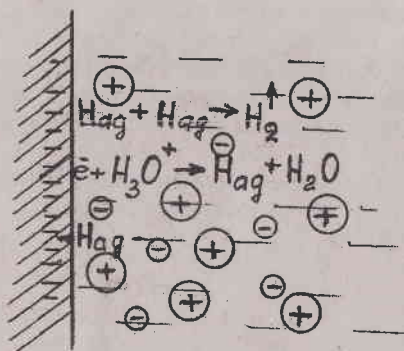




ПРАКТИКУМ ПО КИНЕТИКЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ



1

обходимо промывать все части ячейки, включая краны и шлифы). Серную кислоту тщательно смывают водопроводной водой, а затем бидистиллятом. Посуду, обработанную хромовой смесью, промывают водопроводной водой и на 12 – 15 часов заполняют дистиллированной водой, так как за это время происходит десорбция прочно адсорбирующихся на стенках ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Используя трехэлектродную ячейку, необходимо помнить, что измерять потенциал следует в точке, максимально близко расположенной к поверхности рабочего электрода, поскольку в растворе возникает омическое падение потенциала.

Тонко оттянутый носик трубочки подводят к исследуемому электроду, который соединен с электродом сравнения. Внутри этой трубочки (названной мостиком Луггина, или гебером) омического падения потенциала не происходит, так как ток протекает внутри цепи. Поэтому чем ближе мостик Луггина к рабочему электроду, тем меньше омическое падение потенциала между ним и рабочим электродом и тем надежнее определение потенциала рабочего электрода. При этом мостик Луггина применяется всегда, когда предъявляются особенно высокие требования к измерениям потенциалов при пропуске катодного тока.

Многие исследования в процессах, протекающих на границе раздела «электрод – электролит», проводят в отсутствие кислорода, который химически активен. Для удаления кислорода из рабочей ячейки через неё пропускают водород, который образуется на катоде путем электролиза 10 – 20%-ным раствором едкой щелочи. Полученный таким образом водород необходимо очистить, пропустив его через растворы пирогаллола, баритовой воды и концентрированной серной кислоты.

Каждая практическая работа является научным исследованием. Студент к выполнению лабораторной работы должен готовиться заранее, при подготовке и проведении лабораторного эксперимента поэтапно и последовательно пройти все стадии организации работы: проработать необходимую специальную литературу; обдумать тактику предстоящего исследования; собрать и проверить экспериментальную установку; провести необходимое для получения достоверных результатов количество измерений; обработать и оформить результаты; на основе полученных результатов сделать выводы.

На этапе подготовки к выполнению лабораторной работы необходимо:

– изучить основы теории данной темы, методику и последовательность предложенного экспериментального исследования, знать раз-

мерность и определения необходимых физических величин, используемых в работе;

– ознакомиться с типом и принципом действия применяемых приборов;

– правильно оценить пределы измерения необходимых величин и их соответствие диапазону предложенных приборов;

– подготовить в рабочей тетради таблицы и соответствующие координаты для построения графиков;

– знать и выполнять правила безопасности при выполнении лабораторного практикума.

Перед выполнением работы студент, ознакомившийся с методикой и основными положениями теории, относящейся к данной работе, должен ответить на вопросы преподавателя, целью которых является проверка готовности студента к проведению эксперимента. До получения допуска на выполнение работы не следует собирать экспериментальную установку и пользоваться любыми приборами. К работе можно приступать только после проверки преподавателем экспериментальной установки.

Оформлять отчет по предложенной работе следует аккуратно и сразу начисто. Теоретическое введение, в котором формируется цель данной работы, должно быть изложено ясно и кратко. Схему установки нужно вычерчивать так, чтобы она была наглядна и понятна. Все значения электродных потенциалов, определенные при выполнении работы, должны быть выражены относительно водородного потенциала.

Каждый результат измерения неизбежно сопряжен с большей или меньшей ошибкой. Если конечный результат получился при вычислениях по формуле, то ошибки всех отдельных измерений отражаются на конечном результате. Умение правильно оценить ошибку измерений необходимо для экспериментатора, так как избавляет его от вычисления лишнего количества значащих цифр конечного значения. Точность вычислений должна соответствовать точности измерений.

Одной из причин ошибок является ограниченная чувствительность приборов. При проведении измерений к этим ошибкам также добавляются систематические и случайные ошибки.

В курсе лекций «Обработка результатов измерений» (4-й семестр) рассмотрены все виды ошибок, а в «Практикуме по теоретической электрохимии» А.А. Мяминой, С.М. Белоглазова (1999. С. 8 – 11) приведены способы расчетов различных погрешностей.

Список рекомендуемой литературы приведен в конце настоящего практикума.

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Электродные процессы являются гетерогенными, и их кинетика зависит от электрических переменных, характеризующих условия на поверхности. Истинная скорость реакции пропорциональна току, и в качестве электрической переменной всегда выбирается потенциал электрода. Поэтому зависимость «ток – потенциал» характеризует кинетические закономерности.

Кинетика электродных процессов изучается с начала XX столетия. Тафель предложил использовать кривые *перенапряжения от логарифма плотности тока*. Т. Эрдеи-Груз и И. Фольмер (1930 г.) первыми использовали коэффициент переноса при описании поляризационных кривых для частного случая – разряда иона водорода. Важность связи между структурой двойного слоя и кинетической электродных процессов была констатирована А.Н. Фрумкиным (1933 г.).

Электродными процессами называются процессы, протекающие на границе раздела «электрод – электролит», это процессы превращения окисленной формы в восстановленную или восстановленной формы в окисленную. Электродные процессы, как и химические реакции, включают несколько стадий. Природа, последовательность и условия протекания этих стадий определяют кинетику электродного процесса, т. е. зависимость скорости электродного процесса от таких параметров, как состав раствора, потенциал и материал электрода, температура и гидродинамические условия.

Характерной особенностью электродных процессов являются наличие электрохимических стадий, при протекании которых происходит перенос электронов от электрода к восстанавливаемой частице или от окисляемой частицы к электроду. Электродные процессы, включающие перенос электронов от электрода к частицам окисленной формы, называют *катодными процессами*. Электродные процессы, включающие перенос электронов от частиц восстановленной формы к электроду, называют *анодными процессами*. На неполяризуемом внешним током электроде, на котором протекает одна обра-

тимая электродная реакция, скорость катодного процесса равна скорости анодного процесса.

Электрод, которому подводят электроны от внешнего источника напряжения, называют *катодом*. Электрод, от которого отводят электроны во внешнюю цепь, называют *анодом*. На катоде могут протекать как катодные, так и анодные процессы. То же самое справедливо и для анода.

Наряду с электрохимическими стадиями электродные процессы всегда включают подвод к поверхности электрода частиц, вступающих в электродную реакцию, и отвод от поверхности электрода продуктов электродной реакции. Подвод реагентов к поверхности электрода и отвод от нее продуктов реакции называют *массой переноса*. Существуют три способа массы переноса в растворах электролитов: молекулярная диффузия, конвекция и миграция.

Перенос, осуществляемый путем молекулярной диффузии, всегда имеет место при протекании электродных процессов. *Молекулярная диффузия* уменьшает различие концентрации участников электродной реакции в приэлектродном слое и толще электролита, которая вызвана протекающим электродным процессом. Поток диффузии направлен от областей с большей концентрацией вещества к областям с меньшей концентрацией того же вещества и приводит к выравниванию химического потенциала диффундирующих частиц.

Конвекция заключается в перемещении макроколичества жидкости относительно друг друга. Конвективное движение жидкости возникает при ее перемешивании или при вращении электрода. При отсутствии искусственного перемешивания имеет место естественная конвекция, обусловленная различной плотностью раствора в приэлектродном слое и в его толще. Она может вызываться выделяющимся на электроде газом, вибрацией ячейки. Конвекция, как и молекулярная диффузия, способствует выравниванию концентрации участников реакции в приэлектродном слое и в толще раствора.

Миграцией называют движение ионов в растворе, вызываемое электрическим полем в нем. Если пропускать через раствор электролита электрический ток, то катионы под его действием будут двигаться к катоду, а анионы – к аноду. Поскольку на данном электроде в электродной реакции могут участвовать как катионы, так и анионы, то миграция может либо уменьшать различие между концентрацией ионов в приэлектродном слое и в толще раствора, либо увеличивать его. Вклад процесса миграции ионов в массоперенос

может быть резко уменьшен, если к раствору с небольшой концентрацией реагирующих на электроде ионов добавить большой избыток индифферентного фоновго электролита. В этом случае перенос электричества в растворе осуществляется в основном ионами фоновго электролита.

Наряду с электрохимическими стадиями электродные процессы обычно включают химические стадии, в результате которых из исходных частиц образуются промежуточные продукты, а из них – конечные продукты реакции или другие промежуточные продукты. Если химическая реакция предшествует электрохимической стадии, то ее называют *предшествующей химической стадией*. Если химическая реакция следует за электрохимической стадией, ее называют *последующей химической стадией*.

Если химическая стадия электродной реакции протекает на поверхности электрода с участием адсорбированных на электроде частиц, то имеет место поверхностная химическая реакция; если она протекает в приэлектродном слое раствора, то имеет место объемная химическая реакция. Примером предшествующей поверхностной химической реакции является специфическая адсорбция на электроде ионов или молекул, которые затем в адсорбированном состоянии участвуют в электрохимической стадии. Пример последующей поверхностной химической реакции – рекомбинация адсорбированных на электроде атомов водорода в молекулы водорода при его выделении на катоде.

Совокупность всех химических и электрохимических стадий, протекающих на границе раздела «электрод – электролит», отражает уравнение электродной реакции, в которой записывают действительно присутствующие в системе исходные вещества и продукты реакции; состав тех и других можно установить, например, исследуя зависимость равновесного потенциала системы от состава раствора или используя неэлектрохимические методы.

Исследования кинетики электродных процессов обычно проводят для выяснения механизма электродных реакций. *Механизмом электродной реакции* называют совокупность всех последовательно и параллельно протекающих электрохимических и химических стадий, в результате которых происходит превращение исходных веществ в конечные продукты электродной реакции, а также совокупность кинетических и термодинамических параметров отдельных стадий электродной реакции.

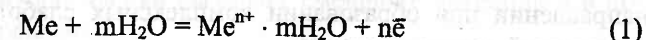
Работа №1. ПОТЕНЦИАЛЫ МЕТАЛЛОВ В РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Цель работы – определить потенциалы металлов в различных электролитах в момент погружения, через 30 минут и через 1 час от начала опыта.

Общие сведения

При погружении металла в электролит на границе раздела двух фаз возникает скачок потенциала, называемый *электродным потенциалом металла* в данном электролите.

Если в электролите, с которым соприкасается металл, имеются ионы данного металла и основным процессом является реакция равновесия между металлом и его ионами, то металл будет обладать относительно электролита постоянным потенциалом. Это является следствием быстро устанавливающегося равновесия



между металлической и ионной фазой, при котором процессы слева направо и обратно протекают с одинаковой скоростью. Такой потенциал металла носит название *равновесного потенциала*.

Равновесие (1) зависит от природы металла, температуры и природы растворителя. Равновесный потенциал металла выражают уравнением

$$E_{p, \text{Me}} = E_{o, \text{Me}} + \frac{RT}{nF} \cdot 2,303 \lg a_{\text{Me}^{n+}}, \quad (2)$$

где $E_{p, \text{Me}}$ – равновесный потенциал металла;

$E_{o, \text{Me}}$ – стандартный потенциал металла (т. е. его потенциал в электролите, в котором активность ионов этого металла равна 1, а температура – 25 °C);

R – газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль · град);

T – температура в градусах абсолютной шкалы;

n – валентность ионов металла, переходящих в раствор;

F – число Фарадея, 96 493 Кл/г-экв.;

a – активность ионов металла в растворе.

При 25 °C уравнение (2) будет иметь вид

$$E_{p, \text{Me}} = E_{o, \text{Me}} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg a_{\text{Me}^{n+}} \quad (3)$$

Значения E для некоторых электродов приведены в таблице ниже.

Наиболее распространенные электроды сравнения

Электрод	Потенциал по водородной шкале, В ($T = 298 \text{ K}$)
Ag, AgCl (тв.) 0,1н. KCl	$0,222 \pm 0,0003$
Ag, AgCl (тв.) 0,1н. HCl	$0,289 \pm 0,0003$
Hg, Hg ₂ Cl ₂ 0,1н. HCl	$0,335 \pm 0,00007$
Hg, Hg ₂ SO ₄ 0,2н. H ₂ SO ₄	0,682
Hg, HgO 0,1н. NaOH	$0,165 \pm 0,0002$

Из приведенного уравнения (3) следует, что потенциал металлов изменяется в зависимости от концентрации собственных ионов в электролите. Уменьшением концентрации ионов металла в электролите объясняется сильное смещение потенциалов в отрицательном направлении при образовании комплексных слабодиссоциированных соединений данного металла.

Если металл находится в насыщенном растворе своей соли, то его потенциал определяется активностью его ионов в электролите. Присутствие в растворе соли с одноименным анионом влияет на растворимость соли металла и тем самым на его потенциал. Примером может служить серебряный электрод, погруженный в раствор AgCl. В этом случае справедливо уравнение

$$L_{\text{AgCl}} = \alpha_{\text{Ag}}^+ \cdot \alpha_{\text{Cl}}^{-1}, \quad (4)$$

где L_{AgCl} – произведение растворимости, т. е. активности ионов металла и аниона.

Если в раствор добавить другой электролит, имеющий с AgCl общий анион, например NaCl, активность ионов серебра уменьшится, и потенциал серебра станет отрицательнее.

Потенциал металлов в насыщенном растворе своей соли обратим не только относительно катиона.

В процессе коррозии на поверхности металлов часто образуются их соединения, обладающие малой растворимостью. В таких случаях часто возникают потенциалы, аналогичные потенциалам электродов второго рода.

Если металл соприкасается с электролитом, не содержащим его ионы, то возникновение равновесного потенциала невозможно.

Исследуя равновесные потенциалы, во многих случаях можно составить представления о процессах, происходящих на поверхности металла. Так, например, по величине электродного потенциала, измеренного при погружении Cd в раствор NaCl, можно предположить, что вследствие коррозии в растворе вблизи поверхности кадмия создается малая концентрация его ионов, определяющая величину его потенциала.

В случае погружения Cd в раствор NaCN потенциал кадмия имеет значительно более отрицательное значение, чем в растворе NaCl. Это обусловлено тем, что в слое электролита, прилегающем к кадмию, образующиеся ионы кадмия связываются в комплексный ион $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$.

Степень диссоциации этого иона по уравнению $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} = \text{Cd}^{2+} + 4 \text{CN}^-$ ничтожно мала.

Очень большое влияние на величину потенциалов металлов оказывают окислители, находящиеся в электролите, под действием которых на поверхности металла образуется защитная окисная пленка. Образование защитной пленки вызывает смещение потенциала в положительном направлении.

Защитные пленки также могут образоваться труднорастворимыми продуктами коррозии, например на свинце при воздействии серной кислоты.

Из-за различия в потенциале на разных участках при погружении металла в электролит возникают гальванические элементы. В хорошо электропроводном растворе потенциалы анодных и катодных участков благодаря поляризации очень близки, а измеряемый потенциал можно рассматривать как общий потенциал металла.

Изменение потенциала под влиянием различных факторов указывает на происходящие процессы. Так, например, смещение потенциала в положительном направлении может быть вызвано увеличением анодной поляризации под влиянием окислителя – пассиватора.

Порядок выполнения работы

Зачищают все электроды, указанные в нижеследующей таблице, тонкой наждачной бумагой, обезжиривают венской известью, промывают в проточной воде, споласкивают дистиллированной водой, промокают фильтровальной бумагой. Затем погружают электроды в соответствующие электролиты, указанные в таблице, измеряют E элемента в момент погружения, а результаты записывают в таблицу.

Для работы предложены по два электрода следующих металлов: Cu, Fe, Al, Zn, – следовательно, дается восемь ячеек. Электролиты указаны в таблице.

Например, для определения потенциала меди в 0,5 н. растворе NH_4OH один из зачищенных медных электродов погружают в ячейку (рис. 1), укрепляют в клемме, опустив хлорсеребряный электрод в отводную трубку ячейки, присоединяют элемент к измерительной схеме:

$\text{Cu}/\text{NH}_4\text{OH}/\text{KCl}/\text{AgCl}, \text{Ag}$.

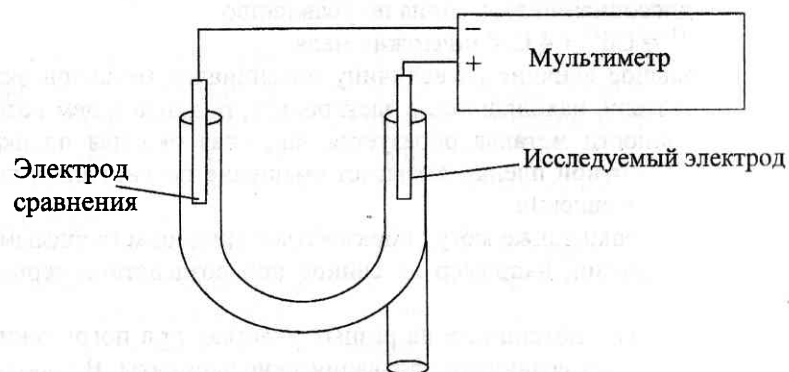


Рис. 1. Ячейка для измерения Э элемента

Определив электродвижущую силу (э.д.с.) этого элемента и записав полученное значение в таблицу, промывают электрод сравнения в дистиллированной воде, выпускают несколько капель раствора из электрода, протирают его фильтровальной бумагой, помещают в соседнюю ячейку (медный электрод из первого раствора не вынимают). В клемме укрепляют другой медный электрод и производят измерения э.д.с. гальванического элемента:

$\text{Cu} | 0,1\text{н. NaCl} || \text{хлорсеребряный электрод}$.

Таким образом, по мере погружения электродов измеряют э.д.с. всех гальванических элементов.

Первое измерение нужно производить непосредственно после погружения электрода в раствор. Необходимо при каждом измерении

записывать полярность электрода сравнения в гальваническом элементе.

Через 30 минут, а затем через час от начала опыта измерения повторяют, определяя этим влияние времени пребывания металлов в растворе на их потенциал.

Вычисления проводятся по уравнению:

$$E = \varphi_K - \varphi_A, \quad (5)$$

где E – измеренная электродвижущая сила элемента;

φ_K – потенциал его положительного заряда (катода);

φ_A – потенциал отрицательного заряда (анода).

Потенциал хлорсеребряного электрода в насыщенном растворе KCl при 25°C равен 0,223 В.

Результаты работы представляют в виде таблицы с расчетом потенциалов металла относительно водородного электрода, объяснениями изменений потенциалов в разных электролитах, которые дают на основе сведений, приведенных в начале работы, и диаграммы, в которой в виде столбиков показаны величины, пропорциональные потенциалам, измеренным в течение часа от начала опыта в разных электролитах.

Результаты измерений

Металл	Электролит, концентрация	E элемента, В			Поллюсность (хлорсеребряного электрода)	Потенциал металла (относительно водородного электрода)		
		Начальная	Через 30 мин	Через 1 час		Начальная	Через 30 мин	Через 1 час
Cu	1 0,5 н. NH_4OH							
	2 0,1 н. NaCl							
Fe	1 0,2 М $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$							
	2 0,5 н. NaCl							
Al	1 0,2 М $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$							
	2 0,5 н. NaCl							
Zn	1 0,2 М $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$							
	2 0,5 н. NaCl							

Работа №2. НАПРЯЖЕНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ

Цель работы – определить величину напряжения разложения растворов Na_2SO_4 различных концентраций, указанных в таблице.

Общие сведения

При пропускании постоянного тока через раствор электролита последний претерпевает химическое разложение в результате реакций окисления и восстановления, протекающих на электродах. Электролиз с инертными электродами чаще всего сопровождается разрядом катионов на катоде и анионов на аноде. Для начала электролиза к электродам необходимо приложить некоторое минимальное напряжение, называемое напряжением разложения. Напряжение E , подаваемое на электролизер, может быть определено уравнением

$$E = \varphi_+ - \varphi_- + E_{\text{эл}} + E_{\text{эк}}, \quad (6)$$

где φ_+ и φ_- – потенциалы анода и катода при данных условиях электролиза;

$E_{\text{эл}}$ и $E_{\text{эк}}$ – соответственно падение напряжения на преодоление сопротивления электролита, электродов и контактов.

Если бы при конечных значениях силы тока электролиз осуществлялся при равновесных потенциалах электродов, то минимальное напряжение, необходимое для начала электролиза (при условии малых величин $E_{\text{эл}}$ и $E_{\text{эк}}$), было бы равно

$$E_{\text{мин}} = (\varphi_+)_p - (\varphi_-)_p. \quad (7)$$

Однако вследствие того, что протекание тока через электрохимическую систему сопровождается поляризацией электродов, напряжение разложения будет превышать $E_{\text{мин}}$. Оно будет равняться разности электродных потенциалов при токе, соответствующем началу выделения продуктов электродных реакций:

$$E_p = \varphi_+ - \varphi_-. \quad (8)$$

Напряжение разложения электролита может быть определено по графику зависимости силы тока от приложенного напряжения (рис. 2).

Форма кривой $E-I$ может быть объяснена следующим образом. При электролизе с платиновыми электродами раствора HCl электродные реакции заключаются в выделении водорода и хлора: на катоде – $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$; на аноде – $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e$.

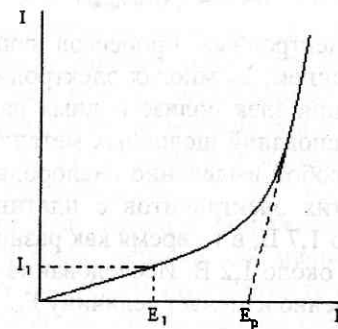


Рис. 2. Кривая напряжения разложения

При включении тока и подаче на электролизер небольшого напряжения (E_1) наблюдается сначала резкий скачок, а затем быстрое падение тока до очень малых его значений I_1 . Это связано с тем, что на электродах появляются продукты электролиза, электроды перестают быть инертными и становятся один хлорным, а другой водородным. Между такими электродами, представляющими собой электрохимическую цепь $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{HCl} | \text{Cl}_2, \text{Pt}$, возникает электродвижущая сила поляризации E_p , направленная противоположно приложенному извне напряжению E . Вследствие этого сила тока, проходящего через электролизер, имеет небольшое значение и определяется из уравнения

$$I = (E - E_p) / R, \quad (9)$$

где R – сопротивление электролита.

Дальнейшее повышение приложенного напряжения сопровождается ростом силы тока и количеством продуктов электролиза на электродах. Поскольку при этом возрастает э.д.с. поляризации, в соответствии с уравнением (9) происходит незначительное увеличение силы тока. Так будет продолжаться до тех пор, пока при определенном напряжении количество водорода и хлора на электродах не станет достаточным для выделения газов в виде пузырьков в атмосферу, начиная с того момента концентрация газообразных продуктов электролиза на поверхности увеличиваться больше не будет, а э.д.с. поляризации достигнет своей максимальной величины $(E_p)_{\text{макс}}$. Последующее увеличение приложенного напряжения приведет к резкому увеличению силы тока, причем она будет расти линейно с повышением E согласно уравнению

$$IR = E - (E_{\text{п}})_{\text{макс}}. \quad (10)$$

Поскольку ряд электродных процессов сопровождается значительным перенапряжением, $E_{\text{р}}$ многих электролитов заметно отличается от $(E_{\text{п}})_{\text{макс}}$. Так, при электролизе водных растворов кислородсодержащих кислот и оснований щелочных металлов электродные процессы представляют собой выделение кислорода и водорода. Напряжение разложения этих электролитов с платиновыми электродами приблизительно равно 1,7 В, в то время как разность равновесных потенциалов составляет около 1,2 В. Исследование электродов из других материалов соответственно изменяет величину $E_{\text{р}}$.

Порядок выполнения работы

Для выполнения работы собирают электрическую схему, показанную на рисунке 3.

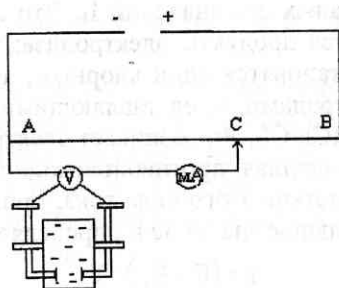


Рис. 3. Электрическая схема для определения напряжения разложения

Источник тока на 2 – 4 В замыкают на некоторое сопротивление (реостат). При передвижении контакта С слева направо напряжение, подаваемое в ячейку, постепенно возрастает. В точке А оно равно нулю, а точке В – максимально.

Ячейка представляет собой стеклянный сосуд, в который впаяны два гладких платиновых электрода. Перед опытом ячейка тщательно обрабатывается хромовой смесью и ополаскивается дистиллированной водой, затем она промывается исследуемым раствором и заполняется им до полного покрытия электродов. Растворы для определения напряжения разложения указываются преподавателем.

Для проведения опыта на ячейку подается возрастающее напряжение и отмечается сила протекающего тока. Для этого подвижный контакт С вначале ставят в крайнее левое положение, после чего, постепенно передвигая его вправо, устанавливают желаемое напряжение. Контроль за напряжением ведется по вольтметру. Рекомендуется проводить первый опыт, увеличивая напряжение каждый раз по 0,2 – 0,3 В. Затем следует сменить раствор на раствор с другой концентрацией и снова провести опыт, изменяя напряжение вначале на большие величины, а ближе к точке перегиба на меньшие величины (0,1 – 0,005 В), чтобы точно определить положение точки С.

Строго говоря, изменение напряжения на клеммах ячейки дает нам неточную величину напряжения разложения. Напряжение на клеммах складывается из разности потенциалов между анодом и катодом, а также из падения потенциала в растворе электролита. Нас же интересует лишь разность $E_{\text{а}} - E_{\text{к}}$, которая является напряжением разложения. Измеренное напряжение на клеммах отличается на величину IR , где R – сопротивление раствора электролита, а I – сила тока. Для устранения погрешности, связанной с омическим падением напряжения в электролитической ячейке, линейный участок кривой силы тока экстраполируют до пересечения с осью абсцисс. Точка пересечения с достаточным приближением соответствует минимально необходимой разности потенциалов для начала электролиза, т. е. дает искомую величину напряжения разложения. При электролизе водных растворов кислородных кислот и щелочей на электродах протекают одни и те же реакции, т. е. напряжение разложения не зависит от природы взятого раствора. Однако если вместо кислоты или щелочи используется нейтральный солевой раствор, например Na_2SO_4 , то измеренное значение напряжения разложения превышает 1,67 В. Такое различие объясняется тем, что в нейтральном растворе становится заметным подкисление электролита возле анода и его подщелачивание у катода. Благодаря этому разряд ионов водорода будет происходить не из нейтрального раствора, а при каком-то значении $\text{pH} > 7$. Напротив, разряд ионов гидроксидов на аноде будет образовываться из подкисленного раствора. Все это приводит к тому, что минимально необходимое внешнее напряжение вместо 1,67 В достигает значений, превышающих 2 В.

Вследствие высокой буферной емкости растворов чистых кислот или щелочей такого эффекта изменения pH приэлектродного пространства для них не наблюдается. Пока не достигнуто напряжение разложения, протекающий через электролит электролитический ток

весьма мал, поэтому величина IR невелика, а значит, ею можно пренебречь, т. е. измеренное напряжение на клеммах можно считать за истинное напряжение разложения (разность потенциалов между анодом и катодом). После начала выделения пузырьков газа ток резко возрастает, величина IR становится заметной, но при этом часть кривой уже не имеет принципиального значения для наших определений.

Результаты измерений записывают в таблицу, строят график зависимости силы тока от напряжения и определяют напряжение разложения, как показано на рисунке 2, т. е. продолжают ветви кривых до пересечения. Положение точки С определяет напряжение разложения.

Результаты измерений

Раствор электролита Na ₂ SO ₄	E, В	I, мА	E _{раз} , В
1 н.			
0,1 н.			
0,01 н.			

Работа №3. ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ДИФфуЗИИ НА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ. КАТОДНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЙОДА

Цель работы – определить предельный диффузионный ток при катодном восстановлении йода и влияние на него концентрации йода в растворе.

Общие сведения

Когда электролизу подвергается раствор йода в KI, то на электродах ячейки возникает один и тот же окислительно-восстановительный потенциал, соответствующий электродной реакции



Поэтому в данном случае величина противодействующей э.д.с. равна нулю, и стационарное протекание электрического тока начинается уже при любом малом напряжении, приложенном к ячейке. Однако в последующем увеличение внешней э.д.с. не приводит к пропорциональному росту силы тока, поскольку процесс электролиза

контролируется главным образом возникающим перенапряжением диффузии.

В принципе необходимо учитывать четыре диффузионных процесса, попарно протекающих на катоде и аноде ячейки: перенос молекулярного йода к катоду и обратную диффузию ионов йода в глубь раствора, перенос ионов йода к аноду и противоположную диффузию продукта анодной реакции – молекулярного йода.

Поэтому полное выражение для перенапряжения диффузии, определяющее противодействующую э.д.с., получается довольно сложным. Однако если площадь поверхности анода значительно превосходит площадь катода ячейки, то без большой ошибки можно считать, что диффузионное перенапряжение вызывается исключительно торможением катодных процессов. Для более точной характеристики последних следует принять во внимание гомогенное равновесие между ионами йода и молекулярным йодом



с величиной константы, равной $1,5 \cdot 10^{-3}$, что свидетельствует о сдвиге этого равновесия в сторону образования ионов I_3^- . В связи с чем можно предположить, что в растворах с относительно высокой концентрацией иодида в катодном процессе принимает участие не молекулярный йод, а ион I_3^- , согласно уравнению



Перенапряжение диффузии связано с обеднением приэлектродного слоя электролита частицами окисленной формы (т. е. ионами I_3^-) и, напротив, повышением в этом слое концентрации частиц восстановленной формы (простых ионов йода). Первые диффундируют из глубины раствора к катоду, а вторые – от границы электрода в глубь раствора. Принимая во внимание стехиометрические коэффициенты реакции (13), для перенапряжения диффузии будем иметь

$$\eta_d = \frac{RT}{2F} \ln \frac{1 - \frac{i}{i_{d,3}}}{\left(1 - \frac{1}{i_{d,1}}\right)^3}, \quad (14)$$

где $i_{d,1}$ и $i_{d,3}$ соответственно означают предельный диффузионный ток по ионам I^- и I_3^- .

Когда исходный раствор содержит избыток иодида, полученное выражение для перенапряжения диффузии упрощается. Действительно, предельный диффузионный ток по простым йод-ионам становится гораздо большим, чем предельный ток по ионам I_3^- , т. е. выполняется неравенство $i_{d,1} \geq i_{d,3}$. В результате этого для перенапряжения диффузии находим

$$\eta_d = \frac{RT}{2F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{d,3}} \right). \quad (15)$$

Выражение (15) приводит к следующей зависимости силы тока от напряжения, подаваемого на ячейку равного, как уже отмечалось, диффузионному перенапряжению:

$$i = i_{d,3} \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{2EF}{RT} \right) \right\}. \quad (16)$$

При увеличении внешнего напряжения E до уровня, достаточного для выполнения неравенства $E \geq RT/2F$, сила тока достигает предельного значения $i_{d,3}$. Поэтому на кривой «ток – напряжение» образуется характерная волна предельного диффузионного тока, зависящего от концентрации ионов и гидродинамических условий (естественное перемешивание за счет конвекции или принудительное перемешивание).

Порядок выполнения работы

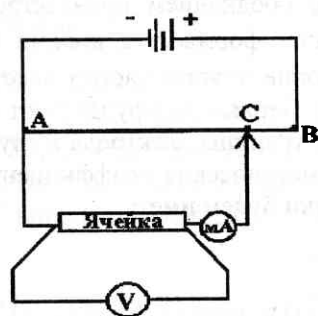


Рис. 4. Схема для определения перенапряжения диффузии и восстановления йода на катоде

Для выполнения работы собирают электрическую схему (рис. 4). Источник тока на 2 – 4 В замыкают на некоторое сопротивление. При передвижении контакта C слева направо напряжение, подаваемое на ячейку, постепенно возрастает. В точке A оно равно нулю, а в точке B – максимально.

Для проведения опыта на ячейку подается возрастающее напряжение и отмечается сила протекающего тока. Для этого подвижный контакт C вначале ставят в крайнее левое положение, а затем, постепенно пе-

редвигая его вправо, устанавливают желаемое напряжение. Контроль за напряжением ведется по вольтметру. Рекомендуется проводить первый опыт, увеличивая напряжение каждый раз по 0,2 – 0,3 В. Затем следует сменить раствор и снова провести опыт, изменяя напряжение вначале на большие величины, а ближе к перегибу на кривой «ток – напряжение» на меньшие величины (0,1 – 0,05 В).

Ячейка представляет собой сосуд, в который помещены электроды (большой анод 1 – 2 см² и катод в виде кончика платиновой проволоки, впаянной в стекло).

Для приготовления рабочих растворов берут два стандартных раствора, например 0,1 н. KI и смешанный раствор 0,01 н. I_2 + 0,1 н. KI. В таком случае серию рабочих растворов с переменной концентрацией I_2 на фоне 0,1 н. иодида получают смешивая стандартные растворы в различных пропорциях.

По полученным данным для каждого раствора строятся графики в координатах «сила тока – напряжение» и по ним определяют диффузионный ток. Определив предельный диффузионный ток для каждого раствора, строят следующий график зависимости: диффузионный ток от концентрации йода в растворе.

Работа №4. ИЗМЕРЕНИЕ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ ВОДОРОДА В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ

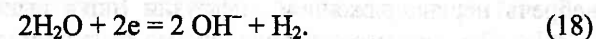
Цель работы – определить перенапряжение выделения водорода в кислых растворах, рассчитать коэффициенты в уравнении Тафеля.

Общие сведения

Термин *водородное перенапряжение* обычно означает катодную поляризацию, сопровождающую разряд ионов водорода из кислого раствора



или же электролиз нейтральных и щелочных растворов с выделением водорода:



При постоянстве внешнего давления водорода над раствором равновесный потенциал водородного электрода зависит только от pH, а следовательно, водородное перенапряжение определяется разностью

$$\eta = -0,0589 \text{ pH} - E_i \quad (19)$$

для температуры 25°, где E_i – потенциал катода при данной плотности тока i . Его величина, как впервые было установлено Тафелем, убывает пропорционально логарифму плотности тока. Поэтому перенапряжение подчиняется простой зависимости

$$\eta = a + b \lg i. \quad (20)$$

Данная зависимость известна в электрохимии как формула Тафеля. Константа a этой формулы численно равна перенапряжению при плотности тока 1 А/см², а предлогарифмический коэффициент b независимо от материала катода близок к 0,12 В.

Разряд ионов водорода протекает в несколько стадий. К их числу прежде всего относится *диффузия* ионов гидроксония из глубины раствора к катоду. Далее следует собственно электрохимический акт разряда водородных ионов одновременно с их дегидратацией. Образовавшийся в результате этого атомарный водород, адсорбированный на поверхности катода, превращается в молекулярный водород (*реакция рекомбинации или молизации*). Из этого следует, что водородное перенапряжение вообще определяется суммой трех слагаемых: перенапряжения диффузии (η_d), обусловленного задержкой переноса ионов водорода к катоду, перенапряжения перехода (η_e), связанного с торможением электрохимической стадии ассимиляции электрона водородным ионом, и, наконец, перенапряжения реакции (η_p), возникающего вследствие задержки рекомбинации. Соответственно этому

$$\eta = \eta_d + \eta_e + \eta_p. \quad (21)$$

Однако, смотря по обстоятельствам, отдельные слагаемые этой суммы вносят далеко не равноценный вклад в общую величину катодной поляризации.

Так, в кислых растворах с достаточно высокой концентрацией ионов водорода (практически при $\text{pH} < 2$) предельный диффузионный ток по ионам водорода i_d становится настолько большим, что в широкой области значений плотности поляризующего тока можно полностью пренебречь перенапряжением диффузии (пока выполняется неравенство $i \ll i_{dH}$). То же самое справедливо по отношению к щелочным раство-

рам, когда в катодном процессе принимают участие молекулы воды, как правило, находящиеся в большом избытке по отношению к другим растворенным частицам. Соотношение между перенапряжением перехода и перенапряжением реакции существенным образом зависит от прочности связи адсорбированного водорода с металлом катода, которая, в свою очередь, определяет степень заполнения поверхности атомами водорода. У металлов с малым сродством к водороду, например свинца или ртути, степень заполнения $\theta \rightarrow 0$, и разряд ионов водорода протекает исключительно на незанятой поверхности. Вследствие этого процесс рекомбинации, которым в сущности определяется перенапряжением реакции, для таких катодов не играет заметной роли; перенапряжение в данном случае вызывается торможением электрохимической стадии разряда ионов водорода (процесс Фольмера):



Таким образом, в этом случае $\eta \cong \eta_e$. Наоборот, у металлов с высоким сродством к водороду (платина, палладий, никель, железо) степень заполнения $\theta \rightarrow 1$, а стадией, контролирующей скорость, становится рекомбинация и обратный процесс диссоциации молекулярного водорода (процесс Тафеля):



Тогда главной составляющей катодной поляризации становится перенапряжение реакции, то есть $\eta \cong \eta_p$. Естественно, что оба эти случая можно рассматривать в качестве предельных, между которыми возможны промежуточные переходы с различными соотношениями между η_d и η_p .

К сказанному следует добавить, что на катодах с высокой степенью заполнения удаление адсорбированного водорода может происходить по типу так называемой электрохимической десорбции, когда стадии разряда и молизации совмещены (процесс Гейровского):



Так как процесс (24) электрохимический, то перенапряжение, обусловленное его задержкой, является перенапряжением перехода.

Методика выполнения работы

Измерения перенапряжения осуществляются гальвано-статическим методом. Для выполнения работ используют трехэлектродную

ячейку, изображенную на рисунке 5. На рисунке 6 показана схема для снятия поляризационных кривых, для чего применяют высоковольтный источник тока, соответственно вводя во внешнюю цепь для стабилизации силы тока большое сопротивление. Измерительная установка состоит из трехэлектродной электрохимической ячейки, мультиметра для измерения катодного потенциала и источника напряжения, подаваемого на ячейку с возможностью плавного увеличения силы тока в примерных границах от 10^{-6} до 10^{-3} А/см², т. е. на три – четыре порядка. В соответствии с этим следует подбирать прибор для регистрации силы тока. Для разделения катодного и анодного отделения применяют ячейку, изображенную на рисунке 5. В анодное отделение ячейки помещается платиновый вспомогательный электрод в виде пластинки или проволоки. В другое отделение вводится армированный в пластмассу катод с тщательно зачищенной и обезжиренной поверхностью порядка 1 – 2 см², к которой подводится кончик сифона электролитического ключа для контакта с электродом сравнения. Поскольку электрохимическое восстановление кислорода требует значительно менее отрицательного потенциала, его присутствие даже в ничтожных количествах приводит к спаду перенапряжения разряда ионов водорода. С целью удаления из раствора кислорода в ячейку в течение 15 – 20 минут подают водород.

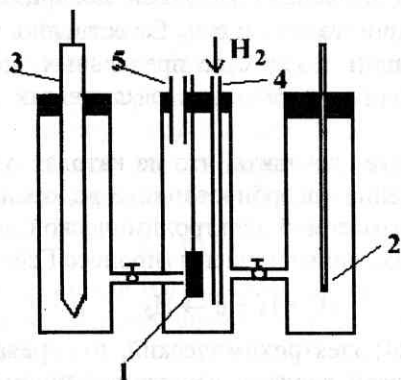


Рис. 5. Ячейка для снятия стационарных поляризационных кривых:

- 1 – исследуемый электрод; 2 – поляризующий электрод;
- 3 – электрод сравнения; 4 – трубка для подачи водорода;
- 5 – трубка для отвода газов из ячейки

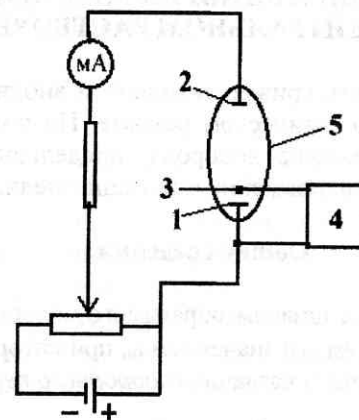


Рис. 6. Схема установки для снятия стационарных поляризационных кривых:
1 – исследуемый электрод; 2 – поляризующий электрод;
3 – электрод сравнения; 4 – мультиметр; 5 – ячейка

Для установления постоянного потенциала электрода под током всегда требуется известный промежуток времени. Поэтому процедура измерения заключается в том, что каждый раз при подаче на катод определенного поляризующего тока фиксируют потенциал в течение нескольких минут до наступления постоянного значения, для чего вполне достаточно, чтобы скорость изменения потенциала не превышала 2 мВ в минуту. Измерения перенапряжения могут производиться посредством снятия поляризационной кривой прямым ходом, т. е. в направлении от малых плотностей тока к большим, или обратным ходом, идя от больших токов в сторону их уменьшения. Полученные данные наносят на график в полулогарифмических координатах: потенциал (пересчитанный на водородную шкалу) – логарифм плотности тока. Затем рассчитывают перенапряжение η , принимая во внимание равновесный потенциал водородного электрода во взятом растворе, и находят величину коэффициента по наклону линейного отрезка поляризационной кривой. В качестве материала для изготовления катода служит цинк, а рабочими электролитами – растворы сульфатной смеси (0, 1 н.): $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ с различными pH.

Работа №5. КРИВЫЕ АНОДНОЙ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ НА МЕДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В НЕЙТРАЛЬНОМ РАСТВОРЕ

Цель работы – снять кривые катодной и анодной поляризации в 0,5 н. NaCl в гальваностатическом режиме. По полученным кривым определить перенапряжение водорода, предельный диффузионный ток по кислороду, перенапряжение ионизации меди.

Общие сведения

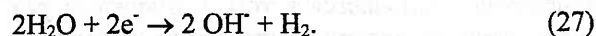
Разность между потенциалом обратимого водородного электрода в данном растворе ϵ_n^0 и тем его значением ϵ_i , при котором происходит эта катодная реакция, получила название *водородного перенапряжения*:

$$\eta = \epsilon_n^0 - \epsilon_i. \quad (25)$$

Элементарный расчет показывает, что водородное перенапряжение не связано с концентрационной поляризацией, а обусловлено замедленностью самого процесса (для кислых растворов):



В щелочных средах концентрация водородных ионов исчезающе мала, и поэтому при катодной реакции происходит разложение молекул воды:



В обоих случаях предельный диффузионный ток настолько велик, что концентрационная поляризация играет существенную роль. Водородное перенапряжение значительно зависит от материала катода, на котором происходит разряд ионов водорода, от плотности тока, при которой происходит реакция катодного выделения водорода:

$$\eta = a + b \lg i - \text{уравнение Тафеля}. \quad (28)$$

Константа a определяется природой катода, предлогарифмический коэффициент b практически не зависит от материала катода и при 25 °C близок к значению

$$2 \cdot 2,303 RT/F \approx 0,12 \text{ В}. \quad (29)$$

Водородное перенапряжение существенным образом зависит от состава раствора, общей ионной концентрации электролита, присутствия поверхностно-активных добавок ионов и нейтральных молекул.

Основные положения диффузионной кинетики заключается в утверждении, что скорость электродного процесса измеряется скоростью подачи вещества к электроду. Скорость подачи вещества можно выразить в единицах силы тока:

$$i = nFDS \frac{C_0 - C_k}{\delta}, \quad (30)$$

где n – валентность ионов; F – число Фарадея; S – поверхность фронта диффузии; C_0 , C_k – концентрации ионов в толще раствора и у поверхности катода; δ – толщина диффузионного слоя.

В предельном случае концентрация ионов у поверхности равна нулю, а градиент концентрации будет равен отношению концентрации раствора к толщине диффузионного слоя δ . Сила тока протекающего через электролит, при этом достигает предельного значения:

$$I_d = nFDS \frac{C_0}{\delta}, \quad (31)$$

где I_d носит название предельного диффузионного тока.

Уравнение (31) показывает, что увеличение силы тока прекратится лишь тогда, когда будет достигнута предельная величина I_d . Последующее увеличение силы тока становится невозможным по той причине, что скорость диффузии не может возрасти после того, как градиент концентрации в прикатодном слое достиг максимального значения. Но при этом катодная поляризация должна неограниченно увеличиваться. На практике такого возрастания катодной поляризации не происходит по той причине, что становится возможным новый катодный процесс с более отрицательным потенциалом.

Методика выполнения работы

Для снятия кривых применяется ячейка Н-образной формы (рис. 7). Пористая перегородка (шоттовский фильтр) разделяет анодное и катодное пространства и тем самым предупреждает попадание продуктов анодной реакции к катоду. Оба электрода изготовлены из меди и армированы в пластмассу. Каждый из них в ячейке выполняет двоякую функцию: является поляризуемым и вспомогательным поляризующим. Вследствие этого возникает возможность получить обе кривые одновременно.

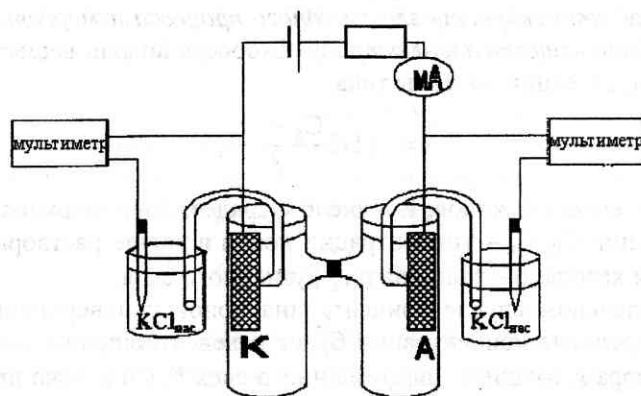


Рис. 7. Ячейка для одновременного снятия катодной и анодной поляризационных кривых

Перед началом опыта электроды зачищают и обезжиривают, укрепляют в ячейке, в которую наливают 0,5 н. раствор хлористого натрия. К поверхности электродов подводятся электролитические ключи от электродов сравнения.

После подключения потенциометра измеряют потенциалы электродов, которые должны иметь близкие значения (разница не более 3 – 5 мВ). В противном случае электроды следует замкнуть накоротко на 10 – 15 минут и вновь измерить их потенциалы.

Поляризация электродов ведется от электрической схемы. Рекомендуется проводить измерения потенциалов электродов при 12 – 15 плотностях тока (в пределах от 1 мкА/см² до 1 мА/см²). Каждая плотность тока сохраняется постоянной в течение 15 – 20 минут и затем измеряется потенциал катода и анода. Измеренные потенциалы пересчитывают относительно нормального водородного электрода, а затем строят кривые катодной и анодной поляризаций, которые являются кривыми прямого хода. При достижении плотности тока 1 мА/см² начинают уменьшать плотность тока и вновь измеряют потенциалы, после чего получают кривые обратного хода.

По полученным кривым определяют перенапряжение водорода, предельный диффузионный ток по кислороду, а также перенапряжение ионизации меди.

Работа №6. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Цель работы – определить основные параметры, характеризующие электродную реакцию (ток обмена) и коэффициенты переноса α и β .

Общие сведения

Поляризационная кривая в широком интервале поляризаций от $-\phi$ до $+\phi$ описывается уравнениями

$$i_k = i^0 \left[\exp\left(\frac{-\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{\beta n F}{RT} \eta\right) \right]; \quad (32)$$

$$i_a = i^0 \left[\exp\left(\frac{\beta n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{-\alpha n F}{RT} \eta\right) \right]. \quad (33)$$

Эти уравнения являются основными уравнениями *замедленного разряда*.

При больших поляризациях $\eta \gg (RT/nF)$ вторые слагаемые уравнений (32) и (33) становятся бесконечно малыми. В этом случае

$$i_k = i^0 \exp\left(\frac{-\alpha n F}{RT} \eta\right); \quad (34)$$

$$i_a = i^0 \exp\left(\frac{\beta n F}{RT} \eta\right), \quad (35)$$

т. е. при больших поляризациях катодный ток совпадает с током разряда, а анодный – с током ионизации. При малых поляризациях $\eta \ll (RT/nF)$ показательные функции могут быть разложены в ряд, при этом можно пренебречь всеми членами разложения, кроме двух. В этом случае

$$\eta_k = -\frac{RT}{nF} \cdot \frac{i}{i^0} \cdot i_k; \quad (36)$$

$$\eta_a = -\frac{RT}{nF} \cdot \frac{i}{i^0} \cdot i_a, \quad (37)$$

т. е. при потенциалах, близких к равновесному, наблюдается линейная зависимость между перенапряжением и поляризующим током с угловым коэффициентом $d\phi/di$, равным

$$\frac{d\phi}{di} = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{i}{i^0}.$$

Анализ поляризационной кривой, представленной на рисунке 8, позволяет определить основные параметры, характеризующие электродную реакцию – ток обмена i^0 и коэффициенты α и β . Для анализа следует воспользоваться участками поляризационной кривой, описываемыми уравнениями (36) и (37), где $\eta \ll (RT/nF)$, либо уравнениями (34) и (35), где $\eta \gg (RT/nF)$. В первом случае угловой коэффициент $\frac{d\phi}{di} = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{i}{i^0}$, откуда можно рассчиты-

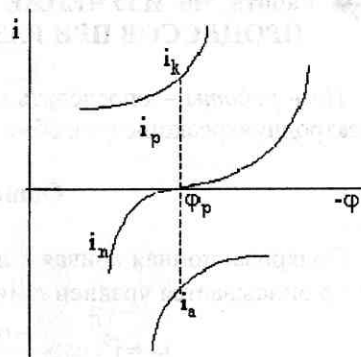


Рис. 8. Поляризационные кривые ионизации водорода и металла

В области больших поляризаций $\eta \gg (RT/nF)$ поляризационная кривая, как отмечалось выше, описывается уравнениями (34) и (35), решив которые относительно η , получим

$$-\eta_k = \frac{2,3RT}{\alpha nF} \lg i^0 + \frac{2,3RT}{\alpha nF} \lg i_k; \quad (38)$$

$$\eta_a = \frac{2,3RT}{\beta nF} \lg i^0 + \frac{2,3RT}{\beta nF} \lg i_a. \quad (39)$$

Следовательно, между перенапряжением перехода при катодном и анодном процессах и логарифмом плотности поляризационного тока в области больших поляризаций существует линейная зависимость, показанная на рисунке 9.

Угловой коэффициент кривой катодной поляризации

$$\frac{d\phi_k}{d \lg i_k} = \frac{2,3RT}{\alpha nF}, \quad (40)$$

анодной –
$$\frac{d\phi_a}{d \lg i_a} = \frac{2,3RT}{\beta nF}. \quad (41)$$

Пересечение катодных и анодных кривых имеет место при $\phi = 0$, соответствующее значение $\lg i = \lg i^0$.

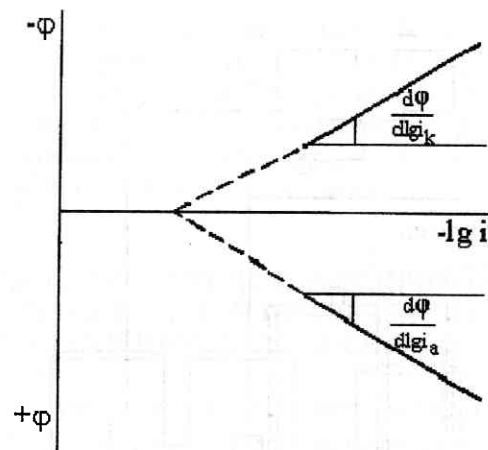


Рис. 9. Схематическое изображение поляризационной кривой в полулогарифмических координатах

Таким образом, поляризационные кривые при больших поляризациях, построенные в полулогарифмических координатах, позволяют определить ток обмена и коэффициенты α и β , при этом их сумма должна равняться 1.

При построении поляризационной кривой в координатах $\phi - (-\lg i)$ пересечение тафелевских прямых имеет место при равновесном потенциале ϕ_p .

Методика выполнения работы

Поляризационная кривая снимается в гальваностатическом режиме, для чего собирается установка по схеме, изображенной на рисунке 10. Электролитическая ячейка должна обеспечивать равномерную поляризацию исследуемого электрода. С этой целью исследуемый электрод (стальная проволока) следует располагать параллельно вспомогательному поляризуемому электроду, а обратную сторону изолировать. Перед работой электрод (стальной) следует зачистить тонкой наждачной бумагой, протереть венской известью для удаления следов жира и хорошо промыть. Для поддержания нужной температуры ячейку помещают в термостат. Испытания проводятся при температуре 30, 40, 50 и 60°.

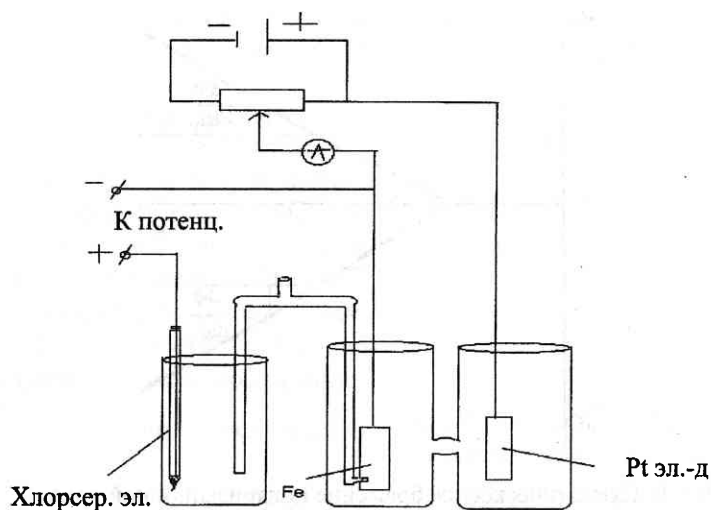


Рис. 10. Схема для снятия поляризационных кривых

Для установления постоянного потенциала электрода под током всегда требуется определённый промежуток времени. Поэтому процедура измерения заключается в том, что каждый раз при подаче на катод определённого поляризуемого тока фиксируется потенциал в течение нескольких минут до постоянного значения. Интервал изменения плотности тока должен быть таким, чтобы соответствующее ему значение изменения потенциала не превышало 10 – 15 мВ. Определить 10 – 15 значений и результаты измерений занести в таблицу.

	J, mA	I, mA/cm ²	lg i	E, мВ	φ, мВ	α	β	i ⁰
30°								
40°								
50°								
60°								

По данным таблицы строится график в координатах $i_k - \phi_{\text{катода}}$ по которому определяется самая медленная стадия. Если на графике имеется прямолинейный участок, то определяющей в этой области потенциала является стадия перехода.

Затем строится график в координатах $\phi - \lg i$. По наклону прямых определяется $d\eta/d \lg i$, равное \tan угла наклона. По формулам (40) и (41) находятся числа переноса α и β . Точка пересечения прямой, построенной в координатах $\phi - \lg i$, с осью абсцисс дает значение $\lg i^0$.

По результатам работы необходимо сделать вывод о влиянии температуры на кинетику электродных процессов.

Работа №7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИРОДЫ ЭЛЕКТРОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ТЕМПЕРАТУРНО-КИНЕТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Цель работы – определить энергию активации электрохимической реакции $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} = \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e$ и исследовать природу поляризации температурно-кинетическим методом.

Общие сведения

Среди различных методов определения природы поляризации важное место занимает температурно-кинетический, предложенный С.В. Горбачовым.

Уравнение Аррениуса

$$\ln k = B - \frac{E}{RT}, \quad (42)$$

связывающее константу скорости химической реакции k с температурой и энергией активации E , может быть применено к электрохимическим процессам. В этом случае k заменяется эквивалентной ей величиной плотности тока i , а энергия активации, зависящая от электродного потенциала, принимается при некотором заданном перенапряжении η :

$$\ln i_\eta = B - \frac{E_\eta}{RT}. \quad (43)$$

Уравнение (43) показывает, что между $\ln i_\eta$ и $1/T$ существует линейная зависимость с углом наклона прямой, характеризующейся величиной $-\frac{E_\eta}{T}$. По энергии активации E_η и зависимости ее от поляризации можно сделать вывод о природе последней.

Если энергия активации практически не зависит от перенапряжения (рис. 11) и совпадает с величиной, характерной для процессов диффузии в водных растворах (12 – 20 кДж/моль), то при электродной реакции имеет место диффузионное перенапряжение. Более высокое значение энергии активации – 40 – 80 кДж/моль, характерное для химических реакций в растворах, и зависимость ее от поляризации (рис. 11), свидетельствует об электрохимическом перенапряжении. При фазовом перенапряжении зависимость $\ln i_\eta$ и $1/T$ выражается кривой с максимумом (рис. 11), соответствующим условиям, при которых наиболее вероятно образование новых центров кристаллизации.

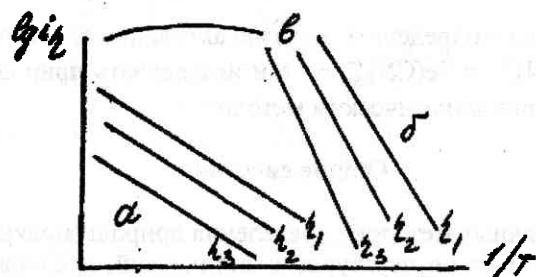


Рис. 11. Зависимость $\ln i_\eta$ от $1/T$ для различных типов поляризации: а – диффузионное; б – электрохимическое; в – фазовое

Методика выполнения работы

Для выполнения работы собирают установку для снятия поляризационных кривых в потенциостатическом режиме (рис. 12).

Постоянство напряжения на электродах электролизера E_z поддерживается при следующих условиях:

1. Ток I_g , протекающий через делитель напряжения, должен быть значительно больше тока в цепи электролизера I_z . Это возможно в том случае, когда сопротивление цепи делителя R_g будет намного меньше сопротивления R_z электролизера и его внешней цепи R_d , которое определяется сопротивлениями измерительного прибора, проводов, контактов.

2. Сопротивление R_d должно также значительно быть меньше внутреннего сопротивления электролизера R_z . В этом случае напряжение на электродах электролизера будет изменяться настолько

меньше, насколько меньше будут иметь значения величины I_z и R_d . Напряжение на электролизере складывается из следующих величин:

$$E_z = \phi_u + \phi_v + E_{om}, \quad (44)$$

где ϕ_u и ϕ_v – потенциалы исследуемого и вспомогательного электродов; E_{om} – падение напряжения на преодоление омического сопротивления электролита, электродов, контактов.

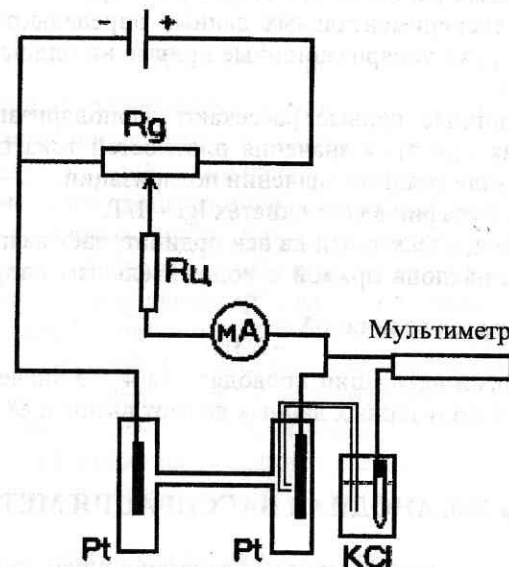


Рис. 12. Схема установки для изучения поляризационных кривых

При условии использования малополяризующего вспомогательного электрода и электролизера с малым E_{om} при потенциостатическом методе можно обеспечить практически постоянный потенциал исследуемого электрода ϕ_u .

Сосуд для измерений с раствором, содержащим по 0,25 моль/л $K_3[Fe(CN)_6]$ и $K_4[Fe(CN)_6]$ и платиновыми электродами, помещают в термостат, в котором его выдерживают при температуре 20 °C 15 – 20 минут. Платиновые электроды предварительно хорошо очищают кипячением в HNO_3 (1: 4) и промывают водой.

Для изучения поляризации реакции $Fe(CN)_6^{4-} = Fe(CN)_6^{3-} + e^-$ исследуемый электрод подключают к положительному полюсу ис-

точника тока, а вспомогательный – к отрицательному. Электрод сравнения должен быть термостатирован вместе с сосудом.

На электролизер подаётся напряжение, которое обеспечивает изменение потенциала исследуемого электрода на 100 – 150 мВ, через 2 – 3 минуты фиксируется ток, устанавливающийся в цепи поляризации, и снимается 8 – 10 его значений.

Аналогичным образом снимают поляризационные кривые при 30, 40 и 50 °С, каждый раз заменяя в сосуде раствор.

На основе экспериментальных данных определяют величину поляризации и строят поляризационные кривые на одном графике в координатах $\varphi - i$.

Поляризационные кривые рассекают изополяризационными линиями, получая при этом значения плотностей тока при различных температурах и постоянном значении поляризации.

Затем строят график в координатах $\lg i - 1/T$.

Тогда отрезок, отсекаемый на оси ординат, даёт величину $\lg B$ (43), а тангенс угла наклона прямой с положительным направлением оси абсцисс выражается величиной $\frac{E}{-2,3R}$.

Расчёт энергии активации проводят для 4 – 5 значений поляризации и на основе полученных данных делают вывод о её природе.

Работа №8. АНОДНАЯ ПАССИВАЦИЯ МЕТАЛЛА

Цель работы – снять анодную поляризационную кривую прямым и обратным ходом потенциостатическим методом на медном электроде.

Общие сведения

Анодный процесс термодинамически возможен, когда

$$E_a > E^\circ + RT/nF \cdot \ln a_{Me^{n+}},$$

т. е. анодный потенциал E_a должен быть положительнее равновесного потенциала металла в данном растворе.

Если взять различные металлы, то способность к анодному растворению, исходя из приведенного термодинамического условия, будет непосредственно определяться электродным потенциалом: чем отрицательнее его значение, тем легче данный металл перевести в ионное состояние.

В области слабой поляризации сдвиг потенциала пропорционален плотности тока. При более сильном отклонении от равновесного потенциала скорость анодного процесса определяется уравнением

$$i = \text{const} \cdot \exp\left\{\frac{an\Delta E_a F}{RT}\right\}.$$

В соответствии с этим анодное перенапряжение, т. е. сдвиг потенциала вследствие анодной поляризации, пропорционально логарифму плотности тока:

$$\Delta E_a = a + b \cdot \lg i.$$

Если постепенно увеличивать потенциал анода, на котором происходит образование ионов металла, то и скорость ионизации будет возрастать, следуя экспоненциальной зависимости. Однако увеличение скорости анодного процесса имеет определенный предел, за которым наступает внезапное, иногда почти полное прекращение растворения, а потенциал электрода скачком возрастает до высоких положительных значений. Этому явлению было дано название *анодной пассивации*. Существует понятие о критической плотности анодного тока, представляющей собой максимальную величину тока, до которой пассивация металла не наступает. Этой плотности тока соответствует вполне определенный *потенциал пассивации*. Критическая плотность анодного тока и потенциал пассивации зависят от природы металла и раствора, в котором протекает ионизация металла.

Методика выполнения работы

При изучении анодной пассивности предпочтительнее использовать потенциостатический метод снятия поляризационных кривых, при котором поддерживается постоянным потенциал электрода, а сила тока, изменяясь со временем, в конечном счете принимает некоторое установившееся значение. Полная кривая анодной поляризации меди в нейтральном хлоридном растворе, полученная потенциостатическим методом, представлена на рисунке 13.

Кривая характеризуется наличием трех отчетливо выраженных ветвей. Ветвь *a* охватывает область потенциалов, непосредственно примыкающих к стационарному потенциалу медного электрода со стороны более положительных значений. В этой области протекает анодный процесс – в хлоридном растворе образуются ионы меди. Вдоль этой ветви поляризационной кривой сила тока возрастает вме-

сте с увеличением потенциала анода. После того как будет достигнут некоторый максимум силы тока, последующее увеличение электродного потенциала сопровождается внезапным резким падением силы тока вследствие перехода электрода в пассивное состояние. Ветвь *b* отвечает пассивному состоянию и отличается постоянством силы тока в относительно широкой области потенциалов. Эта ветвь оканчивается тогда, когда потенциал электрода становится настолько высоким, что начинается новый анодный процесс электрохимического разложения воды с образованием кислорода:

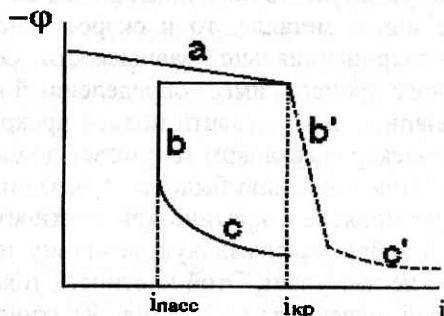
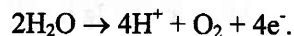


Рис. 13. Полная кривая анодной поляризации меди:
a – область активного растворения; *b* – область пассивации;
c – область выделения кислорода;
ab'c' – гальваностатическая кривая анодной поляризации

Предельная сила тока, при которой возможен активный анодный процесс ионизации металла, называется *критическим током* $i_{кр}$. Скорость растворения металла в пассивном состоянии, пропорциональная силе тока пассивации $i_{пасс}$, обычно значительно меньше, чем $i_{кр}$. Поэтому переход металла в пассивное состояние сопровождается резким торможением скорости процесса ионизации.

Для снятия потенциостатической кривой необходимо собрать схему, указанную на рисунке 14. Источник тока замкнуть на небольшое сопротивление 5 – 10 Ом, ячейкой может служить обычный стакан. Катод берется большой поверхности ($\sim 10 \text{ см}^2$) для уменьшения омического и поляризационного сопротивления, а анод – площадью не более 1 см^2 . Для выполнения работы берется раствор универсальной буферной смеси с $\text{pH} = 6 - 9$ с небольшим добавлением NaCl.

При прямом методе снятия потенциостатической кривой после обычной предварительной подготовки поверхности обоих электродов и выдержки в растворе (при отсутствии внешней поляризации) потенциал поляризуемого электрода постепенно повышают, проходя последовательно ряд значений от стационарного потенциала (около 0,3 В в растворе универсальной буферной смеси с добавкой 0,5 н. NaCl) до 2 В с интервалом 0,1 В. Продолжительность выдержки на каждой точке – 5 минут, при этом следует регистрировать каждый раз силу тока по показаниям микроамперметра. Более длительная выдержка необходима в области потенциалов, в которой происходит пассивация электрода (или при переходе от пассивного состояния в активное при обратном ходе снятия поляризационных кривых).

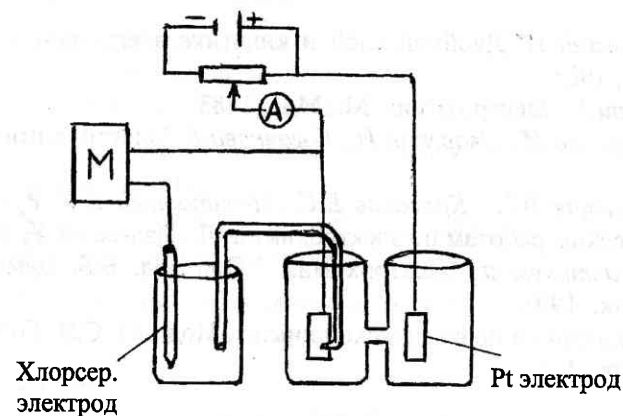


Рис. 14. Установка для снятия кривых анодной поляризации потенциостатическим методом

По результатам снятия поляризационных кривых прямым и обратным ходом строят график в координатах $\phi_a - i$, по которому необходимо найти следующие характеристики анодного поведения меди:

- 1) потенциал пассивации;
- 2) критический ток пассивации;
- 3) потенциал активирования – при обратном ходе снятия поляризационной кривой;
- 4) силу тока в пассивной области поляризационной кривой;
- 5) потенциал начала выделения кислорода.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высш. шк., 1969.
2. Левин А.И. Теоретические основы электрохимии. М.: Metallurgy, 1972.
3. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. М.: Высш. шк., 1987.
4. Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов. М.: Мир, 1983.
5. Герц Г. Электрохимия. М.: Мир, 1983.
6. Корыта И., Дворжак И., Богачкова В. Электрохимия. М.: Мир, 1977.
7. Кравцов В.И., Красиков Б.С., Цвентарный Е.Г. Руководство к практическим работам по электрохимии. Л.: Изд-во ЛГУ, 1979.
8. Практикум по электрохимии / Под ред. Б.Б. Дамаскина. М.: Высш. шк., 1991.
9. Практикум по физической химии / Под ред. С.В. Горбачева. М.: Высш. шк., 1974.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Общие положения	6
Работа №1. Потенциалы металлов в различных электролитах ...	9
Работа №2. Напряжение разложения	14
Работа №3. Перенапряжение диффузии на окислительно-восстановительном электроде. Катодное восстановление йода	18
Работа №4. Измерение перенапряжения водорода в кислых растворах	21
Работа №5. Кривые анодной и катодной поляризации на медном электроде в нейтральном растворе	26
Работа №6. Изучение кинетики электродных процессов при различных температурах	29
Работа №7. Определение природы электродной поляризации температурно-кинетическим методом	33
Работа №8. Анодная пассивация металла	36
Список рекомендуемой литературы	40

Учебное издание

ПРАКТИКУМ ПО КИНЕТИКЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

Автор-составитель
Валентина Павловна Полюдова

Редактор М.В. Королева
Оригинал-макет подготовлен О.М. Хрустальной

Подписано в печать 15.11.2004 г.
Бумага для множительных аппаратов. Ризограф. Формат 60×90 ¹/₁₆.
Гарнитура «Таймс». Усл. печ. л. 2,6. Уч.-изд. л. 2,2. Тираж 100 экз. Заказ 277 .

Издательство Калининградского государственного университета,
236041, г. Калининград, ул. А. Невского, 14