохимии / Калинингр. ун-т; Авт.-сост. В.П. Полюдова. – Калининград, 2000. – 45 с.
4. Практикум по прикладной электрохимии / Калинингр. ун-т; Авт.- сост. В.П. Полюдова. – Калининград, 2000. – 45 с.
5. Электрохимические процессы: учебное пособие / Г.П. Животовская, Е.В. Шарлай, Л.А. Сидоренкова, Е.Г. Антошкина. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2010. – 66 с.



УНИТЕХ

ПОЛУЧАТЬ ЗНАНИЯ ЛЕГКО!

Научно-производственная компания «Унитех» успешно работает на рынке образовательных услуг с 2003 года и зарекомендовала себя в качестве ответственного разработчика и надежного поставщика.



**НАША ПРОДУКЦИЯ НАПРАВЛЕНА НА АКТИВИЗАЦИЮ
ПОЗНАВАТЕЛЬНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ УЧАЩИХСЯ И
РАЗВИТИЯ ИХ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ НАВЫКОВ**

Главным партнером компании по разработке учебно-лабораторного оборудования является Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет. В основе деятельности компании находится всесторонняя поддержка учебного процесса и его модернизация с помощью внедрения современного высокотехнологичного оборудования. Надежность и качество наших разработок оценены многими ведущими вузами Российской Федерации и стран СНГ, среди которых: МГТУ им. Баумана, Белорусский Государственный Медицинский Университет, Томский Государственный Университет, Казанский федеральный университет, всего более 150 вузов России и стран СНГ.

В СВОИХ РАЗРАБОТКАХ МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:



всестороннюю поддержку преподавателя
в освоении современных образовательных
технологий и внедрения их в учебный процесс



мы всегда готовы провести личное
консультирование или дистанционную
поддержку преподавателей



программное обеспечение
и обучающие видео



новейшее оборудование,
методические пособия,
инструктивные материалы



ООО «НПО «Унитех»

ТЕЛЕФОН/ФАКС (3822) 20-02-62

E-MAIL ULKTRU@YANDEX.RU



г. Томск, проспект Фрунзе 20, офис 406
график работы: ПН-ПТ, 9:00-17:00

www.unitex.tomsk.ru

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
«НПО «УНИВЕРСАЛЬНЫЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ»

634050, г. Томск, пр. Фрунзе, 20, оф. 406 тел. (3822)-20-02-62,
E-mail: ulktpu@yandex.ru

unitex.tomsk.ru