

А.В. Балмасов, Ю.Я. Лукомский

# **ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ**

Иваново

2008

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

А.В. Балмасов, Ю.Я. Лукомский

# **ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ**

Учебное пособие

Иваново 2008

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

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

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

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

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

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

Рецензенты:

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

ISBN 5-9616-0274-6

© Балмасов А.В., Лукомский Ю.Я.,  
2008

© Ивановский государственный  
химико-технологический  
университет, 2008

# 1. ХИМИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 1.1. Законы Фарадея. Выход по току

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

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

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

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

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

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

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

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

Отсюда

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

Уравнение, объединяющее оба закона Фарадея, может быть записано:

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

где  $j$  – *плотность тока* (сила тока, отнесенная к единице поверхности электрода), А/м<sup>2</sup>; А/дм<sup>2</sup>; А/см<sup>2</sup>;  $S$  – площадь электрода, м<sup>2</sup>; дм<sup>2</sup>; см<sup>2</sup>.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## 1.2. Кулонометрия

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

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

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

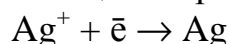
- 1) протекание на рабочем электроде электрохимической реакции с выходом по току, равным 100%;
- 2) достаточно простой и надежный метод определения количества вещества, образовавшегося на рабочем электроде.

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

*Весовой серебряный кулонометр* (рис. 1.1, а):



Реакция на рабочем электроде – катоде:

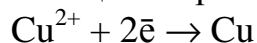


Катодом служит платиновая чашка 1, анод – серебряная пластинка или проволока 2 – помещен в пористый керамический сосуд или мешок из ткани для предотвращения попадания анодного шлама в катодный осадок. Максимально допустимые значения плотности тока:  $j_k - 0,02 \text{ A/cm}^2$ ;  $j_a - 0,2 \text{ A/cm}^2$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

*Весовой медный кулонометр* (рис. 1.1, б):



Реакция на рабочем электроде – катоде:



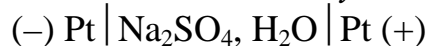
Кулонометр представляет собой электролизер 1 с двумя медными анодами 2 и катодом 3 из меди или латуни. Кроме сульфата меди электролит содержит серную кислоту (для повышения электропроводности раствора), этиловый спирт (для предотвращения окисления катодного осадка меди). Катодная плотность тока не должна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

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

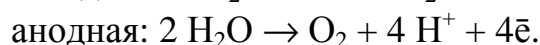
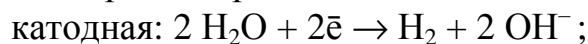
$$Q_F = mz/A; \quad Q_{Kл} = 96500mz/A; \quad Q_{A.ч} = 26,8mz/A; \quad (1.9)$$

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

*Объемный газовый кулонометр* (рис. 1.1, в):



Электродные реакции:



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

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

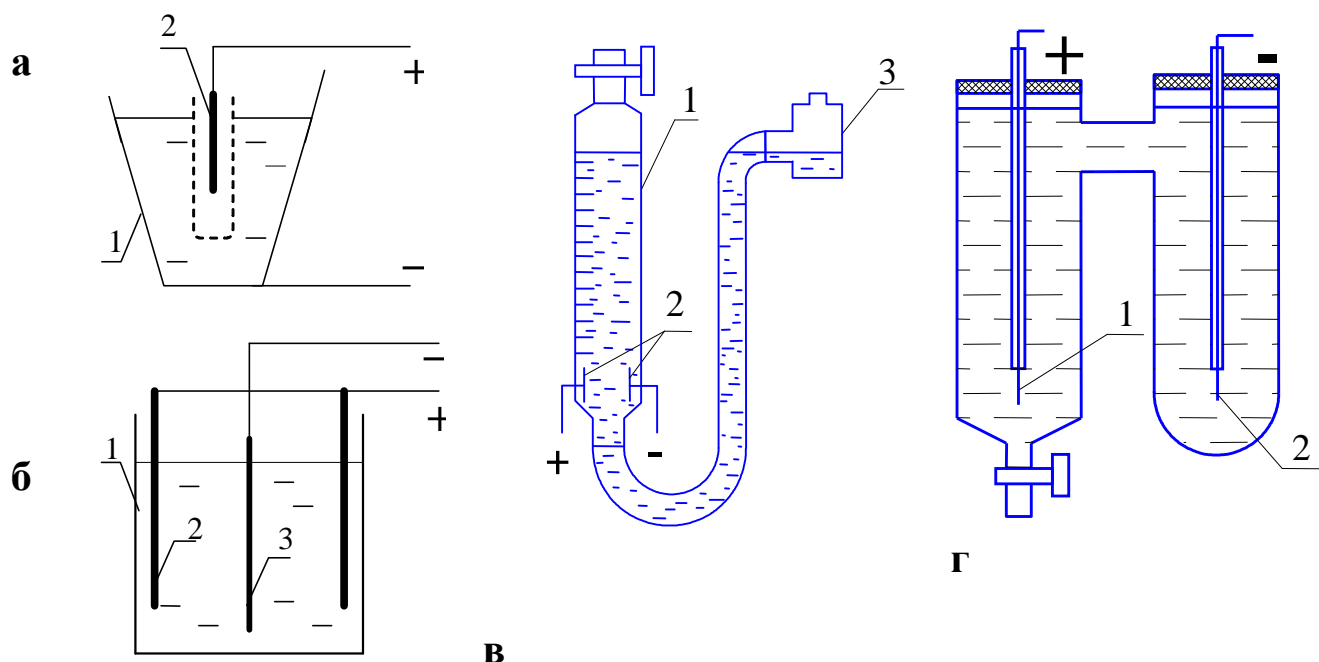


Рис. 1.1. Кулонометры: а – весовой серебряный; б – весовой медный; в – газовый; г – титрационный иодный (описание в тексте)

Расчет количества электричества производится следующим образом. Согласно уравнениям электродных реакций на образование 1 моля водорода требуется 2 фарадея электричества, а на 1 моль кислорода – 4. В соответствии с этим при прохождении через раствор 1 фарадея электричества (96500 Кл или 26,8 А·ч) объем газовой смеси при нормальных условиях составляет 16800 см<sup>3</sup> (11200 см<sup>3</sup> водорода, 5600 см<sup>3</sup> кислорода). Количество электричества определяют по формуле:

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

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

Если давление выражено в мм рт. ст., а объем газовой смеси – в см<sup>3</sup>, формула имеет вид:

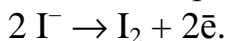
$$Q_F = 2,13 \cdot 10^{-5} \frac{(P - P_1)V}{T}. \quad (1.11)$$

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

*Титрационный иодный кулонометр* (рис. 1.1, г):

(–) Pt | KI, H<sub>2</sub>O | Pt (+)

Реакция на рабочем электроде – аноде:



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

Количество электричества рассчитывается по формуле:

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

где  $V$  – объем раствора тиосульфата натрия, затраченный на титрование  $\text{I}_2$ , мл;  
 $C$  – нормальная концентрация раствора реагента, моль-экв/л.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Работа 1.1. Кулонометрия. Сравнение показаний кулонометров

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

#### Введение

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

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

#### Порядок выполнения работы

1. Подготовка кулонометров к работе.

*Весовой серебряный кулонометр.*

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

*Весовой медный кулонометр.*

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



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

#### Газовый кулонометр.

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

#### Иодный кулонометр.

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

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

3. По окончании опыта выполняют следующие операции.

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

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

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

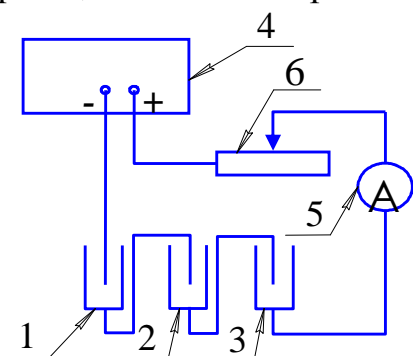


Рис. 1.2. Принципиальная схема установки к работам по кулонометрии: 1; 2; 3 – кулонометры (например, медный, газовый и иодный); 4 – источник постоянного тока (выпрямитель В-24); 5 – многопредельный миллиамперметр; 6 – реостат

Таблица опытных и расчетных данных\*

Условия опыта		Масса катода кулонометра, г		Привес, г	Объем газа, см <sup>3</sup>	Объем Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мл	Количество электричества, Кл			Ошибки			
сила тока, мА	время, мин	до опыта	после опыта				$Q_1$	$Q_2$	$Q_3$	абсолютн.		относит.	
										$\Delta Q_2$	$\Delta Q_3$	$\delta_2$ %	$\delta_3$ %

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

### Обработка опытных данных

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

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

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

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

### Содержание отчета

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

## Работа 1.2. Кулонометрия. Проверка показаний амперметра с помощью кулонометра

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

### Введение

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

### Порядок выполнения работы

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

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