

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Пензенский государственный университет» (ПГУ)

С. Ю. Киреев, С. Н. Киреева

ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Учебно-методическое пособие

Пенза
Издательство ПГУ
2022

УДК 541.1(076.5)

К38

Р е ц е н з е н т

кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой
«Защита в чрезвычайных ситуациях»
Пензенского казачьего института технологий, филиал МГУТУ
имени К. Г. Разумовского (Первый казачий университет)
О. С. Виноградов

Киреев, Сергей Юрьевич.

К38 Основы электрохимии : учеб.-метод. пособие / С. Ю. Киреев,
С. Н. Киреева. – Пенза : Изд-во ПГУ, 2022. – 56 с.

Приведено описание девяти лабораторных работ по разделу «Растворы электролитов. Электрохимия», изучаемому в рамках дисциплины «Физическая химия». Каждая работа предваряется необходимым теоретическим материалом, методикой и примерами обработки и анализа экспериментальных данных.

Издание подготовлено на кафедре «Химия» ПГУ и предназначено для обучающихся по специальности 30.05.03 «Медицинская кибернетика».

УДК 541.1(076.5)

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
Лабораторная работа № 1. Электропроводность растворов электролитов	8
Лабораторная работа № 2. Определение потенциалов отдельных электродов и окислительно-восстановительного потенциала редокс-системы (ox red)	15
Лабораторная работа № 3. Определение pH растворов потенциометрическим методом. Свойства буферных растворов	22
Лабораторная работа № 4. Окислительно-восстановительное потенциометрическое титрование. Определение содержания новокаина в препарате	27
Лабораторная работа № 5. Определение константы нестойкости комплексного иона	31
Лабораторная работа № 6. Определение коэффициентов активности растворов соляной кислоты	35
Лабораторная работа № 7. Электрохимические гальванические элементы. Определение электродвижущей силы элемента Даниэля – Якоби	38
Лабораторная работа № 8. Определение катодного выхода по току при электролизе растворов солей различных металлов	40
Лабораторная работа № 9. Кулонометрическое определение аскорбиновой кислоты в лекарственном препарате	52
Список литературы	55

ВВЕДЕНИЕ

Правила работы студентов в химической лаборатории, порядок работы и оформление отчета

Лабораторные работы по физической химии проводят в специально оборудованной химической лаборатории. Выполнение работ связано с использованием оборудования, химической посуды и реактивов, способных нанести травмы при неумелом обращении, поэтому от студентов требуется работать аккуратно и внимательно, строго соблюдать «Правила техники безопасности». При работе в химической лаборатории необходимо придерживаться следующих правил:

1) предварительно повторить теоретический материал соответствующей темы по учебнику и конспекту лекций и ознакомиться с содержанием лабораторной работы;

2) проверить наличие на лабораторном столе необходимого оборудования и реактивов для данной работы или опыта;

3) уяснить и точно соблюдать порядок и последовательность операций, указанных в руководстве;

4) соблюдать все меры предосторожности, указанные в инструкции или сообщенные преподавателем устно;

5) внимательно следить за ходом опыта; в случае неудачной постановки опыта прежде, чем его повторить, следует установить причину; в сомнительных случаях обращаться к преподавателю;

6) все записи наблюдений делать сразу же после окончания опыта в лабораторном журнале;

7) после окончания работы вымыть использованную посуду и привести в порядок рабочее место.

Отчет о выполнении лабораторной работы должен содержать следующие сведения:

- номер работы и ее название;
- дату выполнения работы;
- цель работы;
- номер и название опыта;
- рисунки и схемы используемых приборов;
- наблюдения;
- уравнения протекающих реакций;
- расчеты, таблицы, графики;
- выводы.

Отчет о проведенной работе проверяет и подписывает преподаватель.

Реактивы и обращение с ними

При пользовании реактивами необходимо соблюдать следующие правила:

1. Растворы и твердые вещества для проведения опытов необходимо брать в таком количестве и такой концентрации, как это указано в инструкции. Если нет указаний о дозировке реактивов для данного опыта, то брать их надо в возможно меньшем количестве.
2. Все склянки с растворами и сухими веществами держать закрытыми, открывать их только во время употребления.
3. Не путать пробки от склянок, а также пипетки для взятия реактивов.
4. При пользовании пипетками следить за тем, чтобы кончик пипетки не касался внутренних стенок пробирки. В случае загрязнения пипетки промыть ее дистиллированной водой.
5. Излишек реактива не высыпать и не выливать обратно в сосуд, из которого он был взят.
6. После употребления реактива склянку ставить на место.
7. Просыпанные и пролитые реактивы необходимо сразу убрать, а стол – вымыть.
8. Нельзя пробовать вещества на вкус, все реактивы в той или иной степени ядовиты.
9. Остатки солей серебра, а также концентрированных кислот и щелочей выливать в специальные емкости, находящиеся в вытяжных шкафах.

Техника безопасности при работе в химической лаборатории

1. Лабораторный стол содержать в чистоте и порядке, не загромождать лишними предметами, в том числе портфелями и сумками.
2. Пользоваться только чистой химической посудой; не проводить опыты в загрязненной посуде.
3. Аккуратно обращаться со стеклянной химической посудой. Остатки разбитой посуды убирать с помощью совка и щетки.
4. Все работы, связанные с выделением ядовитых, летучих и неприятнопахнущих веществ, проводить в вытяжном шкафу.
5. Не выполнять дополнительных опытов без разрешения преподавателя.

6. При определении запаха веществ отверстие сосуда держать на расстоянии 25–30 см от лица, направляя к себе струю газа движениями ладони.

7. При наливании реактивов не наклоняться над сосудом во избежание попадания брызг или частиц на лицо или одежду.

8. При разбавлении кислот их приливать в воду, а не наоборот.

9. При нагревании пробирки не держать ее отверстием к себе или в сторону находящихся рядом людей.

10. Запрещается принимать пищу в химической лаборатории, пить воду из лабораторной посуды, курить.

11. По окончании работы выключить из сети все электроприборы и убрать рабочее место.

12. Обо всех несчастных случаях немедленно сообщить преподавателю или лаборанту.

Первая помощь при несчастных случаях в химической лаборатории

В химических лабораториях наиболее часты ранения при порезах стеклом. В этом случае надо внимательно осмотреть рану и удалить остатки стекла ватой, смоченной спиртом или раствором перманганата калия, очистить поверхность вокруг раны от грязи и крови. Обработать края раны йодной настойкой. Если кровь продолжает сочиться, применить кровоостанавливающее средство – раствор пероксида водорода. Наложить на рану стерильную салфетку и плотно забинтовать.

Термические ожоги. При небольших ожогах горячими предметами пораженный участок обработать растворами перманганата калия или 96 % этиловым спиртом, делая примочки в течение 2–3 мин. Затем смазать обожженное место глицерином или мазью от ожогов. При сильных ожогах на пораженный участок наложить нетугую сухую повязку из стерильного бинта и пострадавшего немедленно доставить к врачу.

Ожоги концентрированными кислотами. При попадании концентрированных кислот на руки и лицо пораженный участок немедленно промыть в течение 10–15 мин струей водопроводной воды, а затем приложить ватный тампон, смоченный 2 % раствором гидрокарбоната натрия (питьевой соды). При ожогах полости рта кислотами после промывки проточной водой необходимо несколько раз прополоскать рот раствором гидрокарбоната натрия. При попадании капель кислоты в глаза промыть их в течение 10–15 мин струей водопроводной воды, а затем

2 % раствором гидрокарбоната натрия. После оказания помощи пострадавшего направить на консультацию в медицинское учреждение.

Ожоги концентрированными щелочами. При попадании растворов щелочей на кожу пораженный участок немедленно промыть в течение 10–15 мин струей водопроводной воды, а затем сделать примочку 2 % раствором уксусной кислоты. При ожогах полости рта после промывки водой следует прополоскать рот раствором уксусной кислоты. При поражении глаз щелочами необходимо в течение 15–20 мин промывать их из фонтанчика проточной водой, а затем ополоснуть 2 % раствором борной кислоты.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ

ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Цель работы: измерение электропроводности раствора электролита NaCl, построение зависимостей удельной и молярной электропроводности от концентрации раствора (c) и от $\sqrt{c}$ соответственно, определение молярной электропроводности при бесконечном разбавлении. Сравнение полученной величины с табличным значением.

Общие сведения

Носителями зарядов в растворах электролитов служат ионы. Поэтому протекание электрического тока, т.е. направленное движение зарядов, осуществляется с одновременным переносом массы (возникновением потоков миграции). Во избежание осложнений, связанных с одновременной диффузией, изучение электропроводности растворов проводят при использовании переменного тока высокой частоты. При наложении на раствор переменной разности потенциалов ионы колеблются около некоторого среднего положения, и переноса вещества не происходит.

Как и для обычных металлических проводников, сопротивление растворов рассчитывается по формуле:

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (1.1)$$

где ρ – удельное сопротивление; l – длина проводника (расстояние между электродами); S – площадь поперечного сечения проводника (для растворов – площадь электродов).

Величина, обратная удельному сопротивлению

$$\kappa = \frac{1}{\rho}, \quad (1.2)$$

называется *удельной электропроводностью*. Из формул (1.1) и (1.2) следует, что размерность удельной электропроводности $[\kappa] = \text{Ом}^{-1} \text{м}^{-1} = \text{См/м}$, и следует ее определение.

Удельной электропроводностью называется электропроводность объема раствора, заключенного между двумя параллельными электродами, имеющими площадь 1 м^2 и расположенными на расстоянии 1 м друг от друга.

Зависимости удельной электропроводности от концентрации водных растворов некоторых электролитов представлены на рис. 1.1.

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 частичной диссоциации воды. С ростом концентрации электролита удельная электропроводность κ сначала увеличивается, что объясняется увеличением числа ионов (носителей заряда) в растворе. Однако чем больше ионов в растворе, тем сильнее проявляется ион-ионное взаимодействие, приводящее к замедлению движения ионов, а также к их ассоциации. Поэтому почти всегда зависимость удельной электропроводности от концентрации электролита проходит через максимум (рис. 1.1).

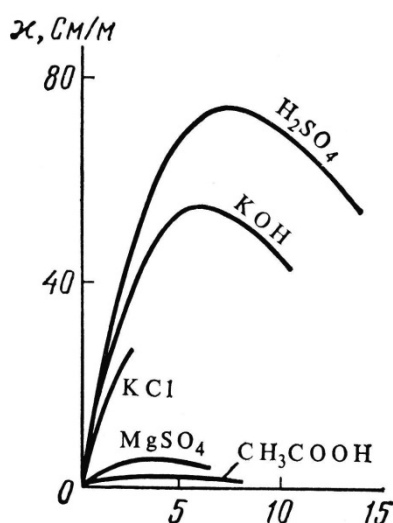


Рис. 1.1. Зависимости удельной электропроводности от концентрации водных растворов некоторых электролитов

Чтобы выделить эффекты ион-ионного взаимодействия, удельную электропроводность κ делят на концентрацию. В случае если в качестве концентрации выбрана молярная концентрация c , полученную величину называют молярной электропроводностью:

$$\lambda = \kappa / c. \quad (1.3)$$

При использовании значения молярной электропроводности, выраженной в $\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, концентрацию c следует выражать в моль/м³. Поскольку общепринятой размерностью молярной концентрации c является моль/л, а c (моль/м³) = 1000 c (моль/л), то это часто учитывают, записывая уравнение:

$$\lambda = \kappa / (c1000). \quad (1.4)$$

Следует отметить, что часто для удобства записи удельную электропроводность выражают в $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, тогда в уравнении (1.3) и концентрация c должна быть выражена в моль/см³. А так как $c(\text{моль/см}^3) = c(\text{моль/л}) / 1000$, уравнение (1.3) преобразуется к виду

$$\lambda = \kappa 1000 / c. \quad (1.5)$$

Таким образом, молярная электропроводность представляет собой электропроводность раствора электролита, содержащего 1 моль растворенного вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга.

Чем меньше концентрация электролита, тем больший объем его приходится на 1 моль и, следовательно, тем бóльшая площадь электродов покрыта раствором. Таким образом уменьшение числа носителей тока в единице объема по мере уменьшения концентрации (увеличения разведения) компенсируется увеличением «поперечного сечения» проводника. Поэтому если бы потоки миграции не зависели от ион-ионного взаимодействия, то λ сохранялась бы постоянной при всех концентрациях. В реальных системах эквивалентная электропроводность зависит от концентрации (рис. 1.2).

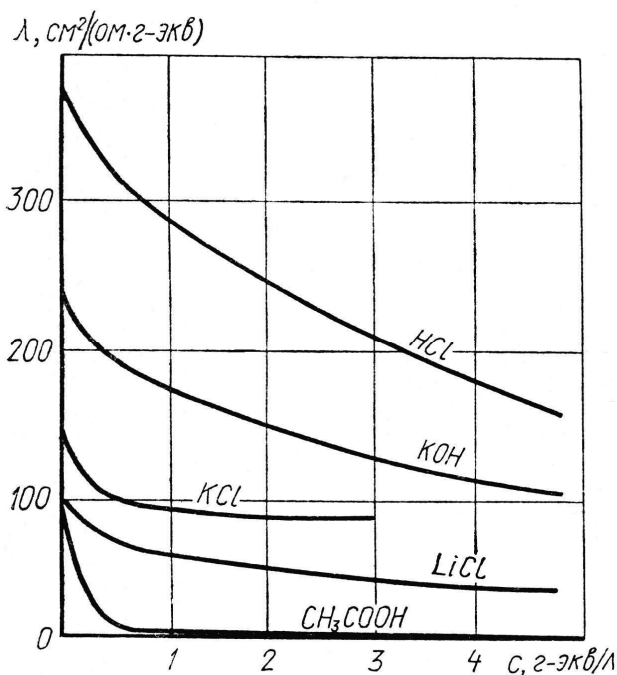


Рис. 1.2. Зависимости эквивалентной электропроводности от концентрации водных растворов некоторых электролитов

При $c \rightarrow 0$ величина λ стремится к своему предельному значению λ° , отвечающему отсутствию ион-ионных взаимодействий. Для

иллюстрации этого часто используют графическое представление в координатах $\lambda = f(1/c)$ (рис. 1.3). 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 удастся.

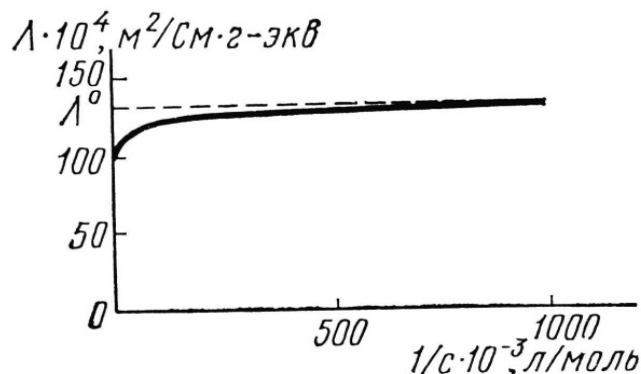


Рис. 1.3. Зависимость эквивалентной электропроводности раствора KCl от разбавления

Связь электропроводности при конечной концентрации и бесконечно разбавленного раствора можно представить в виде

$$\lambda = \alpha f_{\lambda} \lambda^o, \quad (1.6)$$

где $f_{\lambda} = \frac{u_+ + u_-}{u_+^o + u_-^o}$ – коэффициент электропроводности.

Из теории Аррениуса следует, что подвижности (u) ионов не зависят от концентрации (т.е. $\lambda_i = \lambda_i^o$ или $u_i = u_i^o$), а отличие λ от λ^o обусловлено только частичной диссоциацией электролита. Такое приближение приемлемо для слабых электролитов, для которых можно пренебречь ион-ионным взаимодействием, т.е. $f_{\lambda} \approx 1$. При этом допущении уравнение (1.6) упрощается:

$$\lambda = \alpha \lambda^o. \quad (1.7)$$

Для слабого 1-1 зарядного электролита константа диссоциации может быть представлена как

$$K_a = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}, \quad (1.8)$$

а при условии $\alpha \ll 1$ это соотношение можно упростить:

$$K_a = \alpha^2 c. \quad (1.9)$$

Выразив из уравнения (1.9) α , подставим ее в (1.7) и прологарифмируем:

$$\log \lambda = \text{const} - \frac{1}{2} \log c. \quad (1.10)$$

Такая зависимость эквивалентной электропроводности для слабых электролитов подтверждается экспериментально.

Для разбавленных растворов сильных 1-1 зарядных электролитов Кольраушем было получено эмпирическое соотношение:

$$\lambda = \lambda^0 - \text{const} \sqrt{c}, \quad (1.11)$$

находящееся в противоречии с выводами, получаемыми из теории Аррениуса.

Поскольку в растворах электролитов существует как минимум два типа носителей заряда (катионы и анионы) и априори их подвижности (скорости движения) неодинаковы, то очевидно, что количество электричества, переносимое ионами каждого сорта, не одинаково. Количественной оценкой этого факта является величина, которая называется *числом переноса* данного сорта ионов, представляющая собой *долю электричества, переносимую данным сортом ионов*:

$$t_+ = \frac{Q_+}{Q_+ + Q_-} = \frac{I_+}{I_+ + I_-}; \quad t_- = \frac{Q_-}{Q_+ + Q_-} = \frac{I_-}{I_+ + I_-}. \quad (1.12)$$

Из уравнений (1.12) очевидно, что сумма чисел переноса всегда равна единице:

$$t_+ + t_- = 1. \quad (1.13)$$

Для растворов сильных электролитов, учитывая условие электро-нейтральности $z_+ c_+ = |z_-| c_-$ и уравнения (1.1)–(1.3), несложно получить

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-}; \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}. \quad (1.14)$$

Из уравнений (1.14) видно, что числа переноса определяются относительными подвижностями ионов: чем больше подвижность данного сорта ионов, тем большую долю электричества он переносит.

Оборудование. Определение электропроводности растворов электролитов на практике сводится к измерению их сопротивления и последующему расчету проводимости. Принципиально сопротивление растворов электролитов можно измерять при помощи как постоянного, так и переменного тока. В обоих случаях необходимо принимать меры

для предотвращения протекания реакций на электродах. Простейшей мерой является частое изменение направления тока, поэтому на практике чаще всего используют метод, основанный на применении переменного тока. Чем выше частота тока, тем меньше вероятность протекания химической реакции. Обычно электропроводность раствора определяют при помощи моста переменного тока или приборов (кондуктометры), построенных на его основе. Ячейка для измерения представляет собой сосуд с впаянными в него платиновыми электродами (рис. 1.4).

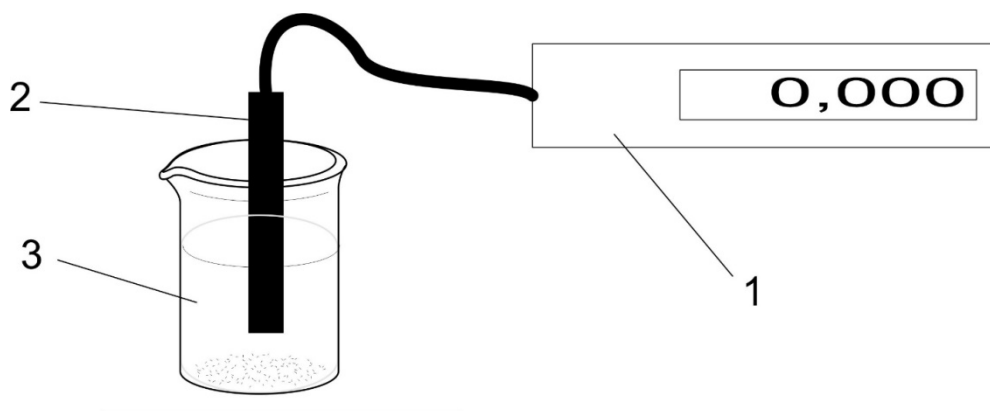


Рис. 1.4. Схема установки для измерения электропроводности водных растворов электролитов:
1 – кондуктометр; 2 – погружная измерительная ячейка;
3 – исследуемый раствор

Реагенты: растворы хлорида натрия с концентрацией 0,1; 0,05; 0,01; 0,005; 0,001; 0,0005 моль/л. Растворы готовят путем последовательного разбавления 0,1 моль/л раствора хлорида натрия с помощью пипетки на 25 мл и мерной колбы на 50 мл, т.е. берут пипеткой 25 мл 0,1 моль/л раствора, вносят его в мерную колбу на 50 мл и разбавляют дистиллированной водой до метки. Полученный раствор тщательно перемешивают. Аналогичным образом готовят и все последующие растворы.

Ход работы

Измерение электропроводности растворов NaCl различной концентрации. Полученный раствор (см. раздел Реагенты) тщательно перемешивают, 25 мл этого раствора заполняют ячейку и измеряют электропроводность. Оставшиеся 25 мл снова разбавляют для получения менее концентрированного раствора. Стакан и ячейку после измерения ополаскивают дистиллированной водой. Результаты измерений и расчетов заносят в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Результаты измерения электропроводности растворов NaCl

C , моль/л	0,1	0,05	0,01	0,005	0,001	0,0005
$\sqrt{c}$						
κ , Ом ⁻¹ см ⁻¹						
λ , Ом ⁻¹ см ² /моль						

Полученные результаты представляют графически в следующих координатах: $\kappa - f(c)$, $\lambda - f(c)$ и $\lambda - f(\sqrt{c})$. Определяется λ_{∞} для NaCl экстраполяцией графика $\lambda - f(\sqrt{c})$. Сравнивается полученная величина с табличной λ_{∞} .

Контрольные вопросы

1. Чем обусловлена электропроводность некоторых водных растворов?
2. Как изменяется удельная электропроводность растворов в зависимости от концентрации растворенного вещества, каковы причины этого?
3. Что такое молярная электропроводность при бесконечном разбавлении?
4. Сформулируйте закон Кольрауша.
5. Что характеризуют числа переноса?
6. Почему электропроводность измеряют с использованием переменного тока?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛОВ ОТДЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ И ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА РЕДОКС-СИСТЕМЫ (OX|RED)

Цель работы: экспериментально определить и сравнить потенциалы медного электрода, погруженного в растворы солей CuSO_4 и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, и окислительно-восстановительный потенциал редокс-системы $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$.

Общие сведения

Если пластину металла поместить в раствор, содержащий его ионы, то металл может раствориться, образуя при этом положительные ионы и оставляя электроны на пластине:



т.е. она будет заряжаться отрицательно.

С другой стороны, ионы металла могут адсорбироваться на поверхности пластины, что приводит к положительному заряду пластинки.

Разность потенциала между пластиной металла и раствором зависит от природы металла и концентрации ионов, участвующих в равновесии.

В реакции между CuSO_4 и NH_4OH устанавливается следующее равновесие:



Таким образом, происходит связывание ионов меди в прочный комплексный ион, следовательно, концентрация ионов меди в растворе уменьшается, что вызывает изменение потенциала данного электрода.

Природа металла также оказывает воздействие на величину электродного потенциала. Цинк приобретает более отрицательный потенциал, чем медь, так как более склонен к растворению и переходу в ионное состояние, чем к осаждению в виде металла.

Все электроды делятся на три типа: электроды первого рода, обратимые по отношению к катиону; электроды второго рода, обратимые по отношению к аниону; окислительно-восстановительные электроды.

Примером электрода первого рода может служить любая металлическая пластинка, погруженная в раствор, содержащий катионы, одноименные с материалом электрода. К электродам второго рода относятся металлические электроды, покрытые трудно растворимой солью этого металла и опущенные в насыщенный раствор этой же соли с добавкой другой хорошо растворимой соли, имеющей общий анион с анионом трудно растворимой соли. Примером такого электрода могут служить хлорсеребряный и каломельный электроды. Потенциал электродов, обратимых по отношению к катиону, рассчитывается по уравнению:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a, \text{ или } E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg a,$$

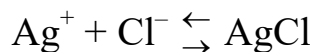
где E^0 – стандартный электродный потенциал (В); R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль); T – абсолютная температура; n – количество электронов, принимающих участие в электрохимической реакции; F – постоянная Фарадея (96 500 Кулон); a – активность потенциалопределяющих ионов в растворе электролита (моль/л).

Если потенциал электрода определяется активностью анионов (например, хлор-ионами), то уравнение электродного потенциала примет вид

$$E = E^0 - \frac{2,3RT}{nF} \lg a,$$

т.е. с ростом активности потенциалопределяющих ионов (анионов) потенциал электрода сдвигается в отрицательную сторону.

В данной работе в качестве электрода сравнения используется хлорсеребряный электрод. Он представляет собой серебряную проволоку, покрытую слоем трудно растворимой соли AgCl и опущенную в насыщенный раствор KCl . Согласно реакции, протекающей на хлорсеребряном электроде,



Потенциал его рассчитывается по уравнению:

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg a.$$

Для трудно растворимой соли AgCl активность ионов серебра равна активности ионов хлора ($\sqrt{\text{ПР}}$), а тогда

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{\text{ПР}}{a},$$

или

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \Pi P - \frac{2,3RT}{nF} \lg a.$$

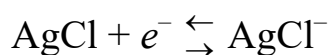
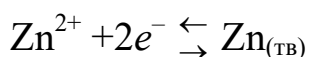
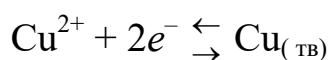
Обозначая $E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \Pi P = E'$, получим

$$E = E' - \frac{2,3RT}{nF} \lg a,$$

т.е. потенциал хлорсеребряного электрода определяется активной концентрацией ионов хлора.

Если ячейка составлена из стандартного электрода с известным потенциалом (в нашем случае потенциал хлорсеребряного электрода (ХСЭС) равен +0,222 В) и электрода, потенциал которого неизвестен (Cu или Zn электроды), то по изменению значения ЭДС ячейки можно найти значение неизвестного электродного потенциала.

Пример. Учитывая, что Zn^{2+} , Zn, а также Cu^{2+} и Cu являются электродами относительно катиона, а Ag, AgCl, Cl^- – относительно аниона, можем легко рассчитать значения потенциалов отдельных электродов. При этом происходят следующие окислительно-восстановительные реакции:



Поскольку в комплексной соли $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ медь оказывается в связанной форме, величина стандартного потенциала изменяется, так как изменяется концентрация ионов меди в растворе.

В нестандартных условиях электродный потенциал не равен стандартному электродному потенциалу, и в этом случае значение первого описывается уравнением Нернста, которое соотносит значения электродных потенциалов со значениями стандартных электродных потенциалов:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a, \text{ или } E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg a.$$

На медной пластине, погруженной в раствор ионов меди, возникает потенциал, равный

$$E = 0,337 + \frac{8,314 \cdot T}{2 \cdot 96\,500} \ln a_{Cu^{2+}}.$$

Для разбавленных растворов активности в уравнениях могут быть заменены концентрациями, так как коэффициент активности в разбавленных растворах стремится к единице:

$$E = 0,337 + \frac{2,3 \cdot 8,314 \cdot T}{2 \cdot 96\,500} \lg [\text{Cu}^{2+}].$$

Зная концентрацию $[\text{Cu}^{2+}]$ в растворе и потенциал электрода сравнения (хлорсеребряного электрода (+222 мВ)), можно легко найти потенциал отдельного электрода.

Окислительно-восстановительные системы состояются из различных окислительно-восстановительных полуэлементов или электродов. Каждый окислительно-восстановительный электрод или полуэлемент состоит из инертного электрода (платина, уголь), опущенного в раствор окислительно-восстановительной системы. Окислительно-восстановительный потенциал при этом равен

$$E = E_o + RT / nF \ln \{ [\text{Me}^{+x}] / [\text{Me}^{+y}] \},$$

и если потенциал зависит от концентрации ионов водорода, то

$$E = E_o + RT / nF \ln \{ [\text{Me}^{+x}] [\text{H}^+]^n / [\text{Me}^{+y}] \}.$$

В данной работе используется следующий окислительно-восстановительный электрод: $\text{Pt}|\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ – окислительно-восстановительный электрод. Этот электрод состоит из инертного электрода, опущенного в окислительно-восстановительную систему, состоящую из смеси ионов одного и того же металла в двух степенях окисления. С этой целью используют растворы солей железо-аммиачных квасцов $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$ 0,001 М и соли Мора $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,1 М.

Может быть использован и раствор, содержащий дихромат и хромат (III) ионы. Этот электрод состоит из инертного электрода, опущенного в смесь растворов солей хромовокислого калия K_2CrO_4 0,1 М и хромовых квасцов 0,001 М.

Оборудование: милливольтметр (рН-метр), медные пластинки, химические стаканы, хлорсеребряный электрод сравнения.

Реагенты: растворы сульфата меди с концентрациями 0,05; 0,1; 0,25 и 0,5 моль/л, растворы солей железо-аммиачных квасцов $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$ 0,001 М и соли Мора $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,1 М, или растворы солей хромовокислого калия K_2CrO_4 0,1 М и хромовых квасцов 0,001 М.

Ход работы

Опыт 1. Определение потенциала отдельного электрода. Перед началом работы милливольтметр включается и прогревается.

Приготовить по 100 мл растворов сульфата меди концентрациями 0,05; 0,1; 0,25 моль/л и 200 мл раствора с концентрацией 0,5 моль/л.

К 100 мл 0,5 М раствора сульфата меди добавить 10 мл 25 % раствора NH_4OH .

По значениям константы нестойкости комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ рассчитать концентрацию ионов меди в растворе комплексной соли.

Погрузить в стаканчик с раствором сульфата меди концентрацией 0,05 моль/л хлорсеребряный и медный электроды.

После установления показаний (через 2–3 мин) снять показания прибора.

Аналогичные измерения провести с остальными растворами.

К полученным экспериментальным данным прибавить потенциал электрода сравнения (+222 мВ) и занести результаты в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Концентрация CuSO_4 , моль/л	$E_{\text{эксп}}$, В	$E_{\text{теор}}$, В	Относительная погрешность, %
0,05			
0,1			
0,25			
0,5			
Раствор комплексной соли ($[\text{Cu}^{2+}] =$)			

Построить график зависимости потенциала медного электрода от концентрации ионов меди в растворе. Решить контрольные задания.

Опыт 2. Определение окислительно-восстановительного потенциала редокс-системы (Ох|Red). Для приготовления электролита в стеклянный стаканчик наливают смесь, состоящую из равных объемов растворов соли Мора и железо-аммиачных квасцов. В полученную смесь погружают инертный электрод.

Может быть использован и раствор, содержащий дихромат и хромат (III) ионы. Этот электрод состоит из инертного электрода, опущенного в смесь растворов солей хромовокислого калия K_2CrO_4 0,1 М и хромовых квасцов 0,001 М. При составлении полуэлемента смешивают 25 мл 0,1 М раствора хромовокислого калия с 5 мл 0,001 М раствора

хромовых квасцов. Полученный раствор тщательно перемешивают и в случае помутнения (выпадение основных солей хрома), подкисляют 1–2 каплями серной кислоты. В полученную окислительно-восстановительную систему погружают инертный электрод.

Определение потенциалов отдельных электродов. Для выяснения скачка потенциала в каждом отдельном окислительно-восстановительном полуэлементе необходимо составить гальваническую цепь, состоящую из исследуемого электрода и стандартного электрода сравнения – хлорсеребряного электрода сравнения:



Измеряют ЭДС (ΔE) такого элемента на высокоомном милливольтметре (рН-метре). Измерив суммарное значение ЭДС такой цепи, вычисляют искомую величину электродного потенциала:

$$E_{\text{Me}^{x+}/\text{Me}^{y+}} = \Delta E + E_{\text{хсэс}}.$$

Для выяснения влияния добавок на величину окислительно-восстановительного потенциала добавки следует делать небольшими порциями: жидкие добавки – из капельницы по каплям, твердые – по 0,1–0,2 г. Каждая последующая порция добавки производится только после того, как убеждаются в постоянстве значения потенциала электрода. Добавки вводятся при непрерывном и тщательном размешивании. В качестве добавок к системе $\text{Pt}|\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ используют концентрированную серную кислоту и твердый уксуснокислый натрий (лиганд – добавку производят до окрашивания раствора в красный цвет – уксусное железо). После введения каждой порции добавки измеряют ЭДС системы.

Добавкой к $\text{Pt}|\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ электродам служит концентрированная серная кислота, которая добавляется по каплям. После каждой капли кислоты измеряют ЭДС системы. Добавку делают до тех пор, пока от внесенной добавки кислоты потенциал электрода не будет постоянным. Затем вычерчивается кривая зависимости потенциала электрода от количества прибавленных капель кислоты.

Полученные результаты вносят в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Электродная система	Потенциал электрода, мВ	
	Измеренный	Рассчитанный
$\text{Pt} \text{Me}^{x+} \text{Me}^{y+} $		
Добавка		

Объясните полученные результаты. Сделайте вывод.

Контрольные вопросы

1. Объясните возникновение скачка потенциалов на границе металл – раствор его соли. От каких параметров зависит численное значение электродного потенциала?
2. Как определяется численное значение электродного потенциала? Что такое электрод сравнения?
3. Цинковый электрод погружен в 0,1 М раствор ZnSO_4 . Вычислите, как изменится потенциал цинка, если раствор ZnSO_4 разбавить в 10 и в 100 раз.
4. Что такое ряд напряжений металлов?
5. Какая разница между концентрацией раствора и активностью? Когда эти понятия тождественны?
6. Какую роль выполняют стандартные электроды сравнения? Назовите типы электродов.
7. Можно ли ЭДС гальванического элемента измерять при помощи вольтметра? Если нет, то почему?
8. Какие элементы называются окислительно-восстановительными?
9. Что называют стандартным окислительно-восстановительным потенциалом?
10. Объясните влияние добавок на окислительно-восстановительный потенциал. В каких случаях потенциал электрода зависит от pH среды? Как влияют комплексообразователи на электродный потенциал окислительно-восстановительных систем?

Лабораторная работа № 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH РАСТВОРОВ

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ.

СВОЙСТВА БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ

Цель работы: приобрести навыки расчета и приготовления буферных растворов, а также измерения pH растворов потенциометрическим методом с использованием pH-метра.

Общие сведения

В организме часто встречаются равновесия, в которых участвуют кислоты и основания, – кислотно-основные равновесия (включая гидролиз солей).

Растворы, содержащие одновременно слабые кислоты и сопряженные им основания, обладают свойством достаточно стойко сохранять постоянство концентрации ионов водорода как при добавлении к ним сильных кислот и оснований, так и при разведении. Такие растворы называют буферными. Буферным растворам (системам) принадлежит важная роль в сохранении постоянства pH жидких сред организма (поддержания кислотно-основного равновесия).

Концентрацию ионов водорода и pH в буферных растворах можно рассчитать по формулам:

$$\left[\text{H}^+ \right] = K_a \frac{c(\text{к-ты})}{c(\text{соли})},$$
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c(\text{соли})}{c(\text{к-ты})},$$

где K_a – константа кислотности слабой кислоты.

Концентрацию ионов водорода и pH в буферных растворах, содержащих слабые основания и их соли, образованные с сильной кислотой, можно рассчитать по формулам:

$$\left[\text{H}^+ \right] = K_{\text{основ}} \frac{c(\text{соль})}{c(\text{основания})},$$
$$\text{pH} = \text{p}K_b - \text{p}K_{\text{основ}} + \lg \frac{c(\text{основания})}{c(\text{соли})},$$

где K_w – ионное произведение воды (10^{-14}); $K_{\text{основ}}$ – константа диссоциации слабого основания.

Способность буферных систем удерживать на определенном уровне концентрацию ионов водорода является ограниченной. Количественной характеристикой этой способности является буферная емкость. Буферную емкость выражают количеством вещества эквивалента сильной кислоты (или основания), которое следует добавить к 1 л буферного раствора, чтобы изменить pH на единицу:

$$B = \frac{n(1/zX)}{(\text{pH}_1 - \text{pH}_2) \cdot V(B)},$$

где B – буферная емкость, моль/л; $n(1/zX)$ – количество вещества эквивалента кислоты или щелочи, прибавленное к объему буфера $V(B)$; pH_1 – водородный показатель до добавления сильной кислоты (щелочи); pH_2 – водородный показатель после прибавления к буферу кислоты (щелочи).

Количество вещества эквивалента кислоты (щелочи) можно определить титриметрически.

К определенному объему буферного раствора $V(B)$ с известным водородным показателем pH_1 прибавляют определенный объем кислоты $V(k)$ с известной молярной концентрацией до значения водородного показателя pH_2 . Тогда в расчете на 1 л буфера количество вещества эквивалента прибавленной кислоты $n(1/zX)$ будет равно

$$B = \frac{n(1/zX)}{(\text{pH}_1 - \text{pH}_2) \cdot V(B)}.$$

Измерение pH растворов осуществляется с использованием стеклянного электрода (рис. 3.1). Применение стеклянного электрода основано на том, что содержащиеся в структуре стекла катионы (калия, лития или натрия) могут обмениваться с катионами раствора (H^+), в то время как анионы стекла не могут обмениваться с раствором.

Таким образом, между стеклом и раствором устанавливается разность потенциалов, обусловленная неодинаковым распределением катионов водорода между стеклом и раствором. Непосредственно измерить эту разность потенциалов не представляется возможным, но можно измерить разность потенциалов между двумя растворами, расположенными по разные стороны стеклянной мембраны. Если внутри стеклянного шарика находится раствор с известной концентрацией ионов водорода, то разность потенциалов будет зависеть только от концентрации ионов водорода в исследуемом растворе.

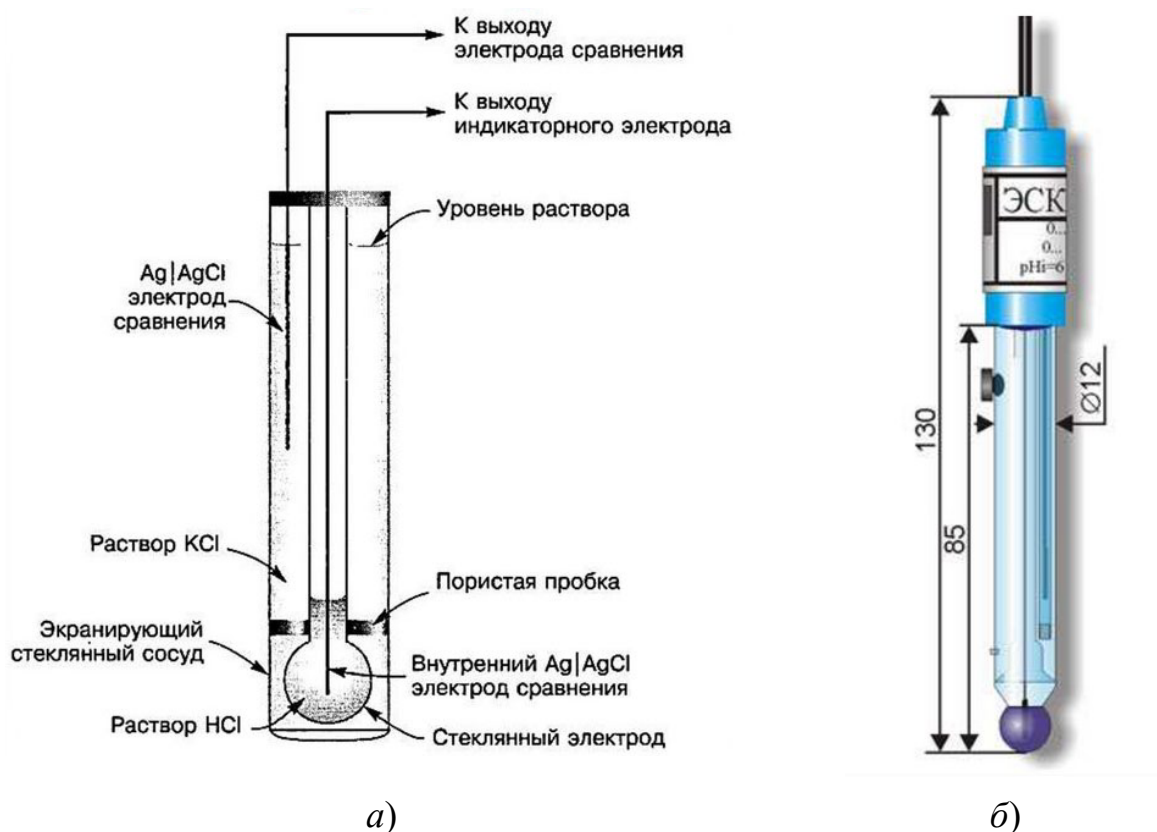
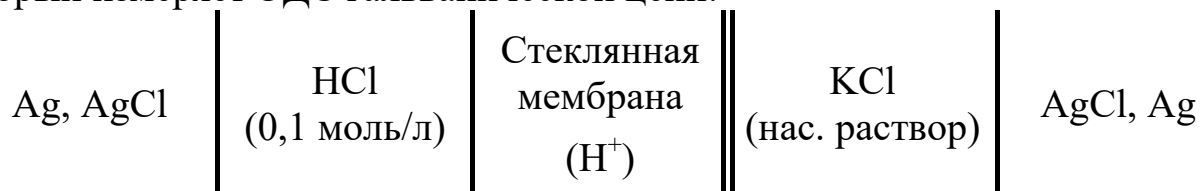


Рис. 3.1. Комбинированный электрод для измерения рН:
а – схематическое изображение; *б* – внешний вид

Измерение рН раствора осуществляется на приборе рН-метре, который измеряет ЭДС гальванической цепи:



ЭДС (ΔE) этой цепи определяется следующим уравнением:

$$\Delta E = E_{\text{хсэс}} - E^{\circ}_{\text{ст}} - K \lg[\text{H}^+],$$

где $E_{\text{хсэс}}$ – потенциал хлорсеребряного электрода сравнения (0,222В); $E^{\circ}_{\text{ст}}$ и K – постоянные стеклянного электрода, которые зависят от марки стекла.

Таким образом, ЭДС находится в линейной зависимости от рН раствора:

$$\Delta E = \text{const} + K \text{ рН}.$$

Оборудование: рН-метр, бюретки, пипетки, колбы, химические стаканы.

Реагенты: раствор уксусной кислоты, ацетат натрия, раствор хлороводородной кислоты и раствор гидроксида натрия.

Ход работы

Опыт 1. Приготовление буферных смесей с различным значением pH . В три стакана из бюретки с раствором уксусной кислоты ($c = 0,1$ моль/л) и раствором ацетата натрия с той же концентрацией приливают растворы в объемах, указанных в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Параметр	Пробирка		
	№ 1	№ 2	№ 3
Объем раствора кислоты, мл	27	15	3
Объем раствора соли, мл	3	15	27
Соотношение [кислота]:[соль]	9:1	1:1	1:9
Значение pH , найденное в опыте			
Значение pH , вычисленное			

Перемещайте полученные растворы и произведите измерение их pH . Запишите значения pH для каждого из растворов в табл. 3.1. Рассчитайте pH и также запишите их в табл. 3.1. Сравните действительные значения pH с рассчитанным значением. Растворы сохраните для проведения следующих опытов. Определите $K_{дис}$ кислоты на основе опытных значений pH данных буферных систем.

Опыт 2. Влияние разбавления на pH буферной смеси. Возьмите два чистых мерных стакана на 50 мл и отберите в них из пробирки № 2 5,0 и 10,0 мл буферного раствора. Доведите объем в стаканах водой до метки. Определите pH полученных растворов на pH -метре.

Изменяется ли pH при разведении буферного раствора?

Опыт 3. Действие на буферные растворы кислот и щелочей. *Определение буферной емкости.* Возьмите четыре чистых стакана. В один из них отберите пипеткой 30 мл буферного раствора, приготовленного в опыте 1 из стакана № 1, во второй – 30 мл буферного раствора, приготовленного в опыте 1 из стакана № 3. В третий стакан налейте 30 мл дистиллированной воды, в четвертый стакан налейте 30 мл 0,9 % раствора $NaCl$. Определите pH полученных растворов на pH -метре. Результаты измерений запишите в табл. 3.2.

Прибавьте в стаканы № 1 и 4 по 3 мл раствора HCl ($c = 0,05$ моль/л). Запишите новые значения pH растворов.

В стаканы № 2 и 3 прибавляйте по 3,0 мл раствора $NaOH$ ($c = 0,05$ моль/л). Запишите новые значения pH растворов.

Таблица 3.2

Номер раствора	Состав раствора	Значение pH		
		Исходное	После прибавления	
			HCl 0,05 моль/л	NaOH 0,05 моль/л
1	Ацетатный буфер № 1			—
2	Ацетатный буфер № 3		—	
3	Вода		—	
4	Раствор NaCl			—

Сформулируйте выводы из опыта, основанные на наблюдениях.

Для опытов с буферными растворами рассчитайте значение буферной емкости.

Контрольные вопросы

1. Приведите примеры буферных систем с pH больше и меньше 7 при равных концентрациях кислоты и сопряженного основания.
2. В каком направлении изменится pH буферной системы $\text{NH}_4\text{Cl} / \text{NH}_3$ при добавлении NH_4Cl ?
3. Какой из двух буферных растворов характеризуется меньшим значением pH: а) $\text{NaH}_2\text{PO}_4 / \text{Na}_2\text{HPO}_4$; б) $\text{NH}_4\text{Cl} / \text{NH}_3$, — если в обоих случаях соотношение [кислота] : [соль] одинаково?
4. Как изменится буферная емкость при разведении буферов? Изменяется ли при этом pH?

Лабораторная работа № 4

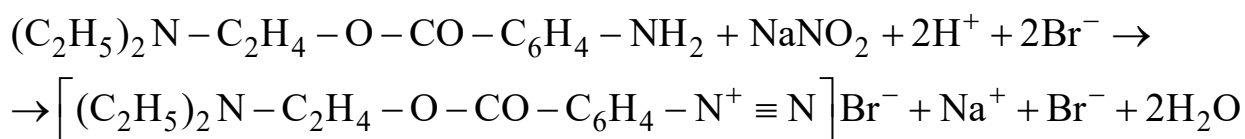
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НОВОКАИНА В ПРЕПАРАТЕ

Общие сведения

Новокаин можно определить нитритометрически – титрованием раствором нитрита натрия NaNO_2 в кислой среде, фиксируя конец титрования потенциометрически.

Нитритометрическое титрование – фармакопейный метод – широко применяется в анализе многих фармацевтических препаратов, таких как анастезин, дикаин, новокаин, норсульфазол, парацетамол, стрептоцид, уротропин и т.д.

При титровании солянокислого раствора новокаина стандартным раствором нитрита натрия в присутствии KBr (ускоряет протекание реакции) при температуре не выше $18\text{--}20\text{ }^\circ\text{C}$ (при более высокой температуре разлагается продукт реакции) количественно протекает реакция:



Реагенты и аппаратура

1. Установка для потенциометрического титрования.
2. Индикаторный электрод – платиновый.
3. Электрод сравнения – хлорсеребряный.
4. Бюретка емкостью 25,0 мл.
5. Пипетка емкостью 20,00 мл.
6. Анализируемый солянокислый раствор новокаина – 0,05 М.
7. Раствор соляной кислоты 1 М.
8. Стандартный раствор 0,1000 М NaNO_2 .
9. Кристаллический KBr .

Ход работы

Анализируемый солянокислый раствор новокаина получают следующим образом: образец препарата массой 0,001 моль (точная навеска) растворяют в смеси 10,00 мл воды и 10,00 мл разбавленной соляной кислоты.

Затем солянокислый раствор новокаина вносят пипеткой (20,00 мл) в ячейку для титрования, добавляют цилиндром 60 мл дистиллированной воды и 2 г бромида калия. Бюретку заполняют стандартным раствором NaNO_2 . Погружают электроды в раствор, включают магнитную мешалку и дают установиться потенциалу системы. Измерения потенциала раствора проводят дискретно при выключенной мешалке. Первое титрование является ориентировочным (грубым), поэтому титрант добавляют порциями по 0,5 мл или 1,0 мл, записывая значения показаний прибора после введения каждой порции. Грубое титрование проводится для определения границ скачка титрования по резкому изменению потенциала системы. После этого прибавляют еще 2–3 порции титранта и заканчивают титрование. Раствор титранта NaNO_2 в начале титрования прибавляют со скоростью 2 мл в минуту, а в конце титрования – со скоростью 0,05 мл в минуту при непрерывном помешивании.

По полученным при ориентировочном титровании данным строят кривую потенциометрического титрования в координатах E , мВ – $V(T)$, мл, пример которой представлен на рис. 4.1.

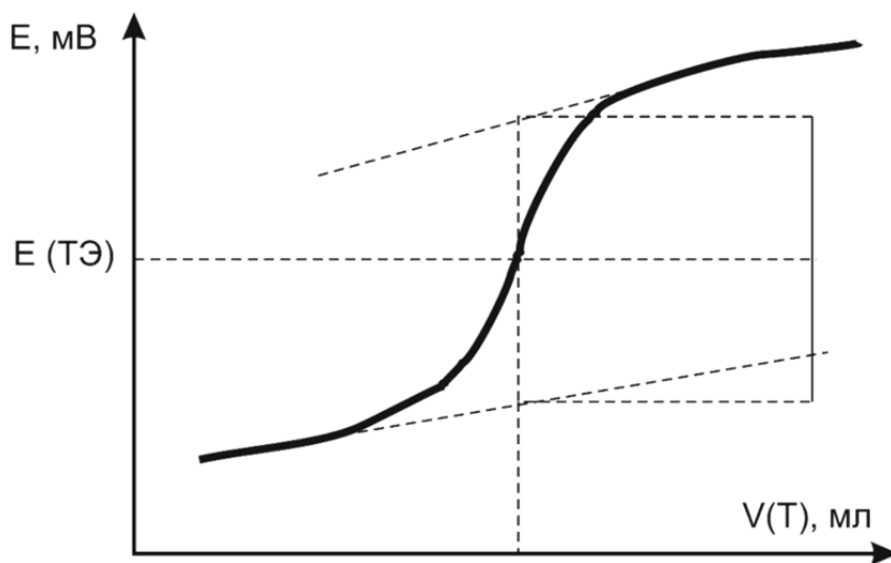


Рис. 4.1. Интегральная кривая потенциометрического титрования раствора новокаина раствором нитрита натрия

Построенная кривая потенциометрического титрования несимметрична, что затрудняет точное определение окончания титрования. Воспользовавшись методом касательных, находят по кривой на рис. 4.1 объем прибавленного в ТЭ титранта. Однако точность этой величины может вызывать сомнение вследствие некоторой неопределенности в проведении касательных к несимметричной кривой титрования. Более точно ТЭ можно найти из дифференциальной кривой (рис. 4.2).

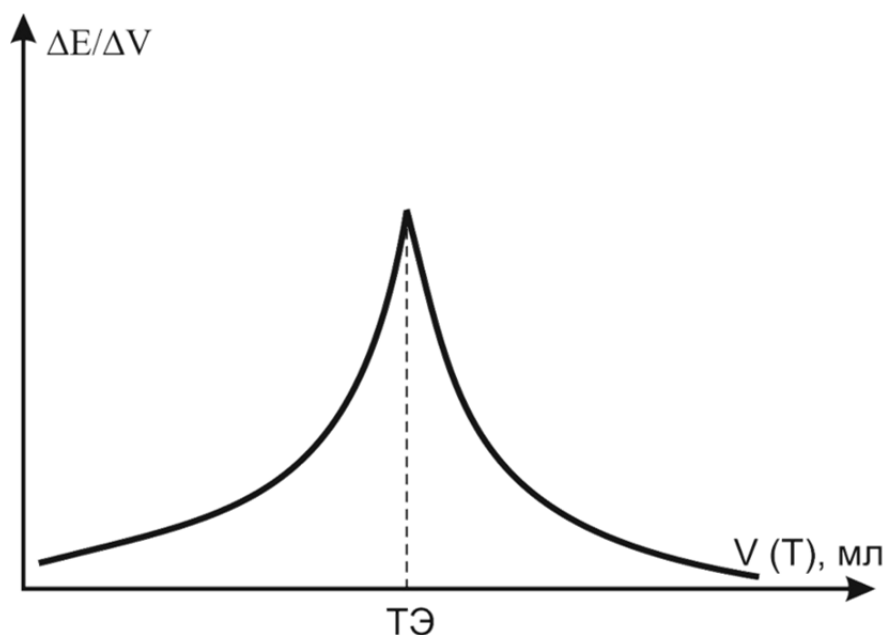


Рис. 4.2. Дифференциальная кривая потенциометрического титрования раствора новокаина раствором нитрита натрия

Далее приступают к точному титрованию. Для этого ко второй порции раствора новокаина титрант NaNO_2 добавляют по 1,0 мл до объема, на 1,0 мл меньшего, чем это соответствует объему титранта в конечной точке титрования при проведении ориентировочного титрования. Затем титрант продолжают добавлять по 0,05–0,1 мл очень медленно при непрерывном помешивании. После добавления каждой порции титранта дают установиться показаниям прибора. По достижении скачка титрование продолжают до тех пор, пока дальнейшее изменение потенциала будет незначительно.

Результаты измерений записывают в таблицу по форме:

№	$V(\text{NaNO}_2)$	$E, \text{ мВ}$	$\Delta E/\Delta V$

На основании полученных данных строят интегральную и дифференциальные кривые титрования, по которым определяют объем титранта, соответствующий точке эквивалентности.

Содержание новокаина $C_{13}H_{20}N_2O_2$ в пробе рассчитывают по формуле:

$$M(C_{13}H_{20}N_2O_2) = C(NaNO_2) \cdot V(NaNO_2) \cdot M(C_{13}H_{20}N_2O_2), \text{ мг}$$

где $C(NaNO_2)$ – концентрация раствора титранта, моль/л; $V(NaNO_2)$ – объем титранта, соответствующий точке эквивалентности, мл; $M(C_{13}H_{20}N_2O_2) 272,78$ – молярная масса новокаина, г/моль.

Контрольные вопросы

1. Что такое потенциометрическое титрование?
2. Приведите способы определения эквивалентной точки титрования. Что такое интегральная и дифференциальная кривые титрования?
3. В чем заключается смысл нитритометрического титрования?

Лабораторная работа № 5

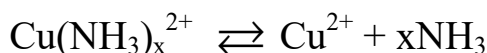
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ НЕСТОЙКОСТИ КОМПЛЕКСНОГО ИОНА

Цель работы: определить методом измерения ЭДС гальванического элемента состав и константу нестойкости медно-аммиачного комплексного иона.

Общие сведения

При растворении комплексное соединение диссоциирует на комплексный ион и ион внешней сферы. При исследовании комплексных соединений определяют состав комплексного иона и константу нестойкости при известном составе комплексного иона.

Обозначим число аддендов в медно-аммиачном комплексном ионе через x . Диссоциация комплексного иона



характеризуется константой нестойкости

$$K_{\text{н}} = \frac{a_{(\text{Cu}^{2+})} \cdot a_{(\text{NH}_3)}^x}{a_{([\text{Cu}(\text{NH}_3)_x]^{2+})}}.$$

Потенциал медного электрода определяется активностью ионов Cu^{2+} :

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{(\text{Cu}^{2+})}.$$

Значение $a_{(\text{Cu}^{2+})}$ выражаем через $K_{\text{н}}$ и подставляем в уравнение Нернста. Тогда

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln K_{\text{н}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{([\text{Cu}(\text{NH}_3)_x]^{2+})}}{a_{\text{NH}_3}^x}.$$

Приготовив растворы с одинаковой активностью комплексообразующего иона Cu^{2+} , но с различной активностью аммиака, получаем для потенциалов медного электрода (при 25 °C)

$$E_1 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + 0,0295 \lg K_{\text{H}} + 0,0295 \lg \frac{a([\text{Cu}(\text{NH}_3)_x]^{2+})}{a_{\text{NH}_3(1)}^x}$$

и

$$E_2 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + 0,0295 \lg K_{\text{H}} + 0,0295 \lg \frac{a([\text{Cu}(\text{NH}_3)_x]^{2+})}{a_{\text{NH}_3(2)}^x},$$

откуда

$$\Delta E = E_1 - E_2 = 0,0295 \lg \frac{a_{\text{NH}_3(2)}^x}{a_{\text{NH}_3(1)}^x} = 0,0295 \cdot x \cdot \lg \frac{a_{\text{NH}_3(2)}}{a_{\text{NH}_3(1)}}.$$

Таким образом,

$$x = \frac{\Delta E}{0,0295 \lg \frac{a_{\text{NH}_3(2)}}{a_{\text{NH}_3(1)}}}.$$

Измерив ЭДС концентрационной цепи как разность потенциалов E_1 и E_2 , находим значение координационного числа x . Затем составляем элемент из медного электрода в растворе, содержащем комплексный ион, и хлорсеребряного насыщенного электрода, ЭДС такого элемента при 25 °С равна

$$\Delta E = E_{\text{ХСЭ}} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - 0,0295 \lg K_{\text{H}} - 0,0295 \lg \frac{a([\text{Cu}(\text{NH}_3)_x]^{2+})}{a_{\text{NH}_3}^x}.$$

Тогда

$$\lg K_{\text{H}} = \frac{E_{\text{ХСЭ}} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \Delta E}{0,0295} - \lg \frac{a([\text{Cu}(\text{NH}_3)_x]^{2+})}{a_{\text{NH}_3}^x}.$$

Для расчета x и K_{H} необходимо знать активности растворенных веществ.

Ход работы

Составляют концентрационный элемент (рис. 5.1) из двух медных электродов. Предварительно очищенные, промытые и высушенные медные пластинки опускаются в стаканчики с растворами, соединенными солевым мостиком. Раствор в первом стаканчике содержит 5 мл 0,01 М раствора CuSO_4 и 45 мл 0,1 М раствора NH_4OH . Во втором стаканчике 5 мл 0,01 М раствора CuSO_4 и 45 мл 0,15 М раствора NH_4OH . Медные электроды подключают к соответствующим полюсам на потенциометре и измеряют разность потенциалов $\Delta E = E_1 - E_2$ с точностью до 0,5 мВ. Определяют по значению ΔE величину x .

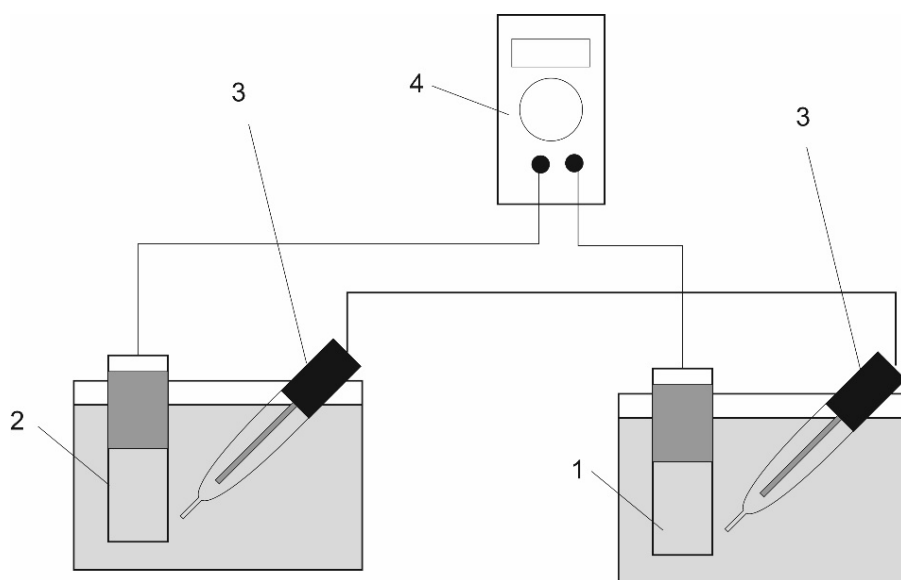


Рис. 5.1. Концентрационный гальванический элемент:
1, 2 – медные электроды, погруженные в растворы с различной концентрацией аммиака; 3 – хлорсеребряный электрод сравнения;
4 – высокоомный цифровой милливольтметр

Вторую электрохимическую цепь для определения K_n составляют с любым из двух ранее использованных медных электродов (залит в стаканчик свежий раствор и заново подготовив медную пластинку) и хлорсеребряным электродом (рис. 5.2). Измеряют ЭДС этой цепи. Все расчеты проводят с учетом температуры опыта. Для определения активности растворенных веществ рассчитывают коэффициенты активности через ионную силу растворов по уравнению Дебая – Хюккеля.

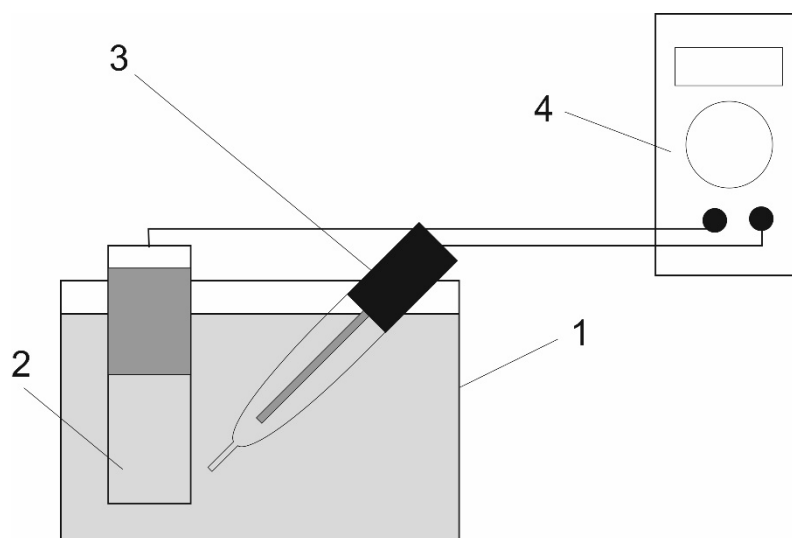


Рис. 5.2. Установка для измерения потенциала электрода относительно хлорсеребряного электрода сравнения: 1 – сосуд с раствором электролита; 2 – медный электрод; 3 – хлорсеребряный электрод сравнения; 4 – высокоомный цифровой милливольтметр

Контрольные вопросы

1. Какие соединения называются комплексными?
2. Какие существуют количественные характеристики, определяющие прочность комплексных соединений? Каков их физический смысл?
3. Какие факторы и как влияют на величину электродного потенциала? Какова математическая зависимость между потенциалом электрода и концентрацией потенциалопределяющих ионов?

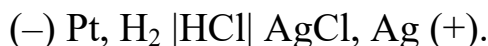
Лабораторная работа № 6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ РАСТВОРОВ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Цель работы: определить средний ионный коэффициент активности раствора соляной кислоты по зависимости ЭДС цепи от концентрации раствора.

Общие сведения

Рассмотрим электрохимическую цепь без переноса ионов (отсутствует диффузионный потенциал). Цепь составлена из электрода первого рода, обратимого по отношению к катиону, и электрода второго рода, обратимого по отношению к аниону исследуемого электролита. Так, при определении $\gamma_{\pm}$ соляной кислоты составляется цепь:



В такой цепи протекает суммарная реакция:



ЭДС цепи рассчитывается по формуле:

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}.$$

Учитывая, что средняя ионная активность бинарного 1,1-зарядного электролита

$$a_{\pm} = \sqrt{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}$$

и

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot C,$$

получаем

$$E = E^0 - \frac{2RT}{F} \ln(\gamma_{\pm} \cdot C) = E^0 - \frac{2RT}{F} \ln C - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}.$$

Это уравнение перепишем в виде

$$E + \frac{2RT}{F} \ln C = E^0 - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}.$$

По результатам измерений E для растворов различной концентрации кислоты строят график в координатах $\left(E + \frac{2RT}{F} \ln C \right) = f(\sqrt{C})$ (рис. 6.1).

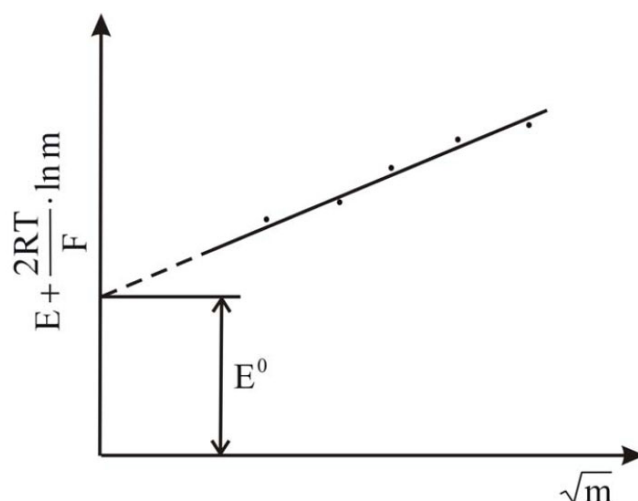


Рис. 6.1. Определение E^0 и средних ионных коэффициентов $\gamma_{\pm}$ электролита

При малых концентрациях растворов (до $C \leq 0,01$ моль/л) в соответствии с первым приближением теории Дебая – Хюккеля $\ln \gamma_{\pm}$ пропорционален I , или для 1,1-электролитов соответственно C . При $C \rightarrow 0$ коэффициент активности $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$, следовательно, при экстраполяции прямой на ось ординат получаем отрезок, равный E^0 . Определив численное значение E^0 , находим коэффициенты активности $\gamma_{\pm}$ для растворов любой концентрации:

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{E^0 - \left(E + \frac{2RT}{F} \ln C \right)}{\frac{2RT}{F}}.$$

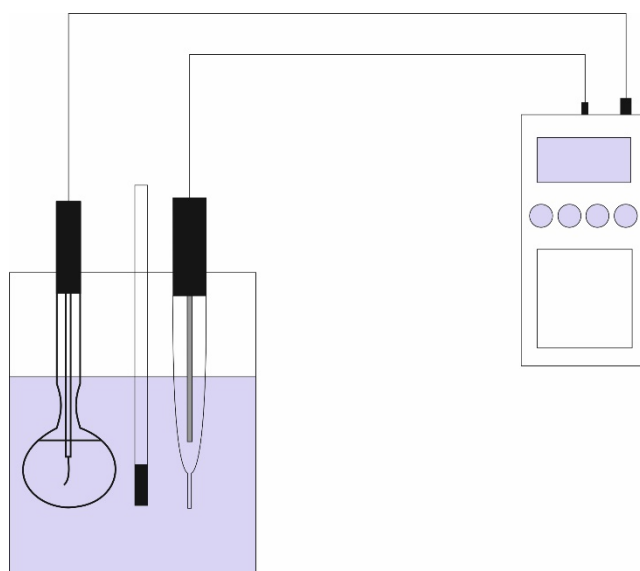
При определении коэффициентов активности растворов электролитов другой химической природы состав электрохимических цепей должен варьироваться.

Активности и коэффициенты активности определяют посредством измерений ЭДС электрохимической цепи без переноса.

В данной лабораторной работе используется стеклянный электрод, обратимый по отношению к ионам H^+ .

Ход работы

Готовят пять растворов соляной кислоты с концентрациями 0,1–0,001 моль/л. Составляют цепь из стеклянного электрода и электрода сравнения (хлорсеребряный). Измеряют ЭДС цепи с помощью потенциометра с точностью до 0,0005 В для всех приготовленных растворов HCl, заносят полученные данные в таблицу.



№	T, K	$C (HCl)$	ЭДС, (ΔE), В	$E, В$	$\gamma_{\pm}(HCl)$
1					
2					
3					
4					
5					

По экспериментальным данным строят график в координатах $\left(E + \frac{2RT}{F} \ln C_{HCl} \right) = f(\sqrt{C_{HCl}})$. Получив линейную зависимость, продолжают ее до пересечения с осью ординат при $C_{HCl} = 0$, находят значение E^0 . Подставив значение E^0 в уравнение $\ln \gamma_{\pm} = \frac{E^0 - \left(E + \frac{2RT}{F} \ln C \right)}{\frac{2RT}{F}}$,

определяют $\gamma_{\pm}(HCl)$ для растворов разной концентрации.

Исследуемый элемент должен быть термостатирован, расчет производят с учетом температуры опыта.

Контрольные вопросы

1. Сформулируйте основные положения теории сильных электролитов Дебая – Хюккеля.
2. Объясните смысл коэффициента активности.
3. От каких факторов зависит коэффициент активности и активность ионов в растворе сильных электролитов?

Лабораторная работа № 7

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩЕЙ СИЛЫ

ЭЛЕМЕНТА ДАНИЭЛЯ – ЯКОБИ

Цель работы: экспериментально определить и сравнить с расчетным значением ЭДС элемента Даниэля – Якоби.

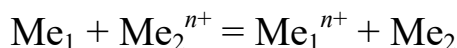
Общие сведения

Химический источник тока (гальванический элемент) – это прибор, предназначенный для превращения энергии химической реакции в электрическую энергию и состоящий из ионных и электронных проводников, на границе соприкосновения которых возникает разность электрических потенциалов, или электродвижущая сила (ЭДС). ЭДС (ΔE) определяется как разность между потенциалом анода и катода или разность между большим и меньшим значением электродных потенциалов (E). ЭДС – всегда величина положительная. Превращение энергии химической реакции в электрическую возможно только в том случае, если энергия Гиббса данной реакции меньше нуля, т.е. реакция идет с выделением энергии (самопроизвольно). При этом зависимость между ЭДС и энергией Гиббса имеет следующий вид:

$$\Delta E \cdot n \cdot F = -\Delta G.$$

Химические источники тока подразделяются на гальванические батарейки, аккумуляторы и топливные элементы.

Для реакции



с учетом, что концентрации (активности) металлов постоянны, Нернстом получено уравнение для расчета ЭДС химического источника тока:

$$\Delta E = E_{\text{Me}_2^{n+}/\text{Me}_2}^0 - E_{\text{Me}_1^{n+}/\text{Me}_1}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Me}_2^{n+}]}{[\text{Me}_1^{n+}]}$$

Из данного уравнения видно, что ЭДС гальванического элемента состоит из алгебраической суммы двух потенциалов, образующихся на границе раздела двух фаз металл – раствор его соли. Электрод, на котором происходит реакция окисления и при этом образуются электроны, называется анодом (–). Электрод, на котором происходит реакция восстановления, называется катодом (+).

Оборудование: милливольтметр (рН-метр), медные и цинковые пластинки, химические стаканы, хлорсеребряный электрод сравнения.

Реагенты: растворы сульфата меди и цинка с концентрациями 0,05; 0,1; 0,25 и 0,5 моль/л.

Ход работы

Опыт 1. Гальванический элемент. Медную и цинковую пластинки опустите в стаканчики с раствором сульфата меди и цинка соответственно. Соедините оба стаканчика изогнутой трубкой, заполненной раствором хлорида калия с примесью клея.

Подсоедините медную и цинковую пластинки с помощью проводов с вольтметром. Измерьте ЭДС гальванического элемента.

Задание 1. Напишите уравнения реакций, протекающих на катоде, аноде, и суммарную реакцию данного гальванического элемента.

Задание 2. Произведите расчет электродных потенциалов Cu и Zn электродов, опущенных в растворы их солей при температуре 25 °С и концентрации солей, равной 0,01, 0,05, 0,1, 0,5 и 1,0 моль/л. Определите ЭДС данного гальванического элемента и сравните с измеренным значением.

Контрольные вопросы

1. Опишите принцип работы гальванического элемента.
2. Вычислите ЭДС цепи $\text{Ag}|\text{AgNO}_3(0,1\text{M})||\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(0,5\text{M})|\text{Cd}$ при 25 °С.

Лабораторная работа № 8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАТОДНОГО ВЫХОДА ПО ТОКУ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Цель работы: ознакомление с методом определения катодного выхода по току при электрохимическом осаждении никеля и его зависимости от плотности тока.

Общие сведения

I. Понятие электролиза

Электролизом называются процессы окисления и восстановления веществ, происходящие на поверхности электродов под действием электрического тока, подаваемого от внешнего источника тока. При электролизе происходит превращение электрической энергии в химическую, т.е. под действием электрического тока происходит превращение одних веществ в другие.

Пример 1. Рассмотрим электролиз раствора сульфата меди с растворимым медным анодом. В водном растворе CuSO_4 подвергается диссоциации:

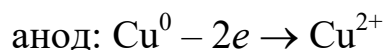
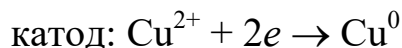


Под действием электрического тока катионы меди и H^+ движутся к отрицательному, а анионы SO_4^{2-} и OH^- – к положительному электроду.

Электрод, на котором идет процесс присоединения электронов ионами (процесс восстановления), называется катодом, и он имеет заряд (–). Электрод, на котором идет процесс отдачи электронов веществом (процесс окисления), называется анодом, и он имеет заряд (+).

При электролизе катод заряжен отрицательно, а анод – положительно, т.е. распределение знаков заряда электродов противоположно тому, которое имеется при работе гальванического элемента. Причина этого в том, что процессы, протекающие при электролизе, обратные процессам, идущим при работе гальванического элемента.

На электродах протекают следующие реакции:

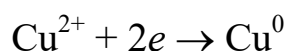


т.е. при электролизе на катоде будет выделяться медь, а на аноде будет происходить растворение меди.

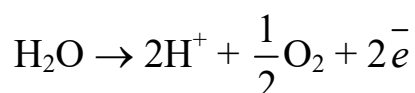
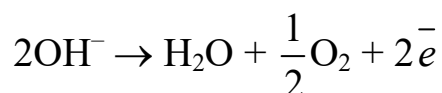
Рассмотрим процесс электролиза сульфата меди с применением нерастворимого (графитового) анода.



Катодный процесс не зависит от анодного, поэтому на катоде будет идти процесс восстановления меди:



На аноде протекают реакции окисления, т.е. отдача электронов восстановителем аноду. В нашем случае на аноде может протекать несколько процессов. В случае применения нерастворимых анодов (графитовых, платиновых и др.) на аноде могут протекать реакции окисления различных веществ, в частности гидроксид-ионов:



Находящийся в электролите ион SO_4^{2-} на аноде не окисляется. Если в растворе находятся галоидные ионы (Cl^- , Br^- , I^-), то они будут окисляться совместно с кислородом.

В случае применения растворимых анодов уменьшение концентрации катионов металла при их восстановлении на катоде восполняется за счет растворения анодов. Это очень важно в производственных условиях – состав электролита автоматически поддерживается в заданных технологических режимах.

Пример 2. При прохождении тока через раствор CuCl_2 катионы меди под действием электрического поля движутся к отрицательному электроду, а анионы Cl^- – к положительному.

Мы видим, что, как и в случае работы гальванического элемента, электрод, на котором происходит восстановление, называется катодом, а электрод, на котором происходит окисление, называется анодом.

При электролизе катод заряжен отрицательно, а анод – положительно, т.е. распределение знаков заряда электродов противоположно тому, которое имеется в работе гальванического элемента. Причина этого в том, что процессы, протекающие при электролизе, обратны процессам, идущим при работе гальванического элемента.

II. Законы электролиза

Таким образом, прохождение постоянного электрического тока в электролитах всегда сопровождается выделением на электродах химических составных частей электролита (продуктов электролиза). Выше мы рассмотрели процесс электролиза с качественной стороны, т.е. обсудили вопрос о том, какие вещества могут выделяться на электродах при различных условиях.

С количественной стороны процесс электролиза был впервые изучен в 30-х гг. XIX в. Фарадеем, который установил на опыте два основных закона электролиза.

Первый закон Фарадея. Количество вещества, восстановленного на катоде или окисленного на аноде, прямо пропорционально количеству пропущенного электричества:

$$m = KQ = KIt, \quad (8.1)$$

где m – масса вещества; Q – количество пропущенного электричества; I – сила тока; t – время электролиза; K – электрохимический эквивалент, различный для разных веществ. Он равен массе данного вещества, выделяемой при электролизе зарядом $q = 1$ Кулон. Обычно K выражается в граммах (килограммах) на кулон.

Значения электрохимических эквивалентов для некоторых веществ приведены в табл. 8.1.

Таблица 8.1

Значения электрохимических эквивалентов

Вещество	Молярная масса M , г/моль	Валентность Z	Электрохимический эквивалент K , $\cdot 10^{10}$ г/Кл
Серебро	107,9	1	11,18
Медь	63,57	2	3,294
Водород	1,008	1	0,1045
Кислород	16,000	2	0,8293
Хлор	35,46	1	3,674

Второй закон Фарадея касается величины электрохимического эквивалента. Фарадей обратил внимание на то, что электрохимические эквиваленты различных веществ всегда пропорциональны молярной массе вещества M и обратно пропорциональны валентности вещества Z . Отношение M/Z называется эквивалентной массой.

Второй закон Фарадея: электрохимический эквивалент прямо пропорционален химическому эквиваленту ($\mathcal{E}$) данного вещества:

$$k = \frac{cM}{Z} = c\mathcal{E}. \quad (8.2)$$

В этой формуле коэффициент пропорциональности C имеет одно и то же значение для всех веществ. Обозначим $1 / C = F$, тогда

$$k = \frac{\mathcal{E}}{F}. \quad (8.3)$$

Величина F получила название постоянной Фарадея. Опыт показывает, что

$$F = 96,4845 \cdot 10^3 \text{ Кл/моль} \approx 96\,500 \text{ Кл/моль}.$$

Второй закон Фарадея чаще формулируют по-другому (справочник по физике Яворского): электрохимические эквиваленты различных веществ относятся как их химические эквиваленты (т.е. $m_{\mathcal{E}}$). Действительно, из уравнения (8.3) следует, что

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\mathcal{E}_1}{F} : \frac{\mathcal{E}_2}{F} = \frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2}. \quad (8.4)$$

Однако трудность в том, что из этой формулировки закон Фарадея не вывести.

Объединенный закон Фарадея. Оба закона Фарадея можно выразить одной формулой. Подставляя выражение (8.3) в выражение (8.1), находим:

$$m = \frac{\mathcal{E} \cdot Q}{F} = \frac{\mathcal{E} \cdot I \cdot t}{96\,500}. \quad (8.5)$$

Следствие 1. Следовательно, если через любой электролит проходит заряд, равный постоянной Фарадея, то масса вещества, выделившегося на каждом из электродов, численно равна его эквивалентной массе.

Если в результате электролиза образуются газы, закон Фарадея имеет вид

$$V = \frac{V_{\mathcal{E}} \cdot I \cdot t}{96\,500}, \quad (8.6)$$

где $V_{\mathcal{E}}$ – эквивалентный объем выделившегося газа.

Пример. Сколько выделится меди и водорода при электролизе сульфата меди, если сила тока 2 А, а время электролиза 2 ч?

$$1. \quad m(\text{Cu}) = \frac{m_{\mathcal{E}}(\text{Cu})It}{96\,500}; \quad m_{\mathcal{E}} = \frac{M(\text{Cu})}{B(\text{Cu})} = 64 / 2 = 32 \text{ г/моль};$$

$$t = 2 \cdot 60 \cdot 60 = 7200 \text{ с};$$

$$m(\text{Cu}) = \frac{32 \cdot 2 \cdot 7200}{96\,500} = 4,8 \text{ г}.$$

2. При выделении газа обычно определяют его объем:

$$V(\text{H}_2) = \frac{V_{\text{Э}}(\text{H}_2)It}{96\,500} = \frac{5600 \cdot 2 \cdot 7200}{96\,500} = 836 \text{ мл};$$

$$V_{\text{Э}}(\text{H}_2) = 5,6 \text{ л} = 5600 \text{ мл}.$$

Следствие 2. Из объединенного закона Фарадея следует, что равные количества электричества выделяют при электролизе эквивалентные (т.е. одинаковое число их эквивалентов) количества различных веществ:

$$\frac{m_1}{\text{Э}_1} = \frac{m_2}{\text{Э}_2}. \quad (8.7)$$

Но отношение $m / \text{Э}$ представляет собой число эквивалентов вещества, следовательно, $n_1 = n_2$. Выражение (8.7) иногда записывают и по-другому:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\text{Э}_1}{\text{Э}_2}. \quad (8.8)$$

Соотношение (8.7) и (8.8) также иногда рассматривается в качестве математического выражения второго закона Фарадея.

Пример. Какой объем кислорода выделится на аноде при электролизе раствора сульфата натрия, если на катоде выделилось 44,8 мл водорода?

Соотношение (8.7) для газов имеет вид

$$\frac{V(\text{H}_2)}{V_{\text{Э}}(\text{H}_2)} = \frac{V(\text{O}_2)}{V_{\text{Э}}(\text{O}_2)};$$

$$V_{\text{Э}}(\text{H}_2) = 11,2 \text{ л/моль},$$

$$V_{\text{Э}}(\text{O}_2) = 5,6 \text{ л/моль}.$$

Обозначив $V_{\text{Э}}$ за x , имеем

$$x = \frac{44,8 \cdot 5,6}{11,2} = 22,4 \text{ л}.$$

Объединение законов Фарадея с точки зрения представлений об ионной проводимости электролитов. Представление об ионной проводимости электролитов позволяет не только качественно понять явление электролиза, но и объяснить законы Фарадея. Действительно, пусть число ионов, выделившихся на каком-либо электроде в процессе электролиза, равно ν , а заряд каждого из ионов есть q_1 . Тогда полный

заряд Q , прошедший через электролит, есть $Q = q_1 \cdot \nu$. Если масса одного иона равна m_1 , то масса, выделившаяся на электроде, есть $m = m_1 \cdot \nu$. Исключая из этих уравнений ν , находим

$$m = \frac{m_1}{q_1} Q, \quad (8.9)$$

т.е. первый закон Фарадея.

Из (8.9) следует, что электрохимический эквивалент $K = m_1 / q_1$ или (если умножить числитель и знаменатель на число частиц в 1 моле вещества, т.е. на постоянную Авогадро $N_A = 6,024 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹) $K = M / q_1 N$. С другой стороны, согласно объединенному закону Фарадея $K = M / (ZF)$. Сравнивая оба выражения для K , получаем

$$q_1 = \frac{ZF}{N}. \quad (8.10)$$

Следовательно, заряд электрохимического иона в растворе пропорционален валентности Z вещества, т.е. ионы двухвалентных веществ имеют вдвое больший заряд, нежели одновалентные ионы; ионы трехвалентных веществ – втрое больший и т.д.

Полученный результат показывает, что заряды ионов кратны между собой. Наименьший заряд (e) имеют ионы одновалентных веществ, заряд двухвалентного иона равен $2e$, Z -валентных – равен Ze , но дробные части e не наблюдаются. Отсюда Гельмгольц и Стоней, независимо друг от друга, в 1881 г. впервые сделали заключение, что электрохимические заряды имеют атомарную природу, т.е. разделены на определенные атомарные количества. Значение элементарного заряда получается из (8.10) при $Z = 1$:

$$e = \frac{F}{N} = \frac{96\,500}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Кл.}$$

Это значение прекрасно согласуется со значением заряда электрона, полученным позднее другими методами.

III. Последовательность электродных процессов

На процесс электролиза и характер конечных продуктов большое влияние оказывают различные факторы. Электролиз зависит:

- 1) от природы растворителя;
- 2) материала электродов;
- 3) плотности тока на электродах и др.

При рассмотрении электролиза водных растворов нельзя упускать из виду, что кроме ионов электролита во всяком водном растворе име-

ются еще ионы, которые являются продуктами диссоциации воды: OH^- и H^+ . В электрическом поле ионы водорода перемещаются к катоду, а ионы OH^- – к аноду. Таким образом, у катода могут разряжаться как катионы электролита, так и катионы водорода. Аналогично, у анода может происходить разряд как анионов электролита, так и гидроксид-ионов. Кроме того, молекулы воды также могут подвергаться электрохимическому окислению или восстановлению.

На катоде протекает реакция восстановления. Чем больше восстановительная способность катиона, тем больше его электродный потенциал. Поэтому на катоде в первую очередь протекает реакция восстановления ионов, которые имеют наибольшую величину стандартного электродного потенциала.

Для катодного восстановления при электролизе водного раствора электролита все металлы можно разделить на три группы:

1 группа. Катионы металлов, имеющих больший стандартный электродный потенциал, чем у водорода. Эти ионы металлов находятся в ряду напряжений правее водорода. На катоде указанные ионы разряжаются в первую очередь и разряд ионов H^+ не проходит.

2 группа. Ионы металлов, потенциал которых отрицательнее потенциала водорода. Эти ионы металлов находятся в ряду напряжений между водородом и марганцем включительно. Стандартный потенциал иона H^+ больше стандартных потенциалов указанных ионов, и из водных растворов ионы водорода должны были бы восстанавливаться в первую очередь. Однако вследствие незначительной концентрации ионов водорода в воде потенциал выделения водорода становится более электроотрицательным, чем у марганца, цинка, железа и последующих металлов. Поэтому на катоде одновременно восстанавливаются и катион металла, и водород.

3 группа. Ионы металлов, потенциал которых существенно более отрицателен, чем потенциал водородного электрода. К ним относятся металлы, стоящие в ряду напряжений левее марганца. В водных растворах разряд этих ионов на катоде не происходит, так как на катоде восстанавливаются ионы водорода.

Металлы этой группы могут быть получены лишь электролизом их расплавленных солей, в которых ионы водорода отсутствуют.

Вследствие очень малой концентрации H^+ ($[\text{H}^+] = 10^{-7}$) процесс восстановления водорода происходит в основном за счет недиссоциированных молекул воды.

Если же водный раствор содержит катионы различных металлов, то при электролизе выделение их на катоде протекает в порядке умень-

шения величины электродного потенциала соответствующего металла. Так, из смеси катионов Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} сначала будут восстанавливаться катионы серебра, затем катионы меди и последними – катионы железа (табл. 8.2).

Таблица 8.2

Последовательность катодных процессов, протекающих при электролизе

Li^+	Na^+	Al^{3+}	Mn^{2+}	Ni^{2+}	H^+	Cu^{2+}	Au^{3+}
-3,04	-2,71	-1,66	-1,18	-0,25	0,00	+0,34	+1,50
$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$			$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Ni}$ $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$ $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$			$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}$	

На аноде протекают процессы окисления. При электролизе веществ используют **инертные (нерастворимые аноды)** из графита, платины, иридия, которые не изменяются в процессе электролиза, и **растворимые аноды** из цинка, никеля, серебра, меди и других металлов, которые растворяются, т.е. окисляются в процессе электролиза легче, чем анионы.

На **нерастворимом аноде** в процессе электролиза происходит окисление анионов или молекул воды. При этом анионы бескислородных кислот (S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^-) при их достаточной концентрации легко окисляются. Если же раствор содержит анионы кислородных кислот (SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}), а также фторид-ион F^- , то на аноде окисляются не эти ионы, а молекулы воды с выделением кислорода (табл. 8.3).

Таблица 8.3

Последовательность анодных процессов, протекающих при электролизе

Бескислородные анионы				Кислородосодержащие анионы				
Cu^{2-}	I^-	Br^-	Cl^-	H_2O	SO_4^{2-}	NO_3^-	PO_4^{3-}	F^-
0,34	0,536	1,065	1,358	1,229	2,01			2,86
$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\bar{e}$				$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+ + 4\bar{e}$				

В случае растворимого анода число конкурирующих окислительных процессов возрастает до трех (см. табл. 8.3): электрохимическое окисление воды с выделением кислорода, разряд аниона и электрохимическое окисление металла анода (так называемое анодное растворение металла). Из этих возможных процессов будет идти тот, который энергетически наиболее выгоден. Если металл анода расположен в ряду стандартных потенциалов раньше обеих других электрохимических

систем, то будет наблюдаться анодное растворение металла. В противном случае будет идти выделение кислорода или разряд аниона.

Электролиз с растворимым анодом применяется для очистки металлов. Рассмотрим процесс электрохимического рафинирования (очистки) меди, применяемый в промышленности. При рафинировании анодом служит очищаемый металл (черновая медь), катодом – тонкий лист чистой меди. Предположим, черновая медь включает в себя примеси цинка, железа, серебра и золота. На катоде в первую очередь будут окисляться (растворяться) металлы с более электроотрицательным потенциалом: цинк, железо, медь. Металлы с более положительным потенциалом (серебро и золото) будут выпадать из анода в виде шлама.

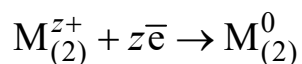
На катоде в первую очередь выделяется медь, имеющая наиболее положительный потенциал. Цинк и железо, стоящие левее меди в ряду напряжений, будут оставаться в растворе.

IV. Совместное протекание реакций на катоде

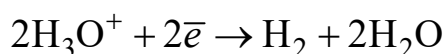
Не всегда весь ток, проходящий через электрод, расходуется на интересующий нас (полезный) процесс выделения металла. Поэтому возникает вопрос о соотношении плотностей тока двух или нескольких параллельных процессов (происходящих одновременно на поверхности катода при некотором заданном потенциале).

Параллельно основному катодному процессу выделения металла могут происходить:

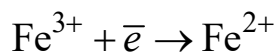
- 1) электрохимическое восстановление другого металла:



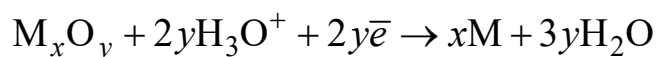
- 2) выделение водорода:



- 3) неполное восстановление металла:



- 4) восстановление поверхностных оксидных пленок:



а также другие процессы. Некоторые из них являются чисто химическими, т.е. происходят без участия электрического тока.

Если вторым процессом является выделение водорода или иной побочный электрохимический процесс, то говорят о величине катодного выхода металла по току ($ВТ_k$), имея в виду долю электрического заряда, расходуемого на основной (полезный, целевой) процесс:

$$BT_{\kappa}(\%) = \frac{Q_{\text{осн}}}{\sum Q} \cdot 100\%. \quad (8.11)$$

Для экспериментального определения катодного выхода по току катод взвешивают до начала и после окончания электролиза, а в процессе электролиза определяют количество прошедшего электричества (с помощью либо электронного интегратора, электрохимического кулонометра, либо амперметра и секундомера). Выход по току равен отношению реального прироста массы электрода Δm к массе осадка, вычисленной по закону Фарадея:

$$BT_{\kappa} = \frac{\Delta m n F}{Q A}. \quad (8.12)$$

Если для каких-то условий электролиза величина BT_{κ} заранее определена, то для вычисления массы осадка или толщины покрытия величину BT_{κ} можно ввести в уравнение закона Фарадея:

$$h = \frac{BT_{\kappa} i A t}{d n F}, \quad (8.13)$$

где h – толщина покрытия, мкм; i – сила тока, А; t – время электролиза, с; d – плотность металла, г/см³.

Оборудование: источник постоянного тока, амперметр, гальваническая ванночка на 0,25–0,5 л, кулонометр и реостат, аналитические весы.

Реагенты: электролит никелирования, катоды из медной фольги, никелевые аноды.

Ход работы

1. Собрать установку согласно схеме (рис. 8.1).
2. Залить раствор электролита в электролитическую ячейку.
3. Взвесить на аналитических весах катод (с точностью до 0,0001 г).
4. Погрузить катод и аноды в электролит.
5. Включить источник тока в сеть.
6. Включить тумблер «сеть» на источнике тока. Установить на источнике тока силу тока, соответствующую плотности тока, равной 1 А/дм². Одновременно с включением тока включить секундомер.
7. Электролиз проводить в течение 20–30 мин.
8. После окончания электроосаждения выключить источник тока и остановить секундомер.

9. Вынуть катод из раствора, промыть дистиллированной водой, промокнуть фильтровальной бумагой и высушить. Взвесить катод на аналитических весах с точностью 0,0001 г.

10. Рассчитать массу осажденного металла.

11. Повторить операции 3–11 для плотностей тока 0,5 и 1,5 А/дм².

12. Произвести расчет катодного ВТ по формулам для каждого опыта:

$$\text{ВТ}_\kappa = \frac{\Delta mnF}{QA} \cdot 100\% \text{ и } \text{ВТ}_\kappa = \frac{\Delta mnF}{I\tau A} \cdot 100\%.$$

13. Сравнить полученные результаты.

14. Внести результаты эксперимента в табл. 8.4.

15. Построить график зависимости катодного выхода по току никеля от катодной плотности тока, объяснить характер полученной зависимости.

16. Выключить все приборы из сети, убрать рабочее место.

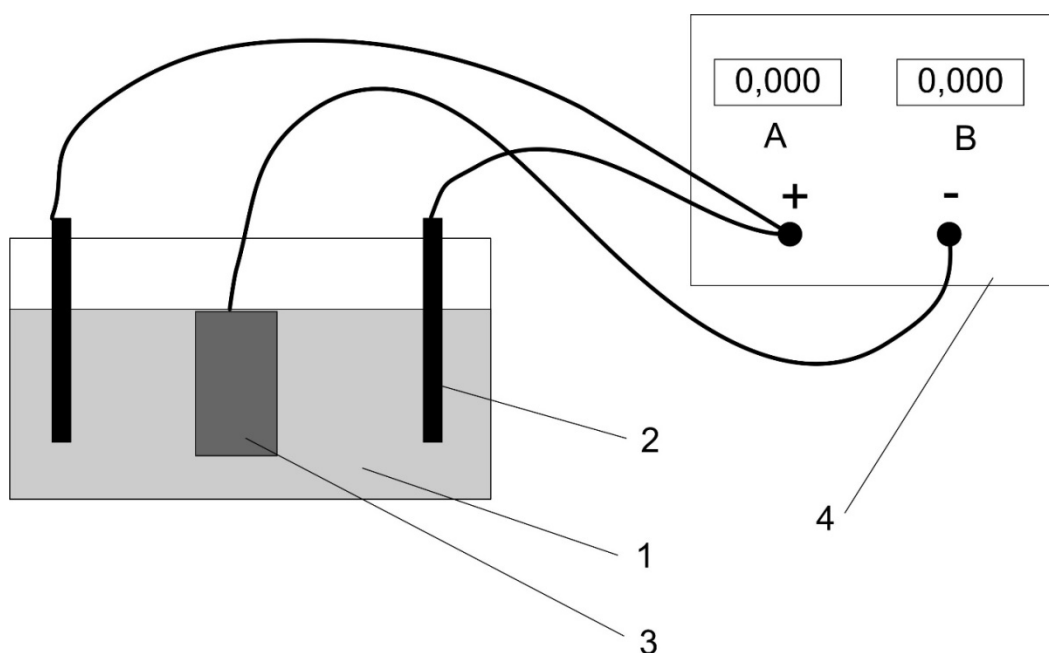


Рис. 8.1. Схема установки для проведения электролиза:

1 – гальваническая ванна с раствором электролита; 2 – анод; 3 – катод;
4 – стабилизированный источник постоянного тока

Таблица 8.4

$i_k, \text{А/дм}^2$	0,5	1,0	1,5
ВТ, %			

Выводы:

Контрольные вопросы

1. Сформулируйте первый и второй законы Фарадея.
2. Каков физический смысл постоянной Фарадея?
3. Какие процессы могут протекать на поверхности катода при электроосаждении металлов из водных растворов их солей?
4. Какой физический смысл имеет величина катодного выхода металла по току?

Лабораторная работа № 9

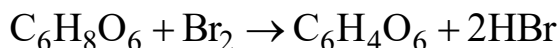
КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ЛЕКАРСТВЕННОМ ПРЕПАРАТЕ

Цель работы: познакомиться с методикой проведения кулонометрического метода анализа.

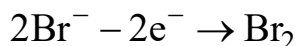
Общие сведения

Содержание аскорбиновой кислоты в лекарственном препарате можно определить методом кулонометрического титрования.

При кулонометрическом титровании аскорбиновой кислоты:



титрантом служит электрогенерированный Br_2 , получаемый окислением Br^- на платиновом аноде:



Силу тока во время реакции поддерживают постоянной. Конечную точку титрования определяют визуально по обесцвечиванию раствора (индикатор метиловый оранжевый).

Реагенты и аппаратура:

1. Установка для кулонометрического титрования: стабилизатор тока, ячейка. Pt-электроды, магнитная мешалка.
2. Секундомер.
3. Таблетка препарата аскорбиновой кислоты.
4. Раствор KCl (5 %).
5. Раствор KBr (0.1 моль/л).
6. Раствор HCl (1:1).
7. Раствор индикатора метилового оранжевого/
8. Мерная колба на 200,00 мл.
9. Пипетка 10,00 мл.
10. Бюретка 25,00 мл.

Ход работы

Кулонометрическое титрование проводят в ячейке с разделенными анодным (рабочим) и катодным пространствами (рис. 9.1). В *катодное*

пространство помещают (в качестве фона) подкисленный раствор 5 % KCl.

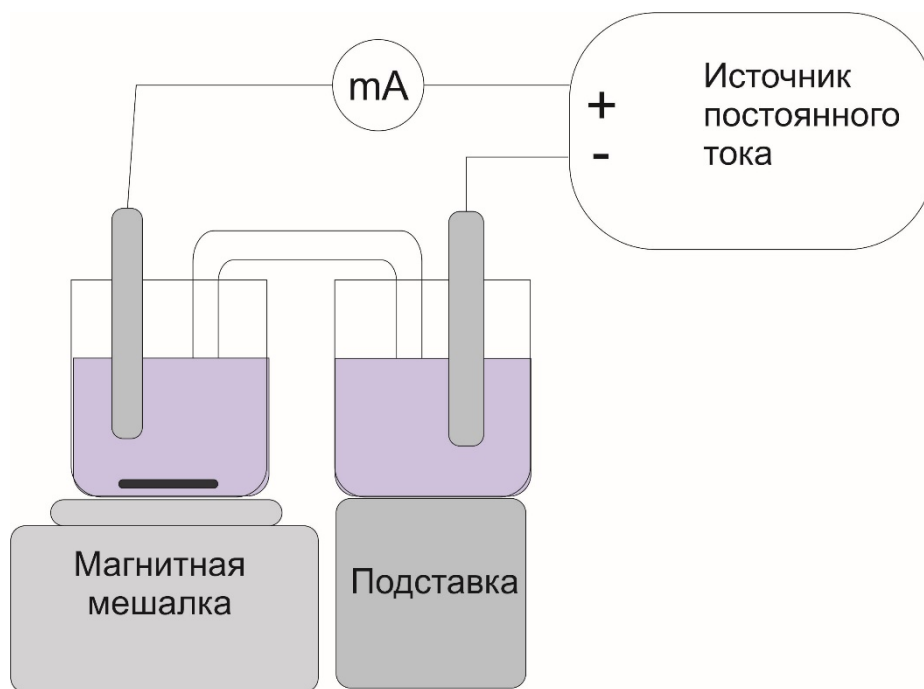


Рис. 9.1. Установка для кулонометрического анализа

В *анодное* пространство помещают исследуемый (рабочий) раствор аскорбиновой кислоты, который готовят из таблетки. Для этого таблетку препарата растворяют в воде в мерной колбе на 200,00 мл и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. В кулонометрическую ячейку переносят 10,00 мл этого раствора, прибавляют к нему 10 мл 0,1 моль/л раствора бромида калия и 2–3 капли необратимого индикатора метилового оранжевого. Затем доводят дистиллированной водой до уровня, необходимого для создания электрического контакта с пространством вспомогательного электрода (катада).

После заполнения ячейки раствором производят соединение электродов с источником постоянного тока, при этом положительно заряженный электрод (анод) присоединяется к клемме (+), а катод – к клемме (–) на установке (см. рис. 9.1). Величину тока устанавливают по миллиамперметру, равную 70 мА. Включают магнитную мешалку, затем включают одновременно тумблер и секундомер. В процессе работы следят за величиной тока и производят подстройку ее до выбранной величины ручками регулировки тока.

В начале титрования раствор окрашен в розовый цвет (индикатор метиловый оранжевый), по окончании реакции (когда кислота полностью прореагировала с бромом) все анодное пространство резко обес-

цвечивается в результате взаимодействия избыточного брома с индикатором и разрушения последнего. Выключают секундомер и фиксируют время данного перехода. Выключают источник тока.

Зная силу тока (I) и время электролиза (t), определяют концентрацию рабочего раствора кислоты по формуле:

$$C(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = \frac{1000I\tau}{FV},$$

где C – концентрация исследуемого рабочего раствора аскорбиновой кислоты, моль/л; I – сила тока, А; t – время, с; F – число Фарадея (96 500), Кл/моль; V – объем аликвоты исследуемого раствора, помещенного в ячейку для титрования, мл.

Для определения концентрации аскорбиновой кислоты в исходном растворе учитывают разбавление при приготовлении рабочего раствора. Анализ проводят 3–4 раза.

Массу аскорбиновой кислоты, содержащуюся в таблетке препарата, рассчитывают по формуле:

$$m(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = C(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) \cdot V_k \cdot M_{\text{э}}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6), \text{ мг},$$

где $C(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)$ – концентрация исходного раствора аскорбиновой кислоты, моль/л; V_k – объем колбы с растворенным препаратом, мл; $M_{\text{э}}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 88,06$ – молярная масса эквивалента аскорбиновой кислоты, г/моль.

Контрольные вопросы

1. Сформулируйте законы Фарадея.
2. Какие существуют методы определения количества электричества?
3. На чем основано определение точки эквивалентности при кулонометрическом исследовании?
4. Какое вещество используется в качестве титранта при кулонометрическом титровании аскорбиновой кислоты?
5. Запишите процессы, протекающие на катоде и аноде в данном методе.

Список литературы

1. Ротинян А. Л., Тихонов К. И., Шошина И. А., Тимонов А. М. Теоретическая электрохимия : учебник для образовательных учреждений высшего профессионального образования. 2-е изд., перераб. и доп. М. : Студент, 2013. 496 с.
2. Гамбург Ю. Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М. : Янус-К, 1997. 384 с.
3. Лось И. С., Перелыгин Ю. П., Розен А. Е., Киреев С. Ю. Многослойные коррозионно-стойкие материалы : монография. 2-е изд., доп. Пенза : Изд-во ПГУ, 2015. 128 с.
4. Перелыгин Ю. П., Лось И. С., Киреев С. Ю. Коррозия и защита металлов от коррозии : учеб. пособие для студентов технических специальностей. 2-е изд., доп. Пенза : Изд-во ПГУ, 2015. 88 с.
5. Кайдриков Р. А., Виноградова С. С., Журавлев Б. Л. Электрохимические методы оценки коррозионной стойкости многослойных гальванических покрытий : монография. Казань : КГТУ, 2010. 140 с.
6. Балмасов А. В., Лукомский Ю. Я. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии / Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново, 2008. 84 с.
7. Бережная А. Электрохимические технологии и материалы : учеб. пособие. Ростов н/Д. ; Таганрог : Изд-во Южного федер. ун-та, 2017. 115 с.

Учебное издание

Киреев Сергей Юрьевич,
Киреева Светлана Николаевна

ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Редактор *В. В. Устинская*
Технический редактор *Р. Б. Бердникова*
Компьютерная верстка *Р. Б. Бердниковой*

Подписано в печать 29.04.2022. Формат 60×84¹/₁₆.
Усл. печ. л. 3,26. Заказ № 256. Тираж 30.

Издательство ПГУ.
440026, Пенза, Красная, 40.
Тел.: (8412) 66-60-49, 66-67-77; e-mail: iic@pnzgu.ru

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

С. Ю. Киреев, С. Н. Киреева

ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Учебно-методическое пособие

ПЕНЗА 2022

