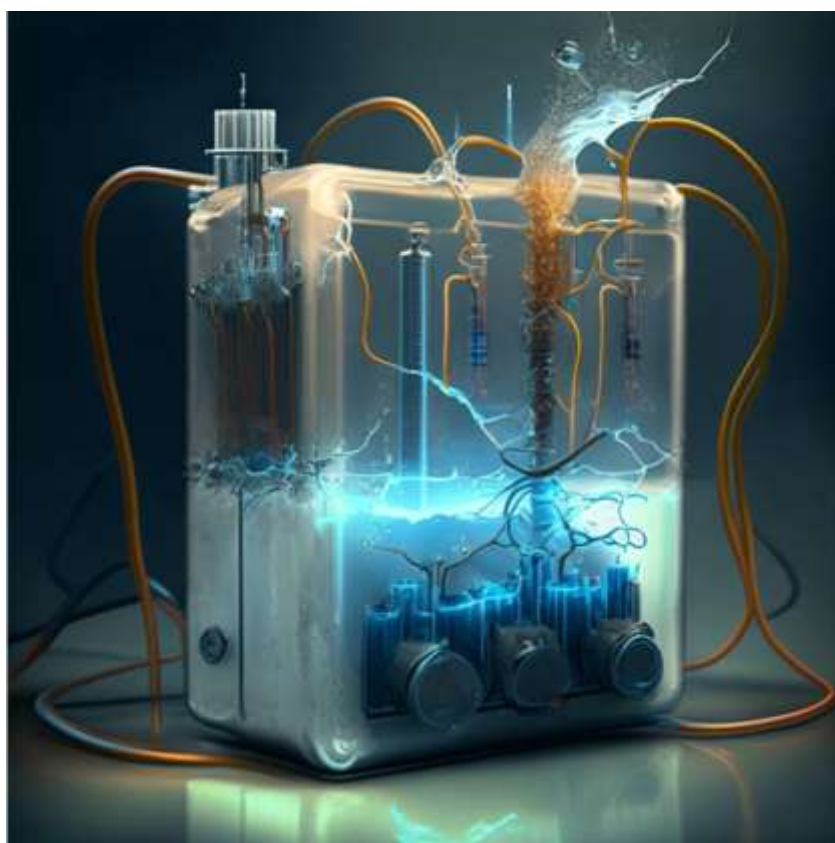


ІІТМО

**ПРАКТИКУМ ПО ЭЛЕКТРОХИМИИ
РАСТВОРОВ И МАТЕРИАЛОВ**



**Санкт-Петербург
2026**

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

ПРАКТИКУМ ПО ЭЛЕКТРОХИМИИ РАСТВОРОВ И МАТЕРИАЛОВ

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

РЕКОМЕНДОВАНО К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ В УНИВЕРСИТЕТЕ ИТМО

по направлению подготовки 12.04.04, 18.04.02

в качестве Учебно-методического пособия для реализации основных
профессиональных образовательных программ высшего образования
магистратуры

ИТМО

Санкт-Петербург
2026

ПРАКТИКУМ ПО ЭЛЕКТРОХИМИИ РАСТВОРОВ И МАТЕРИАЛОВ /
Пономарева А.А., Ситникова В.Е., Тарасов В.Е., Муратова Е.Н. – СПб:
Университет ИТМО, 2026. – 139 с.

Рецензент(ы):

Рябко Андрей Андреевич, кандидат технических наук, младший научный сотрудник лаборатории неравновесных процессов в полупроводниках, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН;

Пособие адресовано студентам, обучающимся по направлениям 12.04.04 Биотехнические системы и технологии, 18.04.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» и содержит сведения о расчетах по гидравлике, теплопередаче, выпаривании и массообменным процессам. Приведены примеры решения задач по всем разделам. В приложении к пособию приведены все необходимые для расчетов справочные данные.

The logo of ITMO University, consisting of the letters 'ITMO' in a bold, black, sans-serif font.

ИТМО (Санкт-Петербург) — национальный исследовательский университет, научно-образовательная корпорация. Альма-матер победителей международных соревнований по программированию. Приоритетные направления: IT и искусственный интеллект, фотоника, робототехника, квантовые коммуникации, трансляционная медицина, Life Sciences, Art&Science, Science Communication.

Лидер федеральной программы «Приоритет-2030», в рамках которой реализуется программа «Университет открытого кода». С 2022 ИТМО работает в рамках новой модели развития — научно-образовательной корпорации. В ее основе академическая свобода, поддержка начинаний студентов и сотрудников, распределенная система управления, приверженность открытому коду, бизнес-подходы к организации работы. Образование в университете основано на выборе индивидуальной траектории для каждого студента.

ИТМО пять лет подряд — в сотне лучших в области Automation & Control (кибернетика) Шанхайского рейтинга. По версии SuperJob занимает первое место в Петербурге и второе в России по уровню зарплат выпускников в сфере IT. Университет в топе международных рейтингов среди российских вузов. Входит в топ-5 российских университетов по качеству приема на бюджетные места. Рекордсмен по поступлению олимпиадников в Петербурге. С 2019 года ИТМО самостоятельно присуждает ученые степени кандидата и доктора наук.

© Университет ИТМО, 2026

© Пономарева А.А., Ситникова В.Е., Тарасов В.Е., Муратова Е.Н., 2026

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМЫХ УЧЕБНЫХ ПОСОБИЙ	5
1. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	6
1.1. СЛАБЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ. ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ.....	6
1.2. АКТИВНОСТЬ И КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.....	13
1.3. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	15
1.4. ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В РАСПЛАВАХ И ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ.....	17
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1.1. ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ	21
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1.2. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	29
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1.3. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ИОННЫХ РАСПЛАВОВ И ЕЕ ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ.....	33
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1.4. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ.	39
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1.5. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИИИ СЛАБОГО ЭЛЕКТРОЛИТА И КОНСТАНТЫ ГИДРОЛИЗА СОЛИ.....	50
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ	58
2. РАВНОВЕСИЕ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЦЕПЯХ	63
2.1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЦЕПИ И ПРОЦЕССЫ В НИХ	63
2.2. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ	66
2.3. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ	67
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2.1. ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИХ СИЛ И ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ	69
3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА.....	84
3.1. ЗАКОНЫ ФАРАДЕЯ. СКОРОСТЬ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ	84
3.2. ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ДИФфуЗИИ.....	86
3.3. ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ПЕРЕХОДА	87
3.4. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА ЭЛЕКТРОДАХ.....	89
3.5. АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ, ПАССИВАЦИЯ И КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ.....	90
3.6. ФАКТОРЫ ВЛИЯЮЩИЕ НА ПРОТЕКАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.....	95
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3.1. ЧИСЛА ПЕРЕНОСА. КУЛОНОМЕТРИЯ	100
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3.2. ЭЛЕКТРОЛИЗ	106
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3.3. ФОРМИРОВАНИЕ НАНОПОРИСТЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ	113
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3.4. ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПРИ ВАРИАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ	124
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3.5. ЦИФРОВАЯ ОБРАБОТКА АСМ ИЗОБРАЖЕНИЙ ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ	130

ВВЕДЕНИЕ

Изучение электрохимии как составной части физической химии невозможно без активного освоения практических навыков, включающих решение расчетных задач и выполнение лабораторных работ. Решение задач способствует глубокому пониманию теоретических основ предмета и формированию устойчивых навыков количественного анализа электрохимических процессов. Несмотря на наличие ряда сборников задач по физической химии, охватывающих различные уровни сложности и тематические области электрохимии, на данный момент отсутствует единое учебное пособие, содержание которого в полной мере соответствовало бы универсальной образовательной программе. Существует ряд материалов, разработанных для обучающихся электрохимических специальностей, и многие задачи в них выходят за пределы программы обычных химических и технологических специальностей, другие не содержат задач по некоторым важным темам. Кроме того, в большинстве из них отсутствуют вопросы теоретического характера.

Поэтому возникла потребность в создании данного краткого методического пособия, ориентированного на самостоятельную работу студентов. Главная задача данного пособия - донести в наиболее сжатой форме основные разделы электрохимии и на конкретных примерах продемонстрировать пути решения наиболее распространённых задач.

Материал расположен в логической последовательности изучаемого курса. Главы соответствуют трём разделам электрохимии (растворы электролитов, электрохимическое равновесие, электрохимическая кинетика) и делятся на более частные разделы, в каждом из которых даётся краткое изложение материала с наиболее важными уравнениями, описывающими свойства систем электрохимические процессы. Следует иметь в виду, что этих уравнений недостаточно для решения ряда задач, поэтому необходимо дополнительно пользоваться различными другими пособиями, в которых более детально излагаются теоретические основы электрохимии.

Разрабатывая алгоритм решения задачи, необходимо исходить из уравнений, содержащих величину, которую нужно рассчитать. Затем выбрать такое уравнение, в котором содержатся величины, данные в условии задачи. Возможно, что такие величины придётся определять, используя другие уравнения и данные задачи. Таким образом, выстраивается цепочка уравнений, после последовательной подстановки в которые исходных данных и полученных промежуточных результатов можно рассчитать искомую величину.

Настоящее учебное пособие предназначено для обеспечения учебного процесса по дисциплинам «Электрохимия в материаловедении», «Теоретическая электрохимия». Содержание пособия направлено на

достижение комплексных результатов обучения и формирование профессиональных компетенций в соответствии с рабочими программами указанных дисциплин. В результате изучения материалов пособия обучающийся должен:

Знать: химическое строение материалов; электрохимические особенности материалов; суть электрохимических процессов; природу электролитов (сильные/слабые), теорию диссоциации; окислительно-восстановительные реакции (ОВР) и электродные потенциалы; принципы работы гальванических элементов и электролизеров; основы электрокоррозии; примеры технологического применения электрохимических процессов.

Уметь: классифицировать материалы в зависимости от их химической природы; обосновывать возможность протекания электрохимических процессов в зависимости от типа материала; записывать катодные и анодные полуреакции; рассчитывать ЭДС гальванических элементов по уравнению Нернста; проводить количественные расчеты электролиза (законы Фарадея).

Владеть навыками: оценивания электрохимических характеристик материалов; решения расчетных задач и выполнения лабораторных работ; прогнозирования свойств материалов в зависимости от его строения.

Методическая структура пособия способствует формированию у студентов необходимых компетенций и обеспечивает необходимый уровень теоретической и практической подготовки для выполнения профессиональных задач в области электрохимии.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМЫХ УЧЕБНЫХ ПОСОБИЙ

Основная литература

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия: учебное пособие. М.: Высшая школа, 1983. 295 с.
2. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия: учебник. М.: Высшая школа, 1984. 519 с.
3. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шашкова И.А. Теоретическая электрохимия. Л.:Химия, 1981. 424 с.
4. Кудряшов И.В., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии. М.: Высшая школа 1991. 527 с.
5. Сборник задач по теоретической электрохимии. Под ред. Ф.И. Кукоза. М.: Высшая школа. 1982. 160 с.
6. Сборник вопросов и задач по физической химии для самоконтроля. Под ред. С.Ф. Белевского. М.: Высшая школа. 1979. 11 с.

7. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономарёвой. Л.: Химия. 1983. 23 с.

Дополнительная литература

1. Корица И., Двораж И., Богачкова В. Электрохимия. М.: Мир, 1977. 472 с.
2. Скорчеллетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов. Л.: Химия. 1973. 264 с.
3. Практикум по физической химии. Под ред. Дамаскина Б.Б. М.: Высшая школа. 1991. 288 с.
4. Эткинс П. Физическая химия. М.: Мир. Т.1. 1980, 580 с.
5. Эткинс П. Физическая химия. М.: Мир. Т.2. 1980, 584 с.
6. Батлер Дж.И. Ионные равновесия. Л.: Химия. 1973. 446 с.

1. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

1.1. Слабые электролиты. Ионные равновесия

Константа диссоциации K слабого электролита, диссоциирующего по схеме:



выражается уравнением:

$$K = \frac{c_+ c_-}{c_{AB}}, \quad 1.2$$

где c_+ , c_- и c_{AB} - молярные концентрации катионов, анионов и недиссоциированных частиц электролита соответственно. Концентрация ионов сорта i , образовавшихся при диссоциации частиц только одного вида (концентрация c), степень диссоциации которых α , равна

$$c_i = \alpha c. \quad 1.3$$

Зависимость степени диссоциации электролита от его концентрации выражается законом разведения Оствальда:

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}. \quad 1.4$$

Если $\alpha \ll 1$ (например, при достаточно высокой концентрации электролита), то

$$K = \alpha^2 c \text{ и } \alpha = \sqrt{\frac{K}{c}}. \quad 1.5$$

Равновесие диссоциации воды описывается величиной ионного произведения

$$K_W = c_{H^+} c_{OH^-}. \quad 1.6$$

Величина водородного показателя pH для растворов *слабых электролитов*:

$$pH = -lg c_{H^+}. \quad 1.7$$

При расчётах ионных равновесий необходимо учитывать влияние на равновесие диссоциации электролита других электролитов раствора, образующих те же (общие) ионы, что и данный электролит. При этом суммарная концентрация общих ионов обусловлена диссоциацией соответствующих электролитов. В разбавленных водных растворах очень слабых кислот и оснований в величины концентраций ионов H^+ и OH^- существенный вклад может вносить диссоциация воды. Однако, в большинстве случаев этим вкладом можно пренебречь.

Пример 1.1. Вычислить степень диссоциации и концентрации всех ионов и недиссоциированных молекул NH_4OH в его 0,1 М растворе.

Решение. При электролитической диссоциации гидроксида аммония (константа диссоциации $1,77 \cdot 10^{-5}$) образуются ионы NH_4^+ и OH^- , а при диссоциации воды - ионы H^+ и OH^- . Следовательно, концентрация ионов OH^- обусловлена диссоциацией и NH_4OH , и воды. Можно допустить, что вклад диссоциации воды в величину c_{OH^-} пренебрежимо мал; далее можно считать, что $\alpha \ll 1$, поэтому из (4) $\alpha = \sqrt{1,77 \cdot 10^{-5}/0,1} = 0.0133$. Концентрация ионов водорода $c_{OH^-} = c_{NH_4^+} = \alpha c = 1,33 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Следовательно, концентрация ионов водорода $c_{H^+} = K_W/c_{OH^-} = 1 \cdot 10^{-14}/1,33 \cdot 10^{-3} = 7,52 \cdot 10^{-12}$ моль/л.

Нахождение концентрации *всех* ионов раствора не будет полным без учета продуктов диссоциации воды. Составленное решение должно включать систему уравнений, содержащих:

- а) константы ионных равновесий в растворе (константы диссоциации и нестойкости, ионное произведение, произведение растворимости);
- б) условия материального баланса: исходная концентрация электролита равна сумме концентраций продуктов его превращения и оставшихся неизменными частиц;
- в) условие электронейтральности: сумма зарядов всех катионов раствора, выраженная через концентрации последних, умноженных на абсолютную величину зарядов ионов, равна аналогичной сумме для анионов.

Точное решение полученной системы уравнений относительно любой из концентраций (рассматриваемое в школьном курсе математики) без использования компьютерных программ может привести к уравнению довольно высокой степени, которое трудно решить. Однако, часто в полученных выражениях можно пренебречь некоторыми слагаемыми, что приводит к довольно простым конечным уравнениям, после решения которых необходимо проверить справедливость сделанных допущений.

Пример 1.2. Вычислить концентрации всех ионов и недиссоциированных молекул уксусной кислоты в её 0,3 М водном растворе.

Решение. Раствор содержит два электролита - уксусную кислоту (обозначим HR) и воду. Для *точного* решения задачи составляется система уравнений. Во-первых, записываются константа диссоциации кислоты

$$K = \frac{c_{H^+}c_{R^-}}{c_{HR}}, \quad 1.8$$

и ионное произведение воды K_W [уравнение (1.5)].

Далее записывается условие материального баланса для уксусной кислоты, означающее, что концентрация c кислоты равна сумме концентраций анионов R^- и недиссоциированных молекул HR , т.е.

$$c = c_{R^-} + c_{HR}. \quad 1.9$$

Также записывается условие электронейтральности, показывающее, что концентрация ионов H^+ равна сумме концентраций анионов R^- и OH^- :

$$c_{H^+} = c_{R^-} + c_{OH^-}. \quad 1.10$$

Четыре уравнения (1.5), (1.7)-(1.9) содержат четыре неизвестные концентрации, т.е. полученную систему решить можно. В растворах, содержащих анионы слабых кислот или катионы слабых оснований, имеет место также гидролиз этих ионов. Однако константы гидролиза $K_h = K_W/K$ не являются самостоятельными, а сводятся к уравнениям (1.5) и (1.7).

Рассмотрим сначала *точное* решение полученной системы уравнений. Выразим величину c_{OH^-} из уравнения (1.5) и подставим её в уравнение (1.9):

$$c_{H^+} = K_W/c_{H^+} + c_{R^-}. \quad 1.11$$

Теперь три уравнения (1.7), (1.8) и (1.10) образуют новую систему с тремя неизвестными концентрациями. Выражая c_{HR} из (1.8) и подставляя её в (1.7), приходим к выражению

$$c_{H^+}c_{R^-} = K(c - c_{R^-}) . \quad 1.12$$

Из уравнения (1.10) концентрация анионов кислоты

$$c_{R^-} = c_{H^+} - K_W/c_{H^+} , \quad 1.13$$

подставляя которую в (1.8), получаем:

$$c_{H^+}(c_{H^+} - K_W/c_{H^+}) = K(c - c_{H^+} + K_W/c_{H^+}) , \quad 1.14$$

что после раскрытия скобок и приведения подобных членов даёт уравнение третьей степени для концентрации ионов водорода:

$$c_{H^+}^2 + Kc_{H^+}^2 - (K_W + Kc)c_{H^+} - K_WK = 0 . \quad 1.15$$

Уравнение (1.14) имеет три корня, один из которых должен быть не мнимым и не отрицательным. Подставляя в (1.14) значения констант ($K = 1,754 \cdot 10^{-5}$, $K_W = 1 \cdot 10^{-14}$) и концентрацию кислоты $c = 0,3$ моль/л, получаем уравнение

$$c_{H^+}^3 + 1,754 \cdot 10^{-5}c_{H^+}^2 - 5,262 \cdot 10^{-6}c_{H^+} - 1,754 \cdot 10^{-19} = 0 .$$

Решать уравнение третьей и более высокой степени без применения компьютерных программ можно, используя различные методы, например, последовательно подбирают *приближённые* величины концентрации, постепенно приближаясь к точному значению. В качестве примера рассмотрим следующий метод.

Функция $y = f(x)$ равна нулю, если параметр x равен корню уравнения $y = f(x) = 0$. Необходимо подбором величины x найти такие его значения x_1 и x_2 , при которых $y_1 < 0$ и $y_2 > 0$ (или наоборот). Точное значение x находится в интервале между x_1 и x_2 . Затем, последовательно сужая этот интервал, подставляя новые значения x из указанного интервала, можно найти величину x с заданной погрешностью, отличающуюся от корня уравнения.

Очевидно, что в растворе кислоты $c_{H^+} \gg 10^{-7}$ моль/л. Обозначим левую часть уравнения (1.15) для любых значений x через y . Подставляя $c_{H^+} = 10^{-2}$ и $c_{H^+} = 10^{-3}$, получаем значения для y соответственно $9,5 \cdot 10^{-7}$ и $-4,2 \cdot 10^{-9}$. Следовательно, $10^{-2} < c_{H^+} < 10^{-3}$. Подстановка $c_{H^+} = 3 \cdot 10^{-3}$ даёт $y = 1,1 \cdot 10^{-8}$, поэтому $1 \cdot 10^{-3} < c_{H^+} < 3 \cdot 10^{-3}$. Если $c_{H^+} = 2,5 \cdot 10^{-3}$, то $y = 2,5 \cdot 10^{-9}$, а если $c_{H^+} = 2,28 \cdot 10^{-3}$, то $y = -5,3 \cdot 10^{-11}$. Можно заметить, что по мере приближения c_{H^+} к точному значению, абсолютная величина y уменьшается. Для вычисления величины c_{H^+} с точностью до $0,001 \cdot 10^{-3}$ минимальное абсолютное значение $y = -1,6 \cdot 10^{-12}$ получается при $c_{H^+} = 2,285 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Следовательно,

искомая величина $c_{H^+} = 2,285 \cdot 10^{-3}$. Из уравнения (1.12) концентрация ацетатных ионов $c_{R^-} = 2,285 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Концентрация молекул уксусной кислоты $c_{HR} = 0,298$ моль/л [из уравнения (1.8)]. И, наконец, $c_{OH^-} = 4,38 \cdot 10^{-12}$ моль/л.

Правильность решения задачи необходимо проверить, подставляя полученные значения концентраций в соответствующие исходные уравнения системы. Из уравнения (1.7) величина $c_{H^+}c_{R^-}/c_{HR} = 1,752 \cdot 10^{-5}$, что с заданной точностью концентрации хорошо совпадает с величиной K .

Анализируя ход решения системы уравнений, можно заметить, что решение можно упростить. Учитывая, что $c_{H^+} \gg 10^{-7}$, а следовательно, $c_{H^+} \gg c_{OH^-}$, слагаемым c_{OH^-} в уравнении (1.9) можно пренебречь, что даёт

$$c_{H^+} = c_{R^-}. \quad 1.16$$

Поэтому можно не учитывать влияние диссоциации воды на концентрацию ионов H^+ , и уравнение (1.5) оказывается лишним. Получается система *трёх* уравнений с *тремя* неизвестными, которую также можно упростить. Учитывая равенство (1.16), из (1.8) $c_{HR} = c - c_{H^+}$ и $K = c_{H^+}^2 / (c - c_{H^+})$, что приводит к квадратному уравнению относительно c_{H^+} :

$$c_{H^+}^2 + Kc_{H^+} - Kc = 0. \quad 1.17$$

Решение последнего уравнения с учётом известных параметров даёт для величины $c_{H^+} = 2,285 \cdot 10^{-3}$, что совпадает с результатом точного решения. Очевидно, что совпадут и результаты вычислений остальных концентраций.

Часто можно получить удовлетворительные результаты приближённого решения системы уравнений, а следовательно, и подобных задач, если допустить (при условии, что $c_{H^+} \gg c_{OH^-}$ или $c_{H^+} \ll c_{OH^-}$), что $\alpha \ll 1$. При этом можно допустить, что для кислоты $c_{H^+} \ll c$, тогда в уравнении (1.17) $Kc_{H^+} \ll Kc$, поэтому $c_{H^+}^2 \approx Kc$ и $c_{H^+}^2 = \sqrt{Kc}$, откуда, после подстановки известных величин, $c_{H^+} = 2,29 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Аналогично для раствора слабого основания $c_{OH^-} = \sqrt{K_b c}$.

Пример 1.3. Вычислить *pH* 0,2 М раствора малеиновой кислоты.

Решение. Малеиновая кислота $C_2H_2(COOH)_2$ (обозначим H_2R) - двухосновная (константы диссоциации $K_I = 1,42 \cdot 10^{-2}$ и $K_{II} = 8,57 \cdot 10^{-7}$). Учитывая, что всегда $K_I \gg K_{II}$, допустим, что вкладом второй степени диссоциации кислоты в концентрацию ионов водорода можно пренебречь. Также допустим, что степень диссоциации $\alpha \ll 1$. Тогда, как было показано выше, $c_{H^+} = c_{HR^-} = \sqrt{K_I c} = \sqrt{1,42 \cdot 10^{-2} \cdot 0,2} = 0,053$

моль/л. Необходимо проверить решение подстановкой соответствующих концентраций в правую часть уравнения для первой константы диссоциации. Концентрация недиссоциированных молекул кислоты $c_{H_2R} = c - c_{H^+} = 0,2 - 0,053 = 0,147$ моль/л. Величина $c_{H^+}c_{HR^-}/c_{H_2R} = 0,053 \cdot 0,053/0,147 = 1,93 \cdot 10^{-2}$, что почти в полтора раза превышает величину K_I , из чего следует, что сделанные допущения не выполняются, и задачу необходимо решать точно.

Следует записать уравнения для констант диссоциации по обеим ступеням с образованием анионов соответственно HR^- и R^{2-} из выражений констант диссоциации:

$$c_{H^+}c_{HR^-} = K_I c_{H_2R} , \quad 1.18$$

$$c_{H^+}c_{R^{2-}} = K_{II} c_{HR^-} . \quad 1.19$$

Диссоциацией воды, величиной c_{OH^-} и уравнением (1.5) пренебрегаем, учитывая довольно высокое значение K_I .

Условие материального баланса: малеиновая кислота (концентрации c) в растворе представлена недиссоциированными молекулами H_2R и анионами HR^- и R^{2-} , т.е.

$$c = c_{H_2R} + c_{HR^-} + c_{R^{2-}} . \quad 1.20$$

Условие электронейтральности:

$$c_{H^+} = c_{HR^-} + c_{R^{2-}} . \quad 1.21$$

Попытаемся решить полученную систему уравнений (1.18-1.21) приближённо, допустив, что вкладом второй ступени диссоциации кислоты в концентрацию ионов водорода можно пренебречь, т.е. из (1.21)

$$c_{H^+} = c_{HR^-} . \quad 1.22$$

Тогда из уравнения (1.19) следует, что $c_{R^{2-}} = K_{II} = 8,57 \cdot 10^{-8}$ моль/л, независимо от общей концентрации кислоты. Равенства (1.18), (1.22) и (1.20) дают уравнение

$$c_{H^+}^2 + K_I c_{H^+} - K_I = 0 ,$$

положительный корень которого (при $c = 0.2$ моль/л) $c_{H^+} = 4,67 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Из уравнения (1.20) $c_{H_2R} = c - c_{HR^-} = 0,152$ моль/л. Для проверки данного решения системы подставляем найденные значения концентраций в уравнение для первой константы диссоциации: $4,67 \cdot 10^{-2} \cdot 4,67 \cdot 10^{-2} /$

$0,153 = 1,425 \cdot 10^{-2}$, что даёт хорошее совпадение с величиной K_I . Поэтому окончательно величина $pH = -\lg c_{H^+} = 1,33$.

Пример 1.4. Вычислить pH раствора гидрокарбоната натрия умеренной концентрации.

Решение. Необходимо принимать во внимание три равновесия: гидролиз анионов HCO_3^- (обозначим HR^-) и их диссоциацию с образованием соответственно молекул H_2CO_3 (обозначим H_2R) и анионов CO_3^{2-} (R^{2-}), а также диссоциации воды. Следовательно, необходимо исходить из двух констант диссоциации:

$$K_I = c_{H^+}c_{HR^-}/c_{H_2R}, \quad 1.23$$

$$K_{II} = c_{H^+}c_{R^{2-}}/c_{HR^-}. \quad 1.24$$

Уравнение материального баланса для соли концентрации c :

$$c = c_{HR^-} + c_{H_2R} + c_{R^{2-}}. \quad 1.25$$

Условие электронейтральности:

$$c_{Na^+} + c_{H^+} = 2c_{R^{2-}} + c_{HR^-} + c_{OH^-}. \quad 1.26$$

Следует ожидать, что $c_{Na^+} \gg c_{H^+}$, а $c_{HR^-} \gg c_{OH^-}$. Тогда уравнение (1.26) с учётом равенства $c_{Na^+} = c$ можно представить в виде:

$$c = 2c_{R^{2-}} + c_{HR^-}. \quad 1.27$$

Вычитая (1.25) из (1.27), получаем, что

$$c_{H_2R} = c_{R^{2-}}. \quad 1.28$$

Выразив последние концентрации из (1.23) и (1.24) и приравняв их друг к другу, получим, что $c_{H^+} = \sqrt{K_I K_{II}}$, т.е. при выполнении описанных выше неравенств (концентрация соли достаточно велика) pH раствора гидрокарбоната натрия (и подобных ему солей) не зависит от концентрации. В данном случае $pH = 8,34$.

Схожие системы уравнений могут быть сформулированы и для растворов солей, способных к гидролизу. В ситуации, когда гидролизу подвергается лишь один из ионов, допускается использование приближений, аналогичных рассмотренным ранее. При этом следует учитывать, что константа гидролиза K_h таких солей может быть выражена

через константу диссоциации K соответствующего слабого электролита, ион которого участвует в процессе гидролиза:

$$K_h = K_W/K, \quad 1.29$$

и для концентрации ионов H^+ и OH^- , определяющих pH среды, получаются уравнения:

$$c_{H^+} = \sqrt{K_h c}, \quad 1.30$$

$$c_{OH^-} = \sqrt{K_h c}, \quad 1.31$$

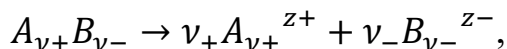
где c - молярная концентрация соли. Уравнения (1.30) и (1.31) применимы к растворам солей, образованных соответственно слабым основанием и слабой кислотой при малой степени гидролиза. Если ион гидролизует ступенчато, то гидролиз, как правило, идёт лишь по первой ступени и в уравнениях (1.30) и (1.31) K_h - константа гидролиза по первой ступени, а в уравнении (1.29) - константа диссоциации слабого электролита по последней ступени.

При гидролизе и катиона, и аниона соли необходимо учитывать равновесия диссоциации обоих слабых электролитов, образующих соль.

1.2. Активность и коэффициенты активности электролитов

При попытке перехода от моделей идеальных растворов к реальным растворам сильных электролитов возникает проблема, так как последние не могут быть выражены в качестве функции первых из-за достаточно сильных отличий свойств, даже при условии равенств концентрации или сильного разбавления реального раствора. Однако переход от модельных идеальных растворов к реальным возможен при замене параметра C – концентрации – *активностью* данного иона a . Экспериментальным путём может быть определена так называемая суммарная активность электролита a_2 , или активность раствора в целом, с использованием методов, применимых к растворам неэлектролитов, условно считая, что в растворе находятся молекулы электролита.

Если сильный электролит $A_{\nu+}B_{\nu-}$ в растворе представлен ионами $A_{\nu+}^{z+}$ и $B_{\nu-}^{z-}$, т.е.



то *средняя ионная активность* a_{\pm} связана с общей активностью соотношением

$$a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{1/(\nu_+ + \nu_-)} = a_2^{1/(\nu_+ + \nu_-)}. \quad 1.32$$

Величину a_{\pm} при молярной концентрации электролита m можно вычислить, зная величину *среднего коэффициента активности* γ_{\pm} :

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} P m, \quad 1.33$$

где $P = (v_+^{v^+} v_-^{v^-})^{1/(v_+ + v_-)}$. Значение γ_{\pm} для растворов, содержащих *лишь один электролит*, приводятся в справочниках.

Введение других электролитов в раствор изменяет величину γ_{\pm} исходного электролита. Это влияние характеризует *ионная сила* раствора:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 m_i, \quad 1.34$$

где $m_i = v_i m$ - концентрация каждого сорта ионов в растворе. При постоянной ионной силе раствора коэффициент активности данного электролита не зависит от концентрации электролита, а также природы и концентрации других электролитов (закон ионной силы).

Рассчитать величину γ_{\pm} электролита с зарядами ионов z_+ и z_- в водных растворах при ионной силе I можно, пользуясь различными приближениями теории Дебая-Гюккеля:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 z_+ |z_-| \sqrt{I}, \quad 1.35$$

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-0,509 z_+ |z_-| \sqrt{I}}{1 + B a \sqrt{I}}, \quad 1.36$$

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-0,509 z_+ |z_-| \sqrt{I}}{1 + B a \sqrt{I}} + 0,1 z_+ |z_-| I. \quad 1.37$$

Уравнение (1.35) можно применять, если $I \leq 0,02$, уравнение (1.36), в котором a - средний радиус (см) гидратированных ионов, $B = 3,3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}$ - при $I \leq 0,2$, уравнение (1.37) при $I \leq 2$.

Пример 1.5. Вычислите средние коэффициенты активности солей в растворе, содержащем 0,012 моль/(1000 г воды) хлорида кальция и 0,018 моль/(1000 г воды) нитрата натрия.

Решение. Так как раствор содержит смесь электролитов, нельзя использовать табличные значения коэффициентов активности, а необходимо рассчитать их, используя соответствующее уравнение Дебая-Гюккеля. Ионная сила раствора в соответствии с уравнением (1.34) равна: $I = 0,5(2^2 \cdot 0,012 + 1^2 \cdot 0,024 + 1^2 \cdot 0,018 + 1^2 \cdot 0,018) = 0,054$. Так как $I > 0,02$, необходимо использовать уравнение (1.36). Для CaCl_2 ($Ba = 1,5$, $z_+ = 2$, $z_- = -1$, $P = 1,587$) $\lg \gamma_{\pm} = -0,175$; $\gamma_{\pm} = 0,0668$. Для NaNO_3 ($Ba = 1$, $z_+ = |z_-| = P = 1$) $\lg \gamma_{\pm} = -0,096$; $\gamma_{\pm} = 0,802$.

1.3. Электропроводность растворов электролитов

Электрическое сопротивление R проводника с постоянной площадью сечения s по всей его длине l описывается уравнением

$$R = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{l}{s}, \quad 1.38$$

где κ - удельная электропроводность раствора, связанная с эквивалентной электропроводностью зависимостью (при нормальной концентрации последнего c)

$$\lambda = \kappa/c. \quad 1.39$$

Если величины κ и λ выражаются соответственно в $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ и $\text{См} \cdot \text{см} \cdot \text{моль}^{-1}$, а концентрация в моль/л, то в числителе уравнения (1.39) появляется множитель 1000.

Степень диссоциации α слабого электролита связана с величиной λ его раствора уравнением:

$$\alpha = \lambda/\lambda_0, \quad 1.40$$

где λ_0 - эквивалентная электропроводность электролита при бесконечном разведении (или предельная эквивалентная электропроводность), равная сумме предельных подвижностей λ_i^0 (эквивалентных электропроводностей) ионов:

$$\lambda_0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0. \quad 1.41$$

Подвижность иона λ_i пропорциональна абсолютной скорости иона u_i^0 :

$$\lambda_i = F u_i^0, \quad 1.42$$

где F - число Фарадея, равное $96487 \approx 96500$ Кл/моль.

Зависимость эквивалентной электропроводности очень разбавленных растворов сильных электролитов от нормальной концентрации выражается уравнением (закон квадратного корня, установлен Кольраушем):

$$\lambda = \lambda_0 - B\sqrt{c}, \quad 1.43$$

где B - константа. При более высоких концентрациях (до 0,1 моль/л) выполняется зависимость

$$\lambda = \lambda_0(1 - a\sqrt{c} + bc), \quad 1.44$$

где a и b - константы, приводимые в справочниках, c - молярная концентрация.

Вклад ионов i в общую силу тока, переносимую раствором электролита определенной концентрации, называется *числом переноса* и определяется подвижностями всех ионов раствора, полученных при диссоциации электролита:

$$t_i = Q_i/Q = \lambda_i / \sum_i \lambda_i, \quad 1.45$$

где Q_i - количество электричества, перенесённого ионами сорта i , Q - количество электричества, прошедшего через раствор за время τ и вызвавшего вступление в полуреакцию с участием n электронов или образование в результате её m граммов вещества, подчиняющееся закону Фарадея

$$m = MQ/(nF) = MI\tau/(nF), \quad 1.46$$

где M - молярная масса, I - сила тока.

Для раствора одного электролита

$$t_+ = \lambda_+ / (\lambda_+ + \lambda_-); \quad t_- = \lambda_- / (\lambda_+ + \lambda_-). \quad 1.47$$

Если раствор сильно разбавлен по ионам, то в уравнении (1.45) и (1.47) можно использовать предельные подвижности λ_i^0 .

Прохождение постоянного тока через раствор вызывает изменение количества вещества электролита у катода и у анода соответственно Δn_k и Δn_a :

$$t_+ = \Delta n_a / (\Delta n_k + \Delta n_a); \quad t_- = \Delta n_k / (\Delta n_k + \Delta n_a). \quad 1.48$$

Пример 1.6. При 25°C эквивалентная электропроводность 0,01 М соляной кислоты равна 412 См · см² · моль⁻¹, число переноса катиона водорода равно 0,825. Вычислить абсолютную скорость хлорид-иона в данном растворе.

Решение. Для нахождения из уравнения (1.42) абсолютной скорости иона нужно знать его подвижность, которую можно определить, зная эквивалентную электропроводность электролита и число переноса данного иона. Следовательно, для иона Cl^- $t_- = 1 - 0,825 = 0,175$; $\lambda_- = 412 \cdot 0,175 = 72,2$ См · см² · моль⁻¹ и абсолютная скорость хлорид-иона равна: $u_-^0 = \lambda_- / F = 72,2 / 96500 = 7,48 \cdot 10^{-4}$ см/с.

Пример 1.7. В стеклянной трубке постоянного диаметра 7 мм находится раствор электролита, концентрация которого 0,08 моль/л. В трубку помещены два электрода в виде металлических дисков того же диаметра, причём плоскости дисков перпендикулярны оси трубки, а расстояние между ними 2,5 см. Вычислить константу описанной ячейки и сопротивление раствора в ячейке, если раствор включает: а) уксусную кислоту; б) сульфат натрия.

Решение. Принимая во внимание постоянство площади сечения проводника по длине, равной площади поверхности электродов, константа ячейки A равна отношению l/s уравнения (1.38), т.е. $A = l/(\pi d^2/4) = 2,5/(3,14 \cdot 0,7^2/4) = 6,50 \text{ см}^{-1}$.

Величину сопротивления можно найти из уравнения (1.38), для чего необходимо знать удельную электропроводность раствора. Последнюю можно рассчитать из уравнения (1.39), определив предварительно эквивалентную электропроводность раствора.

а) Величину эквивалентной электропроводности раствора слабого электролита установленной концентрации можно определить по уравнению (1.40), для чего необходимо знать степень диссоциации слабого электролита и его эквивалентную электропроводность при бесконечном разведении. Принимая, что значение $\alpha \ll 1$, по уравнению (1.4) для заданного раствора уксусной кислоты (нормальная концентрация равна молярной) составит $\sqrt{1,754 \cdot 10^{-5}/0,08} = 0,0148$ и действительно много меньше единицы. Величина λ_0 , как сумма табличных значений подвижностей ионов H^+ и CH_3COO^- равна $390,7 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}$. Поэтому $\lambda = \alpha \lambda_0 = 5,78 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}$. Следовательно, из (1.39) $\kappa = 4,63 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, а сопротивление раствора из уравнения (1.38): $R = 6,50/(4,63 \cdot 10^{-4}) = 1,41 \cdot 10^4 \text{ Ом}$.

б) Эквивалентная электропроводность раствора сульфата натрия (сильный электролит) из уравнения (1.44) с использованием табличных значений констант равна: $\lambda = 129,0 \cdot (1 - 1,39\sqrt{0,08} + 1,50 \cdot 0,08) = 93,7 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}$. Из (1.39) $\kappa = 1,50 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ (численное значение нормальности вдвое больше величины молярности), а сопротивление раствора из уравнения (1.38): $R = 6,50/(1,50 \cdot 10^{-2}) = 434 \text{ Ом}$.

1.4. Ионная проводимость в расплавах и твердых электролитах

Расплавы солей. В электрохимических технологиях особое значение имеют несколько классов расплавов солей: карбонатные, служащие электролитами в высокотемпературных топливных элементах; галогенидные системы, широко применяемые в электрометаллургических процессах; а также оксометаллатные расплавы (например, K_2MoO_4 ,

Na_2WO_4), используемые в катодных процессах осаждения тугоплавких металлов.

При плавлении большинства солей наблюдается увеличение объёма в пределах 10–25%. Исследование структуры кристаллической и жидкой фаз показывает, что в расплавах электролитов наблюдается лишь ближний порядок. Согласно данным рентгеноструктурного анализа расплавленных солей выявляют общие закономерности их строения: наблюдается уменьшение межионных расстояний между ионами противоположных зарядов и, наоборот, увеличение расстояний между одноимёнными ионами по сравнению с их расположением в кристаллической решётке, в среднем на 0,01–0,02 нм. Кроме того, фиксируется снижение координационного числа ионов в расплавленном состоянии по отношению к твёрдой фазе.

Одной из наиболее признанных моделей, описывающих структуру ионных расплавов, является квазикристаллическая модель. В её рамках расплав рассматривается как дезорганизованная кристаллическая решётка, в которой сохраняется ближний порядок, но присутствует значительное количество дефектов – вакансий, что образует так называемую структуру «швейцарского сыра». Наличие этих вакансий обуславливает увеличение объёма при плавлении и существенно влияет на процессы переноса в ионных расплавах. Энергетические характеристики вакансий оцениваются по аналогии с энергией образования газовых пузырьков в жидкостях, а их экспериментальное исследование базируется, в частности, на данных по сжимаемости расплавов. Объём вакансий при температурах, близких к точке плавления, составляет несколько $\text{см}^3/\text{моль}$ и, как правило, возрастает линейно с увеличением температуры. В ряде случаев вакансии сохраняются при переходе расплава в стеклообразное состояние, что даёт возможность детального изучения их структуры.

Электрическая проводимость расплавов индивидуальных соединений во многом определяется характером химической связи в их твёрдом состоянии. Соединения с ионным типом связи, такие как галогениды металлов первой и второй группы, демонстрируют высокую электропроводность в расплавленном виде. В отличие от них, вещества с преобладанием ковалентных связей (например, BCl_3 , AlCl_3 , SiCl_4 , TiCl_4 , PCl_5 и др.) демонстрируют околонулевую проводимость. При движении вниз в периодической таблице наблюдается рост электропроводности при уменьшении кристаллического радиуса катиона, что качественно объясняется отсутствием сольватных оболочек в расплаве. Аналогичная тенденция фиксируется и для галогенидов щелочных металлов (за исключением соединений лития), где проводимость увеличивается в ряду I^- – Br^- – Cl^- . Однако в системах, включающих катионы с различной валентностью, решающим фактором снижения электропроводности выступает увеличение заряда катиона, а не изменение его ионного радиуса.

Кислородсодержащие анионы солей занимают промежуточное положение между расплавами галогенидов и оксидов по температуре плавления (~900 К и выше). Основное отличие таких систем от галогенидных заключается в наличии множества химических равновесий с участием кислородсодержащих ионов. Например, в случае карбонатов отмечается образование бикарбонатных ионов (доноров протонов) при поглощении влаги из окружающей среды. Для оксометаллатных расплавов характерна склонность оксоионных фрагментов к полимеризации, что ещё больше сближает их структурные и термодинамические характеристики с оксидными расплавами.

Твёрдые электролиты. Понятие «твёрдый электролит» охватывает широкий спектр твёрдофазных материалов, объединённых общей особенностью — определяющим вкладом ионной подвижности в механизмы электропроводности. Включение этой темы в главу, посвящённую дефектам и диффузионным процессам в твёрдых телах, обусловлено тем, что перенос заряда в твёрдых электролитах осуществляется преимущественно за счёт миграции ионов. Эти ионы, в свою очередь, участвуют в формировании структурных дефектов, возникающих как вследствие тепловых флуктуаций, так и под действием внешнего электрического поля. Таким образом, изучение структурных и динамических характеристик твёрдых электролитов тесно связано с анализом несовершенств в реальных кристаллах.

Твёрдые электролиты представляют собой твёрдофазные материалы, в которых электрическая проводимость обусловлена преимущественно или исключительно ионной подвижностью. Диапазон значений проводимости таких ионных проводников охватывает несколько порядков величины. В зависимости от доминирующего типа носителей заряда — ионов или электронов — материалы подразделяются на ионные проводники и полупроводниковые материалы. Электронный вклад в суммарную электропроводность зависит как от температурного режима, так и от величины приложенного тока. В частности, в некоторых твёрдых электролитах наблюдается исчезновение ионной проводимости при снижении температуры, напротив, повышение температуры может приводить к уменьшению доли электронной проводимости в общем токе.

Для ковалентных кристаллов, как правило, нехарактерны свойства твёрдых электролитов. Соединения с преобладанием ковалентных связей формируют устойчивые кристаллические решётки, в которых структурные единицы не участвуют в переносе заряда под воздействием электрического поля. Тем не менее, особенности кристаллической структуры таких материалов могут допускать диффузию посторонних атомов. Например, в кристалле диоксида кремния (SiO_2) возможно наличие примесных атомов, обладающих повышенной подвижностью, что обусловлено сравнительно высокими коэффициентами их диффузии в данной матрице.

Наиболее многочисленную группу кристаллических твёрдых электролитов составляют ионные кристаллы. В зависимости от температурного диапазона эксплуатации, такие материалы могут демонстрировать либо преимущественно ионную проводимость, либо сочетание ионной и электронной (полупроводниковой) проводимости.

Электрохимические свойства молекулярных кристаллов обусловлены способностью к диффузии как собственных структурных единиц, так и внедрённых примесных ионов. Так, например, обычный лёд характеризуется рыхлой гексагональной кристаллической решёткой, в которой каждый атом кислорода окружён четырьмя другими атомами кислорода, образующими тетраэдрическое окружение. Такая структура способствует миграции значительного количества посторонних молекул или ионов, что влияет на электропроводность материала.

Аморфные соединения по численности и функциональной значимости сопоставимы с кристаллическими твёрдыми электролитами, однако их классификация по характеру проводимости представляет значительные затруднения ввиду отсутствия регулярной кристаллической структуры. Особую подгруппу среди аморфных твёрдых электролитов составляют ионообменные смолы — нерастворимые высокомолекулярные полимерные материалы, обладающие электролитическими свойствами.

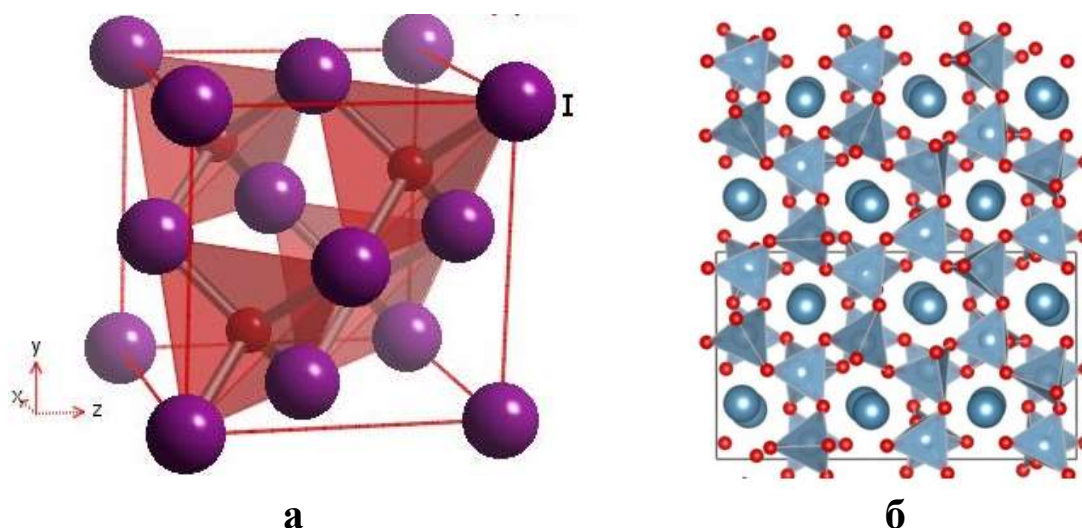


Рисунок 1. Структура модельного кристалла α -AgI (а) и кристалл с полиэдрическим представлением одной из подрешеток (в полиэдрическом виде представлены AlO_4 – тетраэдры, шарики – атомы Ca)

Характерным примером служит структура модельного кристалла α -AgI (см. рис. 1а), в которой анионы иода формируют устойчивый кристаллический каркас, а катионы серебра могут занимать до 12 тетраэдрических позиций в пределах элементарной ячейки. Для описания такой разреженной структуры, в которой отсутствует дальний порядок для

ионного подрешётки одного типа, было введено наглядное, хотя и не вполне строгое с научной точки зрения, понятие «квазирасплавленной подрешётки». В соответствии с этим представлением жёсткая анионная подрешётка рассматривается как находящаяся в состоянии «катионного расплава».

Подвижные ионы способны достаточно свободно мигрировать по объёму кристаллической структуры, за исключением областей, занятых ионами жёсткого остова. В связи с этим более корректным представляется использование термина «проводящее пространство» внутри кристаллической матрицы, а не «ионный расплав». Подобный качественный подход получает обоснование в рамках полиэдрической модели одной из ионных подрешёток кристалла (см. рис. 1б), позволяющей визуализировать возможные траектории миграции подвижных ионов.

Лабораторная работа 1.1. **Измерение электропроводности растворов**

Теоретические основы метода

Электрическое сопротивление R проводника (Ом) определяется линейными размерами проводника (l) и площадью поперечного сечения (S) посредством уравнения:

$$R = \frac{\rho l}{S} \quad 1.49$$

где ρ – удельное сопротивление проводника. При работе с растворами электролитов, как правило, оперируют не сопротивлением, а обратной величиной – проводимостью, измеряемой в сименсах (См). Явление переноса заряда такими проводниками обуславливается направленным движением свободных ионов при приложении электрического поля в электродном пространстве [1]. В то же время движение ионов тормозится молекулами растворителя, что обуславливает сопротивление в данном типе проводников. Сопротивление растворов тем выше, чем выше вязкость используемого в системе растворителя.

В электрохимических исследованиях широко применяется производная от общей проводимости — удельная электропроводность раствора (χ), выражаемая в сименсах на метр (См/м). Эта величина количественно отражает плотность электрического тока при градиенте электрического потенциала, равном 1 В/м, в направлении ионного переноса. Значение χ определяется совокупным влиянием концентрации, заряда и электрофоретической подвижности ионов, что обуславливает зависимость данного параметра от природы и концентрации растворённого вещества, а также от температуры раствора [1].

При анализе удельной электропроводности необходимо различать растворы сильных и слабых электролитов. Для слабых электролитов, таких как слабые кислоты и основания, увеличение концентрации на начальном этапе сопровождается ростом проводимости за счёт повышения числа ионов в объёме раствора. Однако по мере дальнейшего повышения концентрации наблюдается дефицит молекул воды, необходимых для полноценной гидратации ионов, что приводит к затруднению процессов электролитической диссоциации. В результате снижается как степень, так и константа диссоциации, что, в свою очередь, вызывает снижение удельной электропроводности после достижения её максимального значения.

На графике зависимости удельной электропроводности сильных электролитов от концентрации наблюдается наличие максимума. В случае сильноразбавленных электролитов данная зависимость близка к линейной. Данное явление обосновывается прямой пропорциональностью между концентрацией электролита и числом носителей заряда, а также отсутствием значимого взаимного влияния между ионами.

В то же время при переходе к концентрированным растворам линейный характер зависимости удельной электропроводности от концентрации утрачивается из-за вклада электрофоретического и релаксационного эффектов. Данные эффекты оказывают тормозящее воздействие на ионы в растворе, превышающее прирост проводимости, обусловленный увеличением числа носителей зарядов, что приводит к снижению удельной электропроводности раствора.

В практической электрохимии широкое применение находит величина эквивалентной электропроводности раствора, которая характеризует проводимость такого объёма раствора, в котором содержится один моль-эквивалент растворённого вещества. При этом условие измерения предполагает нахождение раствора между двумя плоскими, параллельно расположенными электродами, отстоящими друг от друга на фиксированное расстояние, равное 1 см. Эквивалентная электропроводность отражает способность ионов, образующихся при диссоциации вещества, переносить электрический заряд и является функцией как природы электролита, так и концентрации раствора. На её величину оказывают влияние такие факторы, как степень диссоциации, подвижность ионов в электрическом поле и межионные взаимодействия, проявляющиеся в растворах различной концентрации. Если удельная электропроводность раствора χ выражена в системе единиц СИ в $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$, то для перехода к эквивалентной электропроводности используется соответствующее уравнение, устанавливающее связь между этими двумя характеристиками проводимости. Это позволяет количественно оценивать поведение электролитов в растворе и сопоставлять их электрические свойства в стандартных условиях:

$$\lambda = \frac{1000\chi}{c} \quad 1.50$$

где c (моль-экв/л) – концентрация, а λ – в См·см²·моль-экв⁻¹. На величину λ также влияют природа и концентрация раствора, температура.

По мере увеличения степени разбавления электролитического раствора наблюдается постепенный рост эквивалентной электропроводности λ , которая при стремлении концентрации к нулевым значениям асимптотически приближается к определённой предельной величине λ_0 . Эта величина носит название эквивалентной электропроводности при бесконечном разбавлении и отражает условие, при котором межионные взаимодействия в растворе практически отсутствуют, а ионы проявляют свою максимальную подвижность в электрическом поле. Согласно закону Кольрауша, предельная эквивалентная электропроводность λ_0 аддитивна и определяется как сумма вкладов, вносимых отдельными ионами, то есть предельных эквивалентных электропроводностей (или ионных подвижностей) каждого из них. Математически данное положение выражается уравнением (1.41), где для каждого катиона и аниона учитываются их индивидуальные предельные значения λ_i^0 . Таким образом, λ_0 представляет собой фундаментальную характеристику электролитов, используемую как для расчётов ионных подвижностей, так и для анализа степени диссоциации электролитов и установления закономерностей электропроводности в разбавленных растворах.

Подвижности ионов λ_i^0 определяются концентрацией сильного электролита и уменьшаются с её увеличением, что обусловлено влиянием электрофоретического и релаксационного эффектов [1].

Отношение λ к λ_0 равно степени диссоциации α слабых электролитов (1.40), а для сильных электролитов указанное отношение называется *коэффициентом электропроводности* f_λ :

$$f_\lambda = \lambda/\lambda_0 \quad 1.51$$

Исходя из уравнения (1.40) и используя закон разбавления Оствальда, можно получить выражение, позволяющее определить значение константы диссоциации слабого электролита K , основываясь на экспериментальных данных по электропроводности его раствора [1].

$$K = \frac{\lambda^2 c}{\lambda_0(\lambda_0 - \lambda)} \quad 1.52$$

В случае малых концентраций эквивалентная электропроводность *сильных* электролитов описывается уравнением:

$$\lambda = \lambda_0 - a\sqrt{c} \quad 1.53$$

где a – константа. Уравнение (1.53) используется для определения λ_0 сильных электролитов путем измерения λ при различных c и экстраполяцией полученной зависимости на $c = 0$ [1].

Экспериментальное определение электропроводности раствора электролита осуществляется путём измерения его электрического сопротивления с использованием специально сконструированных электрохимических ячеек, предназначенных для проведения подобных исследований. При этом полученные экспериментальные данные позволяют рассчитать удельную электропроводность раствора χ на основе уравнения (1.49). Однако корректность и точность данного расчёта могут быть обеспечены лишь при строгом соблюдении ряда условий. Одним из ключевых факторов является необходимость поддержания постоянного значения поперечного сечения проводника на всём протяжении его длины. Нарушение этого условия приводит к искажению распределения электрического поля в объёме раствора, что вызывает отклонения в измеряемых величинах сопротивления и, как следствие, приводит к ошибкам при вычислении удельной электропроводности. На практике реализация данного требования весьма затруднительна. Также на измеряемые значения сопротивления раствора оказывают те его участки, которые находятся вне межэлектродного пространства. Поэтому для возможности учета влияния конструктивных особенностей ячейки на процесс измерения, вводится понятие – константа ячейки (A), главный вклад в которую вносит отношения расстояния между электродами к площади их поверхности. С учётом данной величины уравнение (1.49) может быть преобразовано к виду:

$$R = A/\chi \quad 1.54$$

Другим немаловажным фактором, затрудняющим прямое измерение сопротивления раствора, является протекание ОВР на электродах при протекании измерительного электрического тока. Протекание данных ОВР требует затраты дополнительной энергии на преодоление потенциального барьера на границе раздела фаз металл|раствор. Данное явление получило название «поляризация электродов». Таким образом, общее падение напряжения на электрохимической ячейке состоит из падения напряжения на сопротивлении раствора и сумме поляризационных

эффектов на электродах. Для устранения получаемого завышения применяются два основных метода [1].

Первым вариантом является использование платиновых электродов, обладающих развитой пористой структурой, что многократно увеличивает площадь их поверхности, тем самым снижая плотность тока и поляризацию.

Альтернативный метод измерения сопротивления растворов электролитов основан на применении переменного электрического тока. Такой подход позволяет существенно снизить влияние поляризационных эффектов, неизбежно возникающих при использовании постоянного тока. На практике наиболее широко применяется мостовая схема, в основе которой лежит замкнутый четырёхугольный контур, составленный из четырёх сопротивлений. В данную схему на одну диагональ подаётся напряжение небольшой амплитуды переменного тока, тогда как вторая диагональ соединяется с измерительным прибором — гальванометром, подключённым через выпрямительный блок.

Регулировка сопротивлений в плечах моста осуществляется с целью достижения его балансировки, которая фиксируется по нулевому отклонению стрелки гальванометра. В такой конфигурации измеряемое сопротивление раствора выражается через известные сопротивления элементов схемы. При этом, в большинстве практических случаев, два из четырёх сопротивлений моста выбираются постоянными, с заранее заданным отношением их величин, равным 10^m , где m представляет собой малое положительное целое число. Такой подход обеспечивает удобство настройки схемы, повышение точности измерений и позволяет охватывать широкий диапазон исследуемых сопротивлений. При данной равновесной конфигурации искомое сопротивление раствора в ячейке определяется сравнением с регулируемым сопротивлением R' :

$$R_x = R' \cdot 10^m.$$

Выполнение работы

Приготовить растворы в термостатируемых мерных колбах объёмом 250 мл путем растворения навески, взятой на аналитических весах. Термостатирование колб с растворами должно происходить в течение всего эксперимента. Взвешивание веществ необходимо проводить с использованием аналитических весов. Также термостатированию подвергается мерная колба со стандартным раствором KCl. Перед началом измерений требуется убедиться, что температура в термостате соответствует заданному значению.

Перед началом эксперимента необходимо неоднократно промыть измерительную ячейку дистиллированной водой, избегая попадания капель воды между электродами при сливе. После производится трехкратное

промывание ячейки стандартным раствором KCl, используя при каждом промыве по 20–30 мл раствора. Далее необходимо заполнить ячейку стандартным раствором до отметки. В ходе последующих измерений уровень раствора в ячейке должен оставаться неизменным и соответствовать указанной метке.

Ячейка со стандартным раствором устанавливается в термостате таким образом, чтобы уровень раствора в ячейке совпал с уровнем воды в термостате. Электроды ячейки подключаются к клеммам измерительного моста. Если в ячейку предварительно был залит термостатированный раствор, измерение электрического сопротивления может быть начато немедленно. В противном случае перед началом измерений следует выдержать экспозицию не менее 15 минут для достижения термического равновесия.

По завершении процедуры измерения ячейку в сборе с держателем аккуратно извлекают из термостатирующего устройства, после чего производят слив исследуемого раствора. Затем ячейку вновь заполняют тем же раствором, предварительно доведённым до температуры термостатирования, и выполняют повторное измерение сопротивления. Сравнение полученных данных проводится по критерию совпадения значений: если величина сопротивления, зарегистрированная при повторном измерении, отличается от исходного результата более чем на одну единицу в третьем значащем разряде, серия измерений должна быть выполнена повторно для обеспечения достоверности. Окончательное значение сопротивления принимается равным среднему арифметическому двух наиболее близких результатов, полученных при последовательных измерениях, что позволяет минимизировать случайные погрешности и повысить точность определения искомого параметра.

По завершении измерений со стандартным раствором калибровочной серии необходимо провести тщательную процедуру очистки измерительной ячейки. Для этого её многократно промывают дистиллированной водой с целью удаления следов электролита, а также дополнительно обрабатывают раствором с минимальной исследуемой концентрацией, что обеспечивает постепенный переход к последующей стадии эксперимента и минимизирует риск внесения систематической ошибки. После завершения промывки приступают к измерению раствора с наименьшей концентрацией электролита в соответствии с методикой, описанной ранее. В дальнейшем, по мере увеличения концентрации исследуемых растворов, использование дистиллированной воды для промывки становится нецелесообразным. На данном этапе очистка ячейки осуществляется исключительно самим исследуемым раствором, что гарантирует сохранение корректных условий измерений. В случаях, когда проводится переход к раствору, отличающемуся по качественному составу (например, содержащему иные ионы или ионные соотношения), требуется

полная регенерация измерительной ячейки. Для этого промывка выполняется в полном объеме с обязательным использованием дистиллированной воды, что обеспечивает полное удаление следов предыдущего раствора и предотвращает перекрестное загрязнение системы.

При проведении измерений в области низких концентраций электролитов необходимо учитывать, что существенный вклад в величину регистрируемой удельной электропроводности раствора (χ') вносит собственная электропроводность растворителя, а именно воды, использованной для приготовления растворов [1]. В связи с этим для обеспечения корректности получаемых данных требуется предварительное определение сопротивления исследуемой воды, которое затем используется при последующих расчетах. Перед выполнением измерений ячейка должна быть многократно промыта той же водой, на основе которой готовились растворы, что позволяет исключить влияние посторонних ионов и минимизировать вероятность возникновения систематической ошибки, обусловленной загрязнениями. Окончательное (скорректированное) значение удельной электропроводности раствора (χ), учитывающее вклад электропроводности воды (χ_w), вычисляется по соответствующему выражению:

$$\chi = \chi' - \chi_w \quad 1.55$$

По завершении выполнения эксперимента ячейка неоднократно промывается дистиллированной водой, заполняется ею же и фиксируется в термостате. Рабочее место приводится в порядок и сдается преподавателю или ответственному сотруднику лаборатории.

1.1.1. Определение константы ячейки

Определение удельной электропроводности раствора требует предварительного определения константы ячейки. Определение константы ячейки производят путем измерения сопротивления эталонного раствора с известным значением удельной электропроводности. Как правило в качестве эталона используется хлорид калия (KCl), табличные значения электропроводности которых при различных концентрациях и температурах являются общеизвестными. Например, при температуре 25 °C удельная электропроводность (χ_{KCl}) стандартных растворов KCl составляет: для 0,01 н — 0,001413 См·см⁻¹, для 0,02 н — 0,002765 См·см⁻¹ и для 0,1 н — 0,01288 См·см⁻¹. На основании уравнения (3.7) можно определить константу ячейки:

$$A = \chi_{KCl} R_{KCl} \cdot \quad 1.56$$

Необходимо измерить сопротивление ячейки, заполненной стандартным раствором с известной удельной электропроводностью. Константа ячейки определяется на основе уравнения (1.54). Во всех последующих измерениях сопротивления исследуемых растворов следует строго соблюдать тот же объём раствора в ячейке, который использовался при определении константы A , чтобы обеспечить сопоставимость и корректность результатов [1].

1.1.2. Определение предельной электропроводности сильных электролитов

Приготовить пять растворов сильного электролита различной концентрации в объёме 250 мл каждый. Взвешивание веществ следует проводить с использованием аналитических весов. Измерение сопротивления растворов необходимо начинать с раствора минимальной концентрации и далее в порядке возрастания.

На основании полученных данных рассчитать удельную электропроводность (χ) и эквивалентную электропроводность (λ) каждого раствора, используя соответствующие расчетные формулы. Построить график зависимости $\lambda = f(c)$, где c — концентрация электролита. Путём линейной экстраполяции графика к нулевой концентрации определить предельную молярную электропроводность λ_0 . Все экспериментальные данные и расчётные результаты представить в табличной форме.

Концентрация растворов	R	\sqrt{c}	χ'	χ	λ	λ_0	f_λ
------------------------	---	------------	---------	--------	-----------	-------------	-------------

1.1.3. Определение предельной электропроводности слабых электролитов

Предельная эквивалентная электропроводность слабого электролита (например, кислоты НА) может быть выражена через λ_0 сильных электролитов НВ, МА и МВ:

$$\lambda_{0,НА} = \lambda_{0,НВ} + \lambda_{0,МА} - \lambda_{0,МВ} \quad 1.57$$

Величины λ_0 сильных электролитов можно определить по методике, описанной в разделе 3.1.2 [1].

1.1.4. Измерение константы диссоциации слабого электролита

Приготовить пять растворов слабого электролита различной концентрации (по 200–250 мл). Определение сопротивления начинать с наименее концентрированных растворов. Обратите внимание, корректный расчет сопротивления растворов требует учета и, как следствие, измерения

собственного сопротивления воды, использованной при изготовлении растворов. Результаты всех измерений и соответствующих расчётов свести в таблицу. Предельную молярную электропроводность (λ_0) рассчитать теоретически, используя значения ионных подвижностей [1].

Концентрация растворов	R	χ'	χ	λ	α	K
------------------------	---	---------	--------	-----------	----------	---

В отчёте представить графические зависимости χ от c и λ от $1/c$.

Контрольные вопросы

1. Отобразите графически и опишите удельную и эквивалентную электропроводность, как функцию концентрации сильного и слабого электролита.
2. Опишите зависимость электропроводности растворов от температуры.
3. Сущность электрофоретического и релаксационного эффектов? Их вклад в электрическую проводимость [1]?
4. Охарактеризуйте влияние природы растворенного вещества и растворителя на подвижность ионов.

Литература

1. Павлов А.С., Столяров А.А. Практикум по физической химии: Учебное пособие.– Тверь, Твер.гос. ун-т, 2004, 108 с

Лабораторная работа 1.2.

Исследование электропроводности различных материалов

Целью работы является выяснение причин возникновения электропроводности у различного рода материалов, усвоение понятий "электропроводность" и "удельное сопротивление" и определения роли внутреннего строения материалов на их электрические свойства.

Задачами работы являются:

- 1) Провести измерения (по возможности) сопротивления предложенных преподавателем материалов.
- 2) Изучить литературные материалы с целью выяснения структурных особенностей выданных материалов.
 - а) Зарисовать кристаллические решетки материалов или структуры формулы и конформации (в случае изучения полимерных материалов).
 - б) Записать особенности протекания заряженных частиц, обеспечивающих проводимость в материале.
- 3) Провести анализ соответствия измеренных показателей с теоретическими данными и сделать выводы.

Теоретическая часть

Структура материала играет важную роль в определении его свойств. Она определяется атомным и кристаллическим строением, а также его микроструктурой.

Металлы

Кристаллическая структура металла характеризуется наличием кристаллических зерен, которые образуют решетку. Кристаллическая структура определяет такие свойства, как прочность, пластичность и твердость материала.

Атомное строение металла также оказывает влияние на его свойства. Расположение и связи атомов в кристаллической структуре металла определяют его электро- и теплопроводность. Например, идеальная кристаллическая решетка без дефектов обеспечивает более высокую электрическую и тепловую проводимость, чем материал с дефектами в структуре.

Микроструктура металла формируется в результате обработки и термической обработки материала. Наличие фаз, инклюзий и дислокаций в микроструктуре материала может значительно влиять на его свойства. Например, наличие дислокаций может снизить прочность и увеличить пластичность материала.

Электрические свойства металлов тесно связаны с их металлической структурой. Металлическая структура характеризуется наличием свободных электронов, которые отвечают за проводимость электричества в металлах.

Прежде всего, необходимо отметить, что многие металлы обладают высокой электропроводностью. Это связано с наличием свободных электронов, которые образуют так называемую «электронную оболочку». Структурные особенности металлов, такие как решетка кристаллической структуры, позволяют электронам свободно перемещаться внутри материала и передавать электрический ток.

Также важным фактором, определяющим электрические свойства металлов, является наличие дефектов в металлической структуре. Дефекты могут быть как внутри кристаллической решетки (например, дислокации), так и в границах зерен. Наличие дефектов может существенно влиять на проводимость электричества в металле, так как они создают дополнительные пути для перемещения электронов.

Таким образом, электрические свойства металлов напрямую зависят от их металлической структуры. Хорошая проводимость электричества металлов обусловлена наличием свободных электронов в структуре материала, а также наличием дефектов, создающих дополнительные пути для перемещения электронов. Понимание этих особенностей металлической структуры позволяет улучшить и оптимизировать

электрические свойства металлов для различных приложений в сфере электроники и электротехники.

Оксиднокобальтовые материалы

Активным компонентом оксиднокобальтовых материалов является кобальтит кобальта (Co_3O_4), обладающий шпинельной кристаллической структурой, соответствующей формуле $\text{Co}^{2+}[\text{Co}_2^{3+}]\text{O}_4$. Данный оксид относится к полупроводникам р-типа и характеризуется стехиометрическим избытком кислорода, величина которого определяется условиями формирования активного слоя, прежде всего температурным режимом. При анодной поляризации, сопровождающейся выделением кислорода, степень нестехиометричности Co_3O_4 , как правило, увеличивается, что способствует либо сохранению уровня электропроводности оксида, либо его росту. Это является важным преимуществом по сравнению с оксидами, содержащими кислородный дефицит, для которых поляризация приводит к снижению нестехиометрии и, соответственно, ухудшению электропроводящих свойств. Благодаря этим характеристикам оксиднокобальтовые материалы находят широкое применение в качестве катодных и анодных компонентов в различных электрохимических системах.

Полимеры

Электрические свойства полимерных материалов обусловлены процессами переноса электрических зарядов, как связанных с макромолекулярной структурой, так и свободных носителей.

Преобладающее большинство полимеров классифицируется как диэлектрики, для которых характерны высокое объемное сопротивление и крайне низкая удельная электропроводность. Увеличение полярности полимерной матрицы, как правило, приводит к росту электропроводности. В случае кристаллизации неполярных полимеров наблюдается снижение проводимости, величина которого возрастает с увеличением степени кристалличности.

Интеграция в полимерную матрицу электропроводящих наполнителей — таких как графит, технический углерод, металлические порошки и др. — способствует значительному повышению электрической проводимости исходного диэлектрика. Введение пластификаторов, напротив, уменьшает вероятность непосредственного контакта между частицами проводящего наполнителя, что ведет к снижению общей электропроводности композиционного материала.

Дополнительно, электрические характеристики полимеров могут зависеть от внешних условий, включая характеристики окружающей среды. Так, для полимерных протонпроводящих мембран важным фактором, определяющим уровень электропроводности, является влажность.

Развитие ряда отраслей промышленности обусловило потребность в создании полимерных материалов, обладающих высокой электрической

проводимостью и способных выполнять функции токопроводящих элементов. Достижение требуемых электрофизических характеристик возможно за счёт модификации структуры самого полимера или состава полимерной композиции. Путём регулирования содержания проводящего наполнителя, характера его распределения в полимерной матрице, степени взаимодействия между полимером и наполнителем, а также контактного сопротивления между частицами, можно значительно варьировать уровень электропроводности композита — от диэлектрических до полупроводниковых и проводящих значений.

Выполнение работы

1. Ознакомьтесь с рядом предложенных преподавателем материалов.
2. Ознакомьтесь с инструкцией к мультиметру.
3. Проверьте, что электроды подключены верно, выставив регулятор на нужное деление.
4. Измерьте сопротивление материалов.
5. Запишите значения в таблицу.

Название образца	Сопротивление, Ом			Удельное сопротивление, Ом *м	Примечание
	Измерение 1	Измерение 2	Измерение 3		

6. Вычислите удельное сопротивление по формуле (1.49):

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

7. Оцените полученные результаты с точки зрения изученных теоретических данных о структурных особенностях материалов.

Контрольные вопросы:

1. Что называется электропроводностью?
2. Какой физический смысл имеет удельная проводимость?
3. Как влияет кристаллическая решетка металлов на их электрические свойства?
4. В чем особенность оксиднокобальтовых материалов?
5. Механизмы протекания заряженных частиц в полимерах.

Литература

- Электрохимия / Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, Г.А.Цирлина. — 2е изд., испр. и перераб. — М.: Химия, КолосС, 2006. —672 с.
- Е.В. Ушакова. Введение в физику твердого тела: конспект лекций. Учебное пособие. – СПб: Университет ИТМО, 2015 – 97 с.
- Электрохимический синтез: электронный конспект лекций / Н. П. Иванова, И. А. Великанова, П. Б. Кубрак. – Минск : БГТУ, 2011. – 111 с.

Лабораторная работа 1.3. Электропроводность ионных расплавов и ее температурная зависимость

Цель работы – оценить влияние температурных условий на ионную проводимость расплавов и твердых растворов оксидов.

Теоретическая часть

Расплавы представляют собой жидкости с высокой концентрацией заряженных частиц, в которых одновременное упорядоченное движение всех ионов под действием электрического поля невозможно. При переходе вещества в расплавленное состояние объём изменяется незначительно, вследствие чего ионы остаются плотно упакованными. Основным типом теплового движения в таких условиях становится колебательное, обусловленное ограниченным пространством между ионами. Средняя энергия таких колебаний определяется выражением $E_{cp} = kT$, где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура в Кельвинах. Из-за различий в локальной среде и взаимодействиях энергия отдельных ионов может значительно отличаться от средней. При столкновениях заряженные частицы обмениваются энергией. В отдельных случаях энергия колебательного движения может стать достаточно высокой, чтобы преодолеть потенциальные барьеры, обусловленные соседними частицами, и осуществить перемещение — трансляцию — в направлении электрического поля, тем самым способствуя переносу заряда. Если обозначить концентрацию ионов, обладающих достаточной энергией для такого перемещения, как c_j^* , то парциальная удельная электропроводность для ионов j -го типа будет прямо пропорциональна этой концентрации:

$$c_j^*: \alpha_j \sim c_j^*.$$

Концентрация активных заряженных частиц подчиняется закону Больцмана:

$$c_{j \varepsilon \geq \varepsilon^*}^* = c_j e^{-\frac{\varepsilon_j^*}{kT}} = c_j e^{-\frac{\varepsilon_j^* N_A}{k N_A T}} = c_j e^{-\frac{E_{\alpha j}}{RT}}, \quad 1.58$$

где c_j — общая концентрация ионов j -го сорта; ε_j^* — минимальный запас энергии для перемещения одного иона сорта j ; $E_{\alpha j}$ — минимальный запас энергии колебательного движения для перемещения в электрическом поле одного моля ионов j -го сорта (энергия активации электропроводности):

$$E_{\alpha j} = \varepsilon_j^* N_A. \quad 1.59$$

Удельная электропроводность ионов j -го сорта равна:

$$\alpha_j = \alpha_j^0 e^{-\frac{E_{\alpha j}}{RT}}. \quad 1.60$$

Для общей удельной электропроводности расплава получают следующую формулу:

$$\varkappa = \varkappa_1^0 e^{-\frac{E_{\varkappa_1}}{RT}} + \varkappa_2^0 e^{-\frac{E_{\varkappa_2}}{RT}} + \dots + \varkappa_j^0 e^{-\frac{E_{\varkappa_j}}{RT}}. \quad 1.61$$

Для практической обработки экспериментальных данных исходная формула оказывается малоприменимой, поскольку значения \varkappa_j^0 (предэкспоненциальный множитель) и E_{\varkappa_j} (энергия активации электропроводности) не поддаются точному теоретическому определению. В связи с этим формула была упрощена. Поскольку энергии активации электропроводности для различных типов ионов существенно различаются, основной вклад в суммарную проводимость вносит компонент с наименьшей энергией активации. Такие ионы являются наиболее подвижными и способны легче преодолевать потенциальные барьеры. Ввиду этого вклад всех остальных компонентов можно считать незначительным и, следовательно, пренебречь ими в расчётах:

$$\varkappa = \varkappa^0 e^{-\frac{E_{\varkappa}}{RT}}. \quad 1.62$$

Также необходимо отметить, что увеличение размера заряженных частиц вносит вклад в рост энергии удельной электропроводности. Построим экспериментальную зависимость \varkappa от T в координатах « $\ln \varkappa$ — $1/T$ » (рис. 2), для чего прологарифмируем предыдущее уравнение:

$$\ln \varkappa = \ln \varkappa^0 - \frac{E_{\varkappa}}{R} \frac{1}{T}. \quad 1.63$$

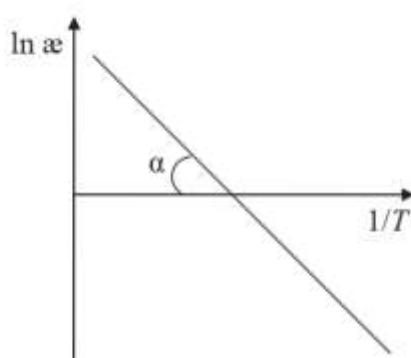


Рис. 2. Температурная зависимость удельной электропроводности ионного расплава

Функция $\ln \varkappa$ линейно убывает с ростом аргумента $1/T$ (рис. 2). По тангенсу угла наклона α находят энергию активации удельной электропроводности: $E_{\varkappa_j} = R \operatorname{tg} \alpha$, а по отрезку, отсекаемому прямой по оси ординат, — $\ln \varkappa_0$. Значение предэкспоненциального множителя зависит от размера частиц и их концентрации.

Отдельно стоит упомянуть класс проводников под названием «твердые электролиты». Данный класс веществ представляет собой твердые вещества, но, в отличие от металлов, их электропроводность обусловлена движением заряженных частиц в объеме кристаллической матрицы посредством диффузии ионов по точечным дефектам в решетке, причем для перемещения иону необходимо преодолеть некоторый энергетический барьер. Ввиду меньшего содержания носителей заряда, а также более низкой скорости их движения по сравнению со свободными электронами, данный класс проводников уступает металлам в электропроводности. Как правило, электронная проводимость твердых электролитов ниже ионной на 5–6 порядков (число переноса ионов проводимости ~ 1). В результате электропроводность твердых электролитов, в среднем, колеблется в диапазоне $\sigma_{se} = 10^{-1} - 10^{-4} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$. Стоит отметить, что, в отличие от расплавов, в которых все ионы вносят вклад в общую проводимость, для твердых электролитов характерно движение только одного сорта ионов внутри решетки.

На основании вышесказанного можно отметить, что в качественном твёрдом электролите число доступных энергетически эквивалентных позиций для подвижных ионов должно превышать их количество, а затраты энергии на их перемещение быть минимальными. При этом необходимо наличие достаточного «проводящего пространства» для эффективной миграции зарядов. По структурным признакам твёрдые электролиты делятся на кристаллические, аморфные, полимерные и композитные, при этом наибольший интерес для ионных источников представляют кристаллические и аморфные материалы благодаря их высокой проводимости и прочности.

Среди катионных твёрдых электролитов особый интерес представляют соединения обобщённого состава MAg_4I_5 (где $\text{M} = \text{Rb}, \text{K}, \text{NH}_4$), относящиеся к классу Ag^+ -проводящих материалов с выраженным внутренним структурным разупорядочением. Данные соединения характеризуются высокой ионной проводимостью при крайне низкой электронной проводимости, что делает их перспективными для практического применения в ионных устройствах. Наибольшее значение катионной проводимости, достигающее приблизительно $0,33 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при 25°C , установлено для высокочистого пентаиодида серебра-рубидия (RbAg_4I_5). При этом электронная проводимость данного соединения составляет менее $10^{-9} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$, что подчёркивает практически исключительно ионный характер переноса заряда. Кристаллическая структура высокотемпературной α -фазы RbAg_4I_5 формируется элементарными ячейками с параметром решётки $1,124 \text{ нм}$, каждая из которых включает 4 катиона Rb^+ , 16 катионов Ag^+ и 20 анионов I^- . В пределах одной ячейки присутствует 56 свободных позиций, образующих пространственную систему каналов или так называемых «щелей

проводимости», по которым осуществляется миграция ионов серебра как внутри отдельной ячейки, так и между соседними. Перемещение катионов Ag^+ в этих каналах протекает по перескоковому механизму и носит коррелированный характер, то есть существенно отличается от хаотического броуновского движения. Энергия активации процесса ионной проводимости в α -фазе, согласно литературным данным, находится в пределах 0,10–0,12 эВ. Таким образом, в первом приближении структура данного соединения может быть охарактеризована как система с формированием своеобразного « Ag^+ -расплава» внутри жёсткой кристаллической решётки, образованной ионами рубидия и йода, что объясняет его уникальные электрофизические свойства. На практике подобные электролиты находят применение в различных областях: так, электролиты с относительно тяжелыми проводящими ионами применяются в аэрокосмической области, а легкие литиевые и натриевые электролиты в аккумуляторных батареях и топливных элементах транспортных средств, портативной электроники и в качестве автономных источников энергии.

Электролиты с тяжелыми проводящими ионами, такими как Ag^+ , более предпочтительны в электрохимических датчиках, элементах памяти и тонкопленочных источниках малой мощности, благодаря высокой ионной подвижности при умеренных температурах, обратимости окислительно-восстановительных процессов, а также химической стабильности. Литиевые и натриевые электролиты успешно используются в энергоемких элементах.

Среди твердых электролитов с анионной проводимостью стоит обратить внимание на системы с подвижными ионами кислорода и фтора. Многие минералы (флюориты, пироклоры, перовскиты и т.п.) демонстрируют хорошую O^{2-} -проводимость, но лишь при высоких температурах. Например, удельная проводимость керамики $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (YSZ) при 1000°C может достигать $0.11 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$. Примерно такой же высокой проводимостью обладают керамики на основе CeO_2 , легированные оксидами стронция или скандия. Однако решение различных прикладных задач требует создания электролитов с рабочей температурой ниже 600°C . К числу перспективных материалов можно отнести системы $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}\text{-M}^{2+}$ (где $\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Zr}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ge}, \text{Pb}$), у которых O^{2-} -проводимость при 300°C составляет $\sim 10^{-3} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ [5]. Для объяснения данного феномена разработана модель «дефектных областей». Например, рассмотрим твердый электролит системы YSZ: под действием внешнего электрического поля ионы мигрируют по каналам проводимости внутри твердого электролита к анодному слою, причем это движение стимулируется подогревом электролита (рис. 3).

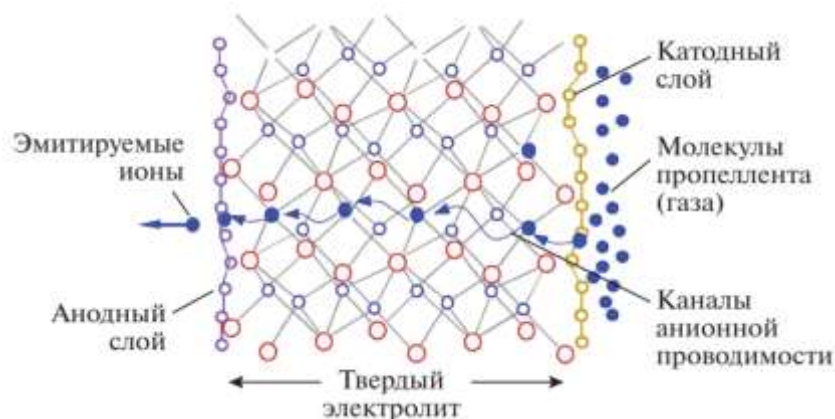


Рис. 3. Модель проводимости по твердому электролиту.

Выполнение работы

1. Изучить теоретические аспекты возникновения электропроводности в расплавах.
 - 1.1. По данным рисунка 4 определить экспериментальные данные удельной проводимости ионного расплава KCl-MgCl_2 с соотношением 1:1.
 - 1.2. Построить экспериментальную зависимость σ от T в координатах « $\ln \sigma - 1/T$ »
 - 1.3. Графически определить энергию активации удельной электропроводности и значение $\ln \sigma_0$.

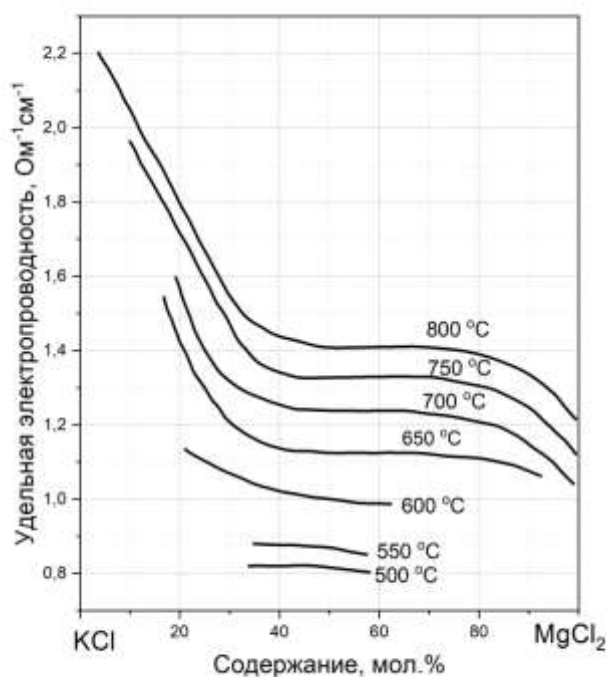


Рис. 4 Температурная зависимость (изотермы) удельной электропроводности ионного расплава KCl-MgCl_2

2. Изучить теоретические аспекты возникновения электропроводности в твердых электролитах.

2.1. По заданию преподавателя при использовании данных рис. 5, составить таблицу с данными для пары составов материалов.

Таблица 1. Экспериментальные данные для образца составом...

Номер измерения	1	2	3	4	5	6	7	8
T, К								
σ , См·см ⁻¹								

2.2. Построить экспериментальную зависимость σ от T в координатах « $\ln\sigma$ — $1/T$ »

2.3. Графически определить энергию активации удельной электропроводности и значение $\ln \sigma_0$.

2.4. Провести сравнительный анализ способности проводить ионы у предложенных преподавателем материалов.

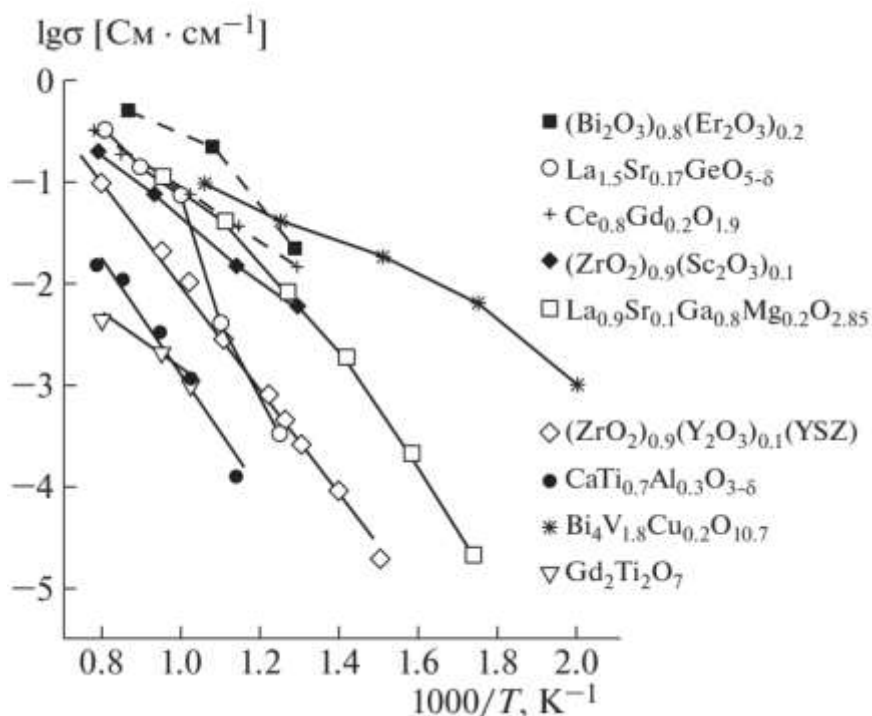


Рис. 5 Температурные зависимости удельной проводимости некоторых кислородопроводящих материалов.

3. Написать общий вывод по работе.

Контрольные вопросы

1. Как сказывается повышение температуры на проводимость материалов?
2. Что обуславливает электрофизические свойства расплавов?
3. Как можно повысить ионную проводимость у твердых электролитов?
4. Как электрические свойства материалов зависят от химического строения?
5. Какие модели проводимости существуют для расплавов и твердых электролитов?

Литература

1. А.К. Иванов-Шиц, Л.Н. Демьянец. Материалы ионники твердого тела. Природа, №12, 2003, 35-43.
2. А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. Ионика твердого тела. СПб: Из-во СПбГУ, 200 – 616 стр.
3. Структура кристалла α -AgI (дата обращения: 01.03.2024):https://winter.group.shef.ac.uk/webelements/compounds/silver/silver_iodide.html
4. Марченко Е.И. Атомистическое и квантово-химическое моделирование кристаллических структур и физических свойств мантийных фаз переменного состава, дисс. канд. хим. н., МГУ, Москва, 2019. – 114с.
5. А.Б. Толстогузов, С.Ф. Белых, Г.П. Гололобов, В.С. Гуров, С.И. Гусев, Д.В. Суворов, А.И. Таганов, D.J. Fu, Z. Ai, C.S. Liu. Ионные источники на твердых электролитах для аэрокосмического применения и ионно-лучевых технологий (обзор). *Приборы и техника эксперимента*, 2018, № 2, с. 5–19. 10.7868/S0032816218020106.
- 6.

Лабораторная работа 1.4. Водородный показатель. Буферные растворы

Теоретическая часть

Вода, хотя и относится к чрезвычайно слабым электролитам, обладает способностью к самопроизвольной диссоциации, в результате которой образуются ионы гидроксония (H^+ , чаще представляемые в виде H_3O^+) и гидроксид-анионы (OH^-). При определённой температуре произведение равновесных концентраций этих ионов остаётся неизменным и характеризуется как ионное произведение воды (K_w). Данная величина сохраняет постоянство не только в чистой воде, но и в любых водных растворах, что обусловлено термодинамическим равновесием процесса [1].

Так как диссоциация воды является эндотермическим процессом, увеличение температуры приводит к смещению равновесия в сторону образования большего количества ионов, вследствие чего значение K_w

возрастает. При стандартных условиях, то есть при 298 К (25 °С), ионное произведение воды равно $1,008 \times 10^{-14}$ [1].

Зная равновесную концентрацию одного из ионов автопротолиза воды — протонов (H^+ , точнее H_3O^+) или гидроксид-анионов (OH^-), — можно легко вычислить концентрацию второго, так как их произведение строго определяется значением ионного произведения воды (K_w) при данной температуре. Это соотношение лежит в основе количественного описания кислотно-основных свойств водных растворов, позволяя выражать степень кислотности или основности среды через концентрации ионов водорода и гидроксида.

Тем не менее, практическое использование этих концентраций сталкивается с трудностями, поскольку их значения могут изменяться в чрезвычайно широком диапазоне: от порядка 10^{-1} до 10^{-14} моль/л и ниже. Такое разнообразие значений делает работу с прямыми концентрациями неудобной и затрудняет сравнение различных систем. В связи с этим для практических расчетов и анализа кислотно-основных свойств принято использовать логарифмические шкалы (например, рН и рОН), которые позволяют компактно и наглядно представлять даже значительные различия в концентрациях ионов.

Для решения данной задачи был введен термин «водородный показатель», равный отрицательному десятичному логарифму концентрации ионов водорода, т.е.

$$pH = -\lg c_{H^+} \quad 1.7$$

Для сильных электролитов концентрация c_{H^+} как правило, обозначается активностью ионов водорода a_{H^+} :

$$pH = -\lg a_{H^+} . \quad 1.65$$

Величину рН раствора сильной кислоты можно выразить через логарифм её средней ионной активности, т.е.

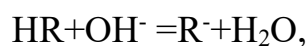
$$pH = -\lg a_{\pm} . \quad 1.66$$

При практическом использовании уравнения (1.66) возникает необходимость учитывать коэффициенты активности участвующих ионов, однако их точное экспериментальное определение в большинстве случаев крайне затруднительно и зачастую невозможно. Вследствие этого в аналитической химии широко применяется условная шкала рН, которая базируется на установленных эталонных значениях для стандартных буферных растворов. Состав таких буферов, а также закреплённые за ними

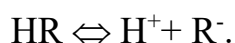
значения рН регламентируются государственными стандартами (например, ГОСТ) и подробно описываются в специализированных справочниках. Это обеспечивает единообразие в измерениях и сопоставимость получаемых данных.

При проведении кислотно-основных взаимодействий важным инструментом анализа служит зависимость рН раствора от добавленного объёма титранта, называемая кривой титрования. Характер этой зависимости определяется не только стехиометрией реакции, но и целым рядом дополнительных факторов. В первую очередь необходимо учитывать протекающую химическую реакцию нейтрализации или взаимодействия, которая изменяет состав системы. Во-вторых, следует принимать во внимание влияние как исходных реагентов, так и продуктов реакции на ионные равновесия, особенно в тех случаях, когда в системе присутствует слабый электролит, для которого установление равновесия сопровождается смещением степени диссоциации. В-третьих, важным фактором является эффект разбавления: с увеличением общего объёма системы снижается концентрация реагирующих частиц, что отражается на положении равновесия и величине рН.

Для иллюстрации можно рассмотреть процесс титрования слабой кислоты HR раствором щёлочи. Поскольку начальная концентрация ионов H^+ в таком растворе относительно низка, введение OH^- приводит преимущественно к их взаимодействию не столько с уже присутствующими в растворе ионами водорода, сколько с недиссоциированными молекулами кислоты. В результате в системе постепенно устанавливается динамическое равновесие, определяющее форму кривой титрования, которая отражает особенности диссоциации слабого электролита и протекания нейтрализационной реакции.



Что приводит, во-первых, к уменьшению концентрации недиссоциированных молекул кислоты, во-вторых, к увеличению концентрации анионов R^- , подавляющих диссоциацию кислоты по уравнению



В результате уменьшается концентрация ионов водорода, выраженная из константы диссоциации кислоты

$$c_{H^+} = K \frac{c_{HR}}{c_{R^-}} \quad 1.67$$

На кривой титрования обнаруживаются следующие участки.

На начальном этапе титрования раствора слабой кислоты HR её молекулы сохраняют значительную концентрацию, поскольку степень диссоциации невелика и количество внесённого титранта ещё мало. В этих условиях содержание недиссоциированных молекул кислоты изменяется несущественно, тогда как концентрация сопряжённых оснований (анионов), изначально присутствующих в растворе в незначительных количествах, начинает заметно возрастать. В результате установления равновесия, согласно уравнению (1.67), происходит выраженное уменьшение концентрации ионов водорода H^+ , что приводит к резкому росту значения pH на первых стадиях процесса.

По мере увеличения объёма добавляемого титранта скорость прироста концентрации анионов постепенно снижается, так как значительная их часть уже образована. Поскольку именно эта величина входит в знаменатель уравнения (1.67), темпы уменьшения концентрации ионов H^+ становятся всё менее выраженными. Соответственно, наблюдается замедление роста pH : кривая титрования приобретает более пологий характер.

Особое внимание заслуживает участок, при котором концентрации недиссоциированной кислоты и её сопряжённых оснований становятся соизмеримыми. В этой зоне система обладает выраженными буферными свойствами: абсолютные значения концентраций кислоты и анионов достаточно велики, поэтому их относительное изменение при добавлении небольших количеств титранта несущественно. Это приводит к стабилизации pH , при которой даже заметное введение титранта вызывает лишь слабые изменения кислотности среды. В результате значение выражения в уравнении (1.67), а значит и концентрация H^+ , остаются практически постоянными в ходе дальнейшего титрования. Этот участок кривой соответствует буферной области, характеризующейся устойчивостью pH к добавлению небольших количеств кислоты или основания.

В процессе дальнейшего титрования слабой кислоты щёлочью наступает этап, при котором концентрация остаточной кислоты становится значительно ниже концентрации её анионов. Это приводит к тому, что в уравнении (1.67) знаменатель увеличивается незначительно, тогда как числитель быстро уменьшается. В результате наблюдается ускоренное снижение концентрации ионов водорода H^+ , причём чем ближе система к точке эквивалентности, тем интенсивнее это снижение.

В точке эквивалентности весь кислотный компонент полностью нейтрализован, и в растворе присутствует лишь соль — продукт реакции нейтрализации. Вследствие гидролиза её анионов pH раствора в этой точке сдвигается в щелочную область. По мере дальнейшего добавления щёлочи в раствор начинают накапливаться избытки ионов OH^- , концентрация которых может быть определена расчётным путём [1].

Переход от концентрации ионов водорода к шкале рН осуществляется посредством логарифмирования найденных значений и смены знака. Это позволяет построить титрационную кривую в координатах «рН — объём добавленной щёлочи». Такая кривая характеризуется двумя точками перегиба: первая соответствует значению рН, равному отрицательному логарифму кислотной константы (pK_a), вторая – точке эквивалентности [1].

При титровании сильной кислоты раствором щёлочи протекает прямая реакция нейтрализации, при которой ионы водорода (H^+) связываются с гидроксид-ионами (OH^-) с образованием воды. Этот процесс сопровождается увеличением объёма раствора за счёт постепенного добавления титранта, однако сама реакция протекает количественно и практически полностью смещена в сторону продуктов. В результате кривая титрования имеет характерный вид: изменение рН происходит относительно равномерно до тех пор, пока не будет достигнута точка эквивалентности, которая совпадает с единственным перегибом на кривой. Именно в этой области наблюдается наиболее резкий скачок рН.

Аналогичная картина наблюдается и при титровании щёлочи сильной кислотой. В этом случае процесс также представляет собой реакцию нейтрализации, но направление изменения рН противоположно: оно последовательно снижается по мере добавления кислоты. Соответственно, график титрования имеет такую же форму, как и для кислотно-щелочного варианта, но является зеркальным отображением относительно горизонтальной оси.

Особую категорию в кислотно-основных системах составляют буферные растворы. Их отличительная особенность заключается в способности сохранять практически неизменным значение рН даже при внесении умеренных количеств сильных кислот или оснований, а также при разбавлении водой. Данное свойство определяется наличием в растворе компонентов, способных компенсировать поступающие ионы H^+ или OH^- путём образования малодиссоциированных соединений. В практическом выражении это означает, что при добавлении кислоты её избыточные протоны связываются анионом сопряжённого основания, тогда как при добавлении щёлочи гидроксид-ионы нейтрализуются слабо диссоциированной кислотой. В обоих случаях равновесная концентрация свободных ионов меняется незначительно, что и обеспечивает устойчивость рН.

Классические примеры буферных систем включают смеси уксусной кислоты и ацетата натрия ($CH_3COOH + CH_3COONa$), а также аммиака и хлорида аммония ($NH_4OH + NH_4Cl$). Эффективность их действия определяется соотношением концентраций кислоты (или основания) и соли. Если это соотношение выходит за пределы 1:10, то один из членов уравнения (1.67) становится пренебрежимо малым, и буферная ёмкость резко уменьшается.

В случае буферной системы, включающей слабую кислоту HR и её соль MR, диссоциация кислоты значительно подавлена вследствие эффекта общего иона. Поэтому можно принять, что равновесная концентрация недиссоциированной кислоты практически совпадает с её аналитической концентрацией ($C_{HR} \approx C_A$), а концентрация сопряжённых анионов R^- определяется в основном присутствием соли ($R^- \approx C_S$). При таких допущениях уравнение (1.67) упрощается и может быть представлено в преобразованной форме, что облегчает количественное описание кислотно-основных свойств буферных растворов:

$$pH = pK_A + \lg \frac{C_S}{C_A} \quad 1.68$$

Если же буферная система образована слабым основанием с концентрацией C_B и его солью, то

$$pH = pK_w - pK_B + \lg \frac{C_B}{C_S}. \quad 1.69$$

Итак, изменение соотношения концентраций слабой кислоты (или основания) и её соли в составе буферной системы позволяет целенаправленно регулировать величину рН раствора в достаточно широком диапазоне. Для наглядного анализа подобных зависимостей используют так называемые буферные диаграммы, представляющие собой графические интерпретации уравнений (1.68) и (1.69). На этих диаграммах откладываются значения pK_a , pK_b и pK_w , где pK_a и pK_b соответствуют отрицательным логарифмам констант диссоциации кислоты и основания соответственно, а pK_w — отрицательному логарифму ионного произведения воды. Такие диаграммы позволяют визуально оценить диапазоны эффективного действия буферных систем и их устойчивость при изменении состава [1].

Для количественной оценки способности буфера противостоять изменениям кислотности вводится понятие буферной ёмкости (β), которая выражается в моль-экв/л. Под этой величиной понимают количество моль-эквивалентов сильной кислоты или сильного основания, необходимое для того, чтобы изменить рН одного литра буферного раствора на единицу. Таким образом, буферная ёмкость служит мерой устойчивости раствора к воздействию внешних кислотно-основных возмущений [1].

Значение β зависит от двух основных факторов:

- Общая концентрация компонентов – с уменьшением суммарного содержания кислоты и её соли (или основания и его соли) буферная ёмкость закономерно снижается, что связано с уменьшением числа частиц, способных связывать добавленные ионы H^+ или OH^- .

- Соотношение концентраций компонентов – от него зависит не только величина рН, но и способность системы противостоять изменениям.

Если рассматривать зависимость буферной ёмкости от рН при фиксированной суммарной концентрации компонентов, то она имеет колоколообразный характер. Максимальное значение (β_{\max}) достигается в точке, где рН раствора совпадает с рК системы. В этой области титрационная кривая обладает минимальным наклоном, что указывает на наибольшую устойчивость раствора к добавлению сильных кислот или оснований. Именно вблизи значения рН = рК буферные растворы проявляют наилучшие стабилизирующие свойства, что делает их особенно эффективными для практического применения в биохимических, медицинских и аналитических исследованиях. На практике определение рН обычно осуществляется *потенциометрическим методом*, основанным на измерении электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента, в котором один из межфазных скачков потенциала функционально зависит от рН раствора. Наиболее широко применяемым индикатором в таких измерениях является *стеклянный электрод*, представляющий собой тонкостенную стеклянную трубку с утолщённым шарообразным концом, заполненным внутренним раствором постоянного состава [1].

При погружении стеклянного электрода в исследуемый раствор на межфазной границе «стекло | раствор» реализуется процесс ионного обмена, заключающийся во взаимозамещении катионов водорода (H^+), присутствующих в растворе, и катионов щелочного металла (как правило, Na^+), входящих в состав стекломатрицы [1]. Данный обмен носит селективный характер, и число ионов H^+ , переходящих из раствора в структуру стекла, как правило, не совпадает с количеством ионов Na^+ , выходящих в раствор. В результате на поверхности электрода формируется двойной электрический слой, представляющий собой упорядоченное пространственное распределение зарядов на границе раздела фаз. Возникновение этого слоя сопровождается появлением потенциального скачка, величина которого определяется активностью ионов водорода в растворе, то есть напрямую связана с его кислотностью (рН). Таким образом, регистрируемый электродный потенциал стеклянного электрода является функцией активности H^+ . На внутренней стороне стеклянной мембраны аналогичный потенциал остаётся неизменным за счёт постоянства внутреннего раствора. Таким образом, возникающая ЭДС прямо связана с рН анализируемого раствора, что и обуславливает использование стеклянного электрода в качестве индикаторного электрода при рН-метрических измерениях.

В оба раствора — как внутренний, так и внешний — погружают хлорсеребряные электроды, обеспечивающие стабильный электродный потенциал. Электродвижущая сила (ЭДС), возникающая в такой гальванической цепи, линейно зависит от значения рН внешнего раствора.

Эта зависимость известна как *электродная функция* и описывает взаимосвязь между измеряемым потенциалом и активностью ионов водорода в анализируемой среде:

$$E = E_0 + b \lg a_{H^+} = E_0 - b \text{pH}. \quad 1.70$$

Постоянная E_0 в уравнении (1.70) определяется составом стекла, из которого изготовлен электрод, температурой, а также включает все компоненты потенциала, не зависящие от значения pH. Коэффициент b приближается к теоретической величине $b_0 = \frac{2,303RT}{F} = 0,1984T$ (мВ), где T — температура в Кельвинах. Оба параметра (E_0 и b) являются индивидуальными характеристиками конкретного стеклянного электрода, вследствие чего требуется его предварительная калибровка [1].

Калибровка осуществляется путём измерения электродвижущей силы (ЭДС) гальванической цепи для как минимум двух стандартных буферных растворов с известными значениями pH. На основании полученных данных строится градуировочный график зависимости ЭДС от pH, представляющий собой прямую линию. Для определения неизвестного значения pH исследуемого раствора (pH_x) стеклянный электрод и электрод сравнения погружаются в раствор, измеряется значение ЭДС (E_x), после чего по калибровочной зависимости определяется соответствующее значение pH. Для достижения точности измерения pH на уровне $\pm 0,01$ единицы необходимо обеспечивать измерение ЭДС с точностью не хуже $\pm 0,6$ мВ.

Используемое оборудование

В связи с высоким внутренним сопротивлением стеклянного электрода измерение электродвижущей силы (ЭДС) в системах, содержащих данный электрод, осуществляется с применением высокоомных вольтметров. Эти приборы, градуированные непосредственно в шкале pH, получили наименование pH-метров (или иономеров¹). Конструктивные особенности, органы управления и внешний вид pH-метров могут варьироваться в зависимости от электрической схемы и производителя прибора [1].

При выполнении измерений pH или pX измерительный (индикаторный) электрод — как правило, стеклянный или иной соответствующий — подключается к входу прибора через коаксиальный кабель и штекер. Обычно pH-метры оснащены двумя гнездами для

¹ Иономеры позволяют измерять отрицательный десятичный логарифм активности (pX) одно- и двухзарядных катионов и анионов. При этом необходимо использовать электроды с электродной функцией по отношению к соответствующим ионам, подобной уравнению (1.63) [1].

подключения измерительных электродов, одно из которых активируется с помощью соответствующего переключателя («ИЗМ 1» или «ИЗМ 2»). Вспомогательный (референсный) электрод подсоединяется к гнезду с маркировкой «ВСП» [1].

Для компенсации температурной зависимости параметров уравнения (1.70), а также температурной чувствительности рН-метра, в измеряемый раствор вместе с электродами вводится термокомпенсирующее устройство, подключаемое к соответствующему гнезду прибора. При отсутствии автоматического температурного компенсатора температура раствора может задаваться вручную с помощью регулятора, размещённого на передней панели, при этом измерение осуществляется с использованием термометра, а автоматическая термокомпенсация отключается соответствующим переключателем на задней панели устройства [1].

Электродная система (индикаторный и вспомогательный электроды), термокомпенсатор или термометр закрепляются в держателе, входящем в комплект поставки рН-метра, и размещаются над вращающейся подставкой для стакана с раствором [1].

Современные рН-метры обеспечивают возможность измерения как значения рН, так и ЭДС в милливольтках. Знак, указанный перед обозначением «mV», соответствует знаку потенциала электрода, подключённого к центральному проводнику коаксиального кабеля или к гнезду «ИЗМ» [1].

Для обеспечения корректности измерений рН-метр и присоединённая электродная система подлежат регулярной калибровке — как при первоначальной установке нового электрода, так и в ходе эксплуатации, поскольку характеристики электрода со временем могут изменяться [1]. Калибровка осуществляется с использованием стандартных буферных растворов и производится при помощи специальных регуляторов, размещённых на передней панели прибора. Конкретная процедура калибровки описана в инструкции по эксплуатации прибора.

Перед погружением в исследуемый раствор электроды следует промыть дистиллированной водой, а остатки влаги с их поверхности аккуратно удалить фильтровальной бумагой, *избегая при этом контакта с чувствительной поверхностью стеклянного шарика*. Эти действия повторяются при каждой смене раствора. Уровень жидкости в стакане должен быть достаточным для полного погружения чувствительного элемента стеклянного электрода [1]. При отсутствии термокомпенсатора значение температуры исследуемого раствора задаётся вручную с использованием соответствующего регулятора на панели прибора. По окончании измерений электроды рекомендуется хранить, *погружёнными в воду или в 0,1-нормальный раствор соляной кислоты*, для предотвращения дегидратации чувствительных элементов.

Выполнение работы

3.5.1. Калибровка стеклянного электрода и измерение рН раствора

Для выполнения эксперимента необходимо приготовить 3–4 буферных раствора с заранее известными значениями рН, которые будут использоваться в качестве стандартных систем для последующей калибровки. Измерение электродвижущей силы (ЭДС) гальванической цепи, включающей индикаторный стеклянный электрод и насыщенный хлорсеребряный электрод сравнения, проводится с использованием рН-метра, функционирующего в режиме милливольтметра. Методика измерений должна соответствовать ранее описанной процедуре, при этом электродную систему необходимо последовательно погружать в каждый из приготовленных стандартных буферных растворов [1].

На основе полученных экспериментальных данных следует построить калибровочный график, иллюстрирующий зависимость ЭДС от значения рН. По результатам графического анализа необходимо определить параметры (константы) уравнения (1.70), которое описывает электродную функцию исследуемой системы.

Далее, для определения кислотности неизвестных растворов электродную систему погружают в соответствующие образцы, фиксируют значения ЭДС и по построенному калибровочному графику вычисляют значения рН.

В отчётной части работы требуется представить построенный калибровочный график, а также провести анализ и обсуждение полученных данных. Особое внимание необходимо уделить оценке возможных источников ошибок и погрешностей при определении констант уравнения (1.70), включая влияние температурных колебаний, точность приготовления буферных растворов, стабильность потенциала электродов и корректность работы измерительной аппаратуры.

3.5.2. Построение буферной диаграммы и определение буферной ёмкости

Приготовьте по 250 мл исходных растворов слабой кислоты (или слабого основания) и соответствующей соли. В семи отдельных стаканах необходимо приготовить по 50 мл смесей указанных растворов с различными отношениями концентраций компонентов: C_S/C_A (для кислотных буферов) или C_B/C_S (для основных буферов), охватывающими диапазон изменений в пределах 10–20 тысяч раз между крайними значениями [1].

Определите рН каждой смеси с точностью до $\pm 0,01$. Затем, используя бюретку, добавьте в каждую из смесей по 0,5; 1,0 и 1,5 мл раствора сильной кислоты или щёлочи (концентрацию определяет преподаватель), фиксируя соответствующее изменение рН после каждой добавки [1].

На основании начальных значений рН постройте буферную диаграмму. Также постройте зависимости рН от объёма добавленного раствора сильного электролита для каждой смеси. По углу наклона начальных участков этих графиков определите буферную ёмкость β каждой системы. Далее постройте график зависимости буферной ёмкости β от значения рН смеси.

Результаты всех измерений и вычислений представьте в табличной форме, где столбец рН_{изм} должен содержать значения рН, полученные экспериментально [1].

Состав смесей	cS/cA или cB/cS	Логарифм отношения концентраций	рН _{изм}	рН из (1.68) или (1.69)	β
---------------	---------------------	---------------------------------	-------------------	-------------------------	---------

3.5.3. Потенциометрическое титрование слабого электролита

Приготовьте пять растворов по 100 мл слабой кислоты или слабого основания с различными концентрациями. Затем, используя раствор сильной кислоты или щёлочи с точно известной концентрацией, приготовьте 100 мл рабочего раствора, концентрация которого в два раза превышает наибольшую концентрацию среди полученных растворов слабого электролита. Заполните 50 мл этого раствора в бюретку [1].

В стакан объёмом 100 мл пипеткой отмерьте 50 мл раствора слабого электролита с максимальной концентрацией. Установите стакан на платформу магнитной мешалки и опустите в раствор мешалку-активатор. Погрузите в раствор электроды рН-метра, включите перемешивание и измерьте начальное значение рН. Добавьте из бюретки 0,5 мл раствора сильного электролита, дождитесь стабилизации показаний и зафиксируйте рН. Затем добавьте 1,0 мл раствора, снова измерьте рН и продолжайте титрование с шагом 1,0 мл до тех пор, пока изменения рН между добавлениями не станут менее 0,1. После этого шаг титрования следует снова уменьшить до 0,5 мл. По мере приближения к точке эквивалентности, где рН изменяется резко, объём порции следует уменьшить вдвое. После прохождения точки эквивалентности выполните ещё 3–4 измерения [1].

Аналогичным образом проведите титрование оставшихся растворов, уменьшая объём добавляемых порций вдвое по сравнению с предыдущим раствором.

Постройте кривые титрования (рН против объёма добавленного сильного электролита). На основании объёма раствора, добавленного до достижения точки эквивалентности, рассчитайте точные концентрации слабых электролитов, которые следует использовать в последующих вычислениях. По начальным значениям рН определите константу диссоциации слабого электролита [1].

Для каждого раствора выберите точку в средней части буферного участка (пологой части кривой) и по значению рН и доле оттитрованного

вещества рассчитайте константу диссоциации. Для двух растворов с наибольшими концентрациями постройте касательные к 6–7 точкам на соответствующих кривых, равномерно распределённым от начала до точки эквивалентности. По наклону касательных определите буферную ёмкость β . Постройте график зависимости буферной ёмкости β от рН и дайте её интерпретацию [1].

Контрольные вопросы

1. Приведите факторы, влияющие на ионное произведение воды.
2. Объясните зависимость рН раствора от температуры.
3. Опишите принцип и устройство установки для потенциометрического определения рН раствора.
4. Причина скачкообразного изменения электрического потенциала на границе стекло|раствор?
5. Выведите уравнения кислотности буферных систем на основе слабой кислоты, слабого основания и их солей.
6. Опишите механизм действия буферных смесей.
7. Объясните характер кривых титрования слабой кислоты сильным основанием и слабого основания сильной кислотой. Чему в данном случае будет равен рН в точке эквивалентности? Почему? Опишите влияние концентрации слабого электролита на форму титрационной кривой.
8. Опишите зависимость буферной ёмкости от значения рН [1].

Литература

1. Павлов А.С., Столяров А.А. Практикум по физической химии: Учебное пособие.– Тверь, Твер.гос. ун-т, 2004, 108 с

Лабораторная работа 1.5.

Потенциометрическое определение константы диссоциации слабого электролита и константы гидролиза соли

Теоретические основы работы

Электролитическая диссоциация представляет собой процесс распада молекул растворённого вещества на ионы, который напрямую связан с их взаимодействием с молекулами растворителя. Основным фактором, определяющим возможность и глубину диссоциации, является сольватация - образование устойчивых систем между ионами и молекулами растворителя за счёт электростатических и специфических взаимодействий. В водных растворах этот процесс носит название гидратации, поскольку сольватирующую роль выполняют молекулы воды, обладающие высокой полярностью и способностью образовывать водородные связи. Если энергия сольватации оказывается достаточной для преодоления энергии полярной ковалентной связи в молекуле растворяемого вещества,

происходит её гетеролитическое расщепление. В результате молекула разделяется на катион и анион, каждый из которых стабилизируется за счёт взаимодействия с диполями растворителя и приобретает устойчивое сольватированное состояние. Соединения, способные к такому процессу, относят к классу электролитов (или ионогенов). Их характерной особенностью является способность образовывать в растворе ионы, благодаря чему растворы электролитов проявляют электропроводность, зависящую от природы вещества, концентрации, температуры и свойств растворителя.

В отличие от ионогенов, характеризующихся молекулярной кристаллической решёткой, *ионофоры* представляют собой соединения с ионной кристаллической структурой. При их растворении не происходит диссоциации в классическом понимании, вместо этого имеет место разрушение кристаллической решётки под действием сольватации и последующий переход отдельных ионов в раствор. Таким образом, процесс растворения ионофоров следует рассматривать как физико-химическое разрушение ионной решётки, сопровождаемое сольватацией ионов, но не как электролитическую диссоциацию.

Только ионогенные соединения способны к электролитической диссоциации. В случае, если процесс диссоциации протекает не полностью (степень диссоциации $\alpha < 1$), такие вещества классифицируются как слабые электролиты², к числу которых, как правило, относят слабые кислоты и основания. При наличии в молекуле ионогена возможности последовательного образования нескольких одинаковых ионов диссоциация осуществляется ступенчато, с выделением ионов на каждой стадии.

Процесс диссоциации слабой одноосновной кислоты HR характеризуется константой диссоциации:

$$K_A = \frac{C_{H^+} C_{R^-}}{C_{HR}} \quad 1.71$$

где C_{H^+} и C_{R^-} – соответственно молярные концентрации ионов водорода (гидроксония H_3O^+) и аниона кислоты, C_{HR} – молярная концентрация *недиссоциированных* молекул кислоты. Если в уравнении (1.71) равновесный состав выражен через активности, константа диссоциации называется *термодинамической*. При ступенчатой диссоциации

² Степень диссоциации конкретного ионогена зависит от растворителя. Например, хлороводород в водном растворе (соляная кислота) – сильный электролит, а в уксусной кислоте – слабый.

электролита каждой ступени соответствует определённая константа диссоциации.

В растворе, не содержащем других электролитов, аналитическая концентрация кислоты $C = C_{HR} + C_{R^-}$, а $C_{H^+} = C_{R^-}$ и из уравнения (1.71) для концентрации ионов водорода можно получить:

$$C_{H^+} = \frac{1}{2} (K_A + \sqrt{K_A^2 + 4CK_A}) \quad 1.72$$

Если раствор кислоты не слишком разбавлен, то $\alpha \ll 1$, и можно считать, что $C = C_{HR}$. Тогда из (1.72) концентрация ионов водорода равна

$$C_{H^+} = \sqrt{CK_A} \quad 1.73$$

справедливое, когда $K_A \ll 4C$. Прологарифмировав выражение (1.73), сменив знаки и учитывая, что $pK_A = -\lg K_A$ получим уравнение, связывающее pH раствора слабой одноосновной кислоты с её концентрацией:

$$pH = 0,5pK_A - 0,5 \lg C \quad 1.74$$

Слабой двухосновной кислоте H_2R соответствуют две константы диссоциации K_{A1} и K_{A2} и две степени диссоциации α_1 и α_2 по двум ступеням. Как правило, $K_{A1} > K_{A2}$. Для не очень разбавленных растворов, когда $\alpha_1 \ll 1$ и $\alpha_2 \ll 1$, концентрация ионов водорода может быть рассчитана из уравнения

$$C_{H^+} = \sqrt{CK_{A1}} + K_{A2} \quad 1.75$$

Двум концентрациям C_1 и C_2 двухосновной кислоты соответствуют две концентрации ионов водорода C'_{H^+} и C''_{H^+} , связанные между собой уравнениями (1.75), образующими систему уравнений, решение которой даёт:

$$K_{A1} = \left(\frac{C'_{H^+} - C''_{H^+}}{\sqrt{C_1} - \sqrt{C_2}} \right)^2 \quad 1.76$$

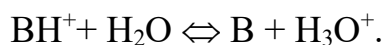
Для определения первой ступени константы диссоциации слабой кислоты необходимо провести измерения pH её водных растворов при двух различных концентрациях, C_1 и C_2 . На основании полученных значений pH рассчитываются соответствующие концентрации ионов водорода C_{H^+}' и C_{H^+}'' . Используя уравнение (1.76), определяют значение первой константы диссоциации K_{A1} . Далее это значение подставляется в уравнение (1.75), и для одной из концентраций рассчитывается вторая константа диссоциации K_{A2} .

Как правило, $K_{A1} \gg K_{A2}$, тогда из-за малого вклада второй ступени диссоциации в образование ионов двухосновную кислоту (при $\alpha_1 \ll 1$) рассматривают как одноосновную, т.е. с использованием уравнения (1.76).

Аналогичным образом, при рассмотрении диссоциации слабых одноосновных оснований с образованием гидроксид-анионов (OH^-), для их водных растворов, не являющихся сильно разбавленными, может быть выведено уравнение, устанавливающее связь между величиной рН и концентрацией основания. Это уравнение позволяет количественно определить константу диссоциации основания K_B :

$$pH = 14 - 0,5pK_B + 0,5 \lg c \quad 1.77$$

В некоторых справочниках приводятся константы диссоциации не оснований В, а сопряженных с ними (по Брэнстеду) кислот ВН^+ :



Легко показать, что между названными константами диссоциации существует соотношение:

$$pK_{\text{ВН}^+} + pK_B = 14 \quad 1.78$$

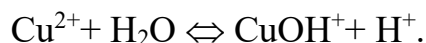
Большинство солей относятся к числу сильных электролитов и практически полностью диссоциируют в водных растворах. Однако, если хотя бы один из ионов, образующихся при диссоциации соли, является сопряженным слабо диссоциирующим компонентом слабого электролита (кислоты или основания), то он может взаимодействовать с ионами воды с образованием молекул или ионов, диссоциирующих в меньшей степени. В результате такого взаимодействия происходит смещение равновесия в процессе диссоциации воды, что приводит к увеличению концентрации ионов H^+ или OH^- и, соответственно, к изменению значения рН раствора в кислую или щелочную сторону. Данный процесс называется *гидролизом солей*.

Равновесие процесса гидролиза при постоянной температуре характеризуется степенью гидролиза h , а также константой гидролиза K_h , не зависящей от концентрации соли C_s . Значение K_h определяется термодинамически и устанавливает однозначную связь между ионным произведением воды K_w и константой диссоциации соответствующего слабого электролита (кислоты или основания). В то же время степень гидролиза h возрастает с увеличением концентрации соли. Ниже приведены выражения, описывающие указанные зависимости в приближении $h \ll 1$, а

также для случая одноступенчатого гидролиза либо при условии, что влияние последующих стадий гидролиза на изменение рН можно считать несущественным.

Гидролиз катиона M^+	Гидролиз аниона R^-
$M^+ + H_2O = MOH + H^+$	$R^- + H_2O = HR + OH^-$
$K_h = \frac{c_{MOH}c_{H^+}}{c_{M^+}} \quad (1.79.1)$	$K_h = \frac{c_{HR}c_{OH^-}}{c_{R^-}} \quad (1.79.2)$
$K_h = \frac{h^2c}{1-h} \quad (1.80)$	
$K_h = \frac{K_w}{K_A} \quad (1.81.1)$	$K_h = \frac{K_w}{K_B} \quad (1.81.2)$
$pH = 0,5pK_h - 0,5lgc_s \quad (1.82.1)$	$pH = 14 - 0,5pK_h + 0,5lgc_s \quad (1.82.2)$

В тех случаях, когда гидролизу подвергается ион, обладающий зарядом, отличным от ± 1 , а его сопряжённый противоион образован сильным электролитом и, следовательно, не участвует в процессе, механизм взаимодействия с водой имеет ряд специфических особенностей. При сравнительно низких температурах для подобных систем наиболее характерен одностадийный путь гидролиза, заключающийся в присоединении к гидролизующемуся иону одной молекулы воды. В этом случае происходит координация молекулы растворителя к иону с последующим перераспределением электронной плотности и частичным ослаблением катион-кислородных связей в воде. В результате в системе устанавливается новое равновесие, при котором ион сохраняет высокую степень гидратации, но одновременно формируется устойчивый гидроксокомплекс. Подобный механизм наиболее наглядно демонстрируется на примере гидролиза иона меди (II), протекающего по одноэтапной схеме, что подтверждается экспериментальными данными о составе образующихся комплексных форм и характере изменения кислотности раствора:



Повышение температуры способствует увеличению как константы гидролиза, так и степени гидролиза, что обусловлено возрастанием ионного произведения воды. Кроме того, при более высоких температурах усиливается гидролиз по последующим ступеням. Смещение равновесия гидролиза возможно в обоих направлениях за счёт изменения концентрации соли, что, в соответствии с уравнением (3.25), влияет на степень гидролиза, а также путём введения в раствор соли сильной кислоты или сильного основания.

Используемое оборудование

Основным элементом экспериментальной установки является рН-метр. Поскольку значения рН и рК представляют собой отрицательные десятичные логарифмы, значащими считаются только цифры их мантиссы, то есть дробной части. В связи с этим измерения рН должны проводиться с высокой точностью — не ниже 0,001. Даже незначительные колебания температуры раствора могут вызывать отклонения в измеряемом значении рН, превышающие допустимую погрешность, что требует проведения измерений в термостатируемой ячейке для обеспечения температурной стабильности. Подробная методика измерения рН изложена в лабораторной работе № 1.2.

1.3.1. Измерение константы диссоциации и константы гидролиза

Приготовить серию растворов слабой кислоты или основания и гидролизуемой соли (по 100 мл). Каждая серия состоит из 5 – 6 растворов различных концентраций. Растворы термостатировать 20 – 25 минут, после чего исследуемый раствор залить в термостатированную ячейку, погрузить в неё электроды рН-метра и провести измерение. Действия повторить для всех растворов.

Построив зависимость рН от $-\lg c$, экстраполяцией прямой на $\lg c = 0$ получить значение $1/2$ рК. Величину рК можно рассчитать и из уравнений (1.75). Исходя из найденной величины константы гидролиза соли, рассчитать константу диссоциации K_B слабого основания, которым образована соль. Графические зависимости строить в таком масштабе, чтобы величины рН можно было отсчитывать с точностью до тысячных. Данные измерений и расчётов свести в таблицы.

Таблица 1

Константа диссоциации кислоты				
Концентрация	рН	$\lg c$	рК _А (рК _В)	К _А (К _В)

Таблица 2

Константа гидролиза соли					
Концентрация	рН	$\lg c$	рК _h	К _h	К _В

Для двухосновных электролитов процедура экспериментального определения констант диссоциации во многом аналогична подходу, применяемому к одноосновным кислотам, однако имеет ряд особенностей, связанных с многостадийным характером диссоциации. На первом этапе исследования строится графическая зависимость значения рН раствора от десятичного логарифма аналитической концентрации кислоты. Если полученная зависимость носит линейный характер, это указывает на значительное различие между величинами первой и второй констант диссоциации ($K_{a1} \gg K_{a2}$). В подобных случаях можно ограничиться

расчётом первой константы диссоциации K_{a1} , так как вклад второй ступени в общий процесс ионного распада оказывается несущественным. В то же время, если график проявляет выраженную нелинейность, это свидетельствует о сопоставимых значениях K_{a1} и K_{a2} , вследствие чего упрощённый подход становится неприменимым. В таких условиях обе константы диссоциации подлежат определению расчётным методом с использованием уравнений (1.75) и (1.76), которые учитывают вклад каждой стадии ионного распада в формирование общей кислотно-основной характеристики раствора.

1.3.2. Определение термодинамической константы диссоциации кислоты

Термодинамическая константа диссоциации K_a кислоты HR выражается через активности компонентов a_i , т.е.

$$K_a = \frac{a_{H^+} a_{R^-}}{a_{HR}}. \quad 1.83$$

Это уравнение выполняется в присутствии других электролитов, в том числе и в буферном растворе $HR + MR$. Учитывая связь активности с моляльной концентрацией m_i через коэффициент активности γ_i , а также равенство c и m в разбавленных водных растворах, можно записать

$$K_a = \frac{a_{H^+} a_{R^-} \gamma_{R^-}}{a_{HR} \gamma_{HR}} \quad 1.84$$

и после логарифмирования

$$pK_a = pH - \lg \frac{c_{R^-}}{c_{HR}} - \lg \frac{\gamma_{R^-}}{\gamma_{HR}}. \quad 1.85$$

При стремлении ионной силы раствора к нулю отношение коэффициентов активности в уравнении (1.78) асимптотически приближается к единице. В этом случае для буферного раствора выражение, содержащее отношение активностей, может быть аппроксимировано отношением аналитических концентраций соли и соответствующей кислоты, то есть C_S/C_A :

$$pK_a = \lim_{I \rightarrow 0} [pH - \lg(c_S/c_A)]. \quad 1.86$$

Приготовить 200 мл разбавленного буферного раствора на основе слабой кислоты, компоненты которого имеют близкие концентрации, а также 100 мл раствора хлорида или нитрата щелочного металла с концентрацией, превышающей концентрацию кислоты в буферном растворе примерно на порядок. Полученным раствором соли заполнить бюретку.

В мерный стакан объёмом 150 мл отобрать 50 мл буферного раствора, измерить его исходное значение рН, после чего, последовательно добавляя из бюретки 1, 2, 3, 5 и 10 мл раствора соли, выполнять измерения рН после каждого добавления. Эксперимент повторить дважды для получения воспроизводимых результатов, далее рассчитать средние значения рН для каждого объёма добавленного раствора соли.

Рассчитать ионную силу I раствора, соответствующую каждому значению рН, полагая концентрацию анионов R^- равной концентрации соли MR и учитывая разбавление раствора. Построить зависимость рН от ионной силы и, экстраполировав её на $I = 0$, найти отвечающую этому значению величину $pH_{(0)}$. В соответствии с уравнением (1.86), константа кислотности pK_a определяется как разность между значением $pH_{(0)}$ и десятичным логарифмом отношения концентраций компонентов буферной системы, которое остаётся постоянным во всех растворах.

Сводные данные измерений и расчётов представить в табличной форме.

$V_{\text{соли}}$	рН	c_A	c_S	I	$\lg(c_S/c_A)$	pK_a

Контрольные вопросы

1. Проанализируйте, как изменение концентрации слабых электролитов — включая кислоты, основания и их соли — влияет на значение рН водных растворов. Укажите, каким образом концентрация диссоциированных и недиссоциированных форм веществ определяет кислотно-основные свойства раствора.

2. Объясните механизмы гидролиза солей, включая участие ионов в реакциях с молекулами воды, образование гидратированных ионов и зависимость гидролиза от природы и заряда катионов и анионов.

3. Охарактеризуйте методы экспериментального определения констант диссоциации слабых кислот и оснований, а также констант гидролиза солей, включая графические и расчётные подходы с использованием зависимостей рН от концентрации или ионной активности.

4. Укажите, с какими константами ионного равновесия связана величина константы гидролиза соли.

5. Почему температура влияет на рН растворов слабых электролитов?

6. Выполните расчёт рН раствора гидрокарбоната натрия с учётом его диссоциации и возможного гидролиза, учитывая соответствующие константы равновесия.

Лабораторная работа 1.6. Определение рН гидратообразования

Теоретические основы метода

Соли, образующиеся в результате взаимодействия малорастворимых оснований с сильными кислотами, при растворении подвергаются гидролизу преимущественно по катиону металла. Этот процесс приводит к повышению концентрации ионов водорода в растворе, что сдвигает значение рН в кислую область. При последующем титровании такого раствора сильным основанием рН изменяется постепенно, и на титрационной кривой можно выделить три характерных участка.

На начальном участке наблюдается резкий рост рН, который объясняется нейтрализацией ионов водорода, образовавшихся в результате гидролиза соли, поступающими гидроксид-ионами. В этом случае равновесие гидролиза сдвигается в сторону его усиления, что сопровождается увеличением степени гидролиза и ростом концентрации недиссоциированных молекул соли.

По мере продолжения титрования концентрация гидроксид-ионов в растворе увеличивается, что повышает их активность. Когда произведение активностей гидроксид-ионов и катионов металла, выражаемое $a_{OH^-}^z \cdot a_{M^{z+}}$, достигает значения, равного произведению растворимости соответствующего малорастворимого гидроксида $M(OH)_z$, начинается осаждение гидроксида металла из раствора. Этот этап характеризуется частичной потерей растворимости соли и формированием осадка, что отражается на изменении наклона титрационной кривой [1].

$$L_{M(OH)_z} = a_{M^{z+}} a_{OH^-}^z \quad 1.87$$

Минимальное значение водородного показателя, при котором начинается образование осадка гидроксида, обозначается как pH_0 и называется рН начала гидратообразования, или, кратко, рН *гидратообразования*. При значениях рН ниже pH_0 осаждение гидроксида при данной активности катионов металла $a_{M^{z+}}$ невозможно³ [1].

На основании равенства (1.87) может быть выведено уравнение, позволяющее определить значение pH_0 :

³ Иногда затруднено образование зародышей твёрдой фазы (осадка) и тогда для начала выпадения осадка необходимо некоторое пересыщение раствора, вследствие чего осадок начинает выпадать при $pH > pH_0$, а на кривой титрования появляется максимум [1].

$$pH_0 = pK_w + \frac{1}{z} \lg L_{M(OH)_z} - \frac{1}{z} \lg a_{M^{z+},0}, \quad 1.88$$

где $a_{M^{z+},0}$ – исходная активность ионов металла.

Считая, что активность ионов M^{z+} равна средней ионной активности соли a_{\pm} , при $a_{\pm}=1$ pH_0 принимает своё стандартное значение pH_0^o :

$$pH_0^o = \frac{1}{z} \lg L_{M(OH)_z} + pK_w. \quad 1.89$$

Из уравнений (1.88) и (1.89) следует очевидное соотношение:

$$pH_0 = pH_0^o - \frac{1}{z} \lg a_{\pm}. \quad 1.90$$

При дальнейшем введении раствора щёлочи в систему гидроксид-ионы OH^- начинают активно взаимодействовать с катионами металла M_{z+} , что приводит к образованию малорастворимого гидроксида $M(OH)_z$. На первый взгляд, можно было бы предположить, что в этих условиях значение рН должно оставаться практически постоянным, так как гидроксид-ионы связываются с катионами металла и удаляются из раствора. Однако реальная картина оказывается более сложной [1]. По мере протекания процесса концентрация свободных катионов M_{z+} в растворе постепенно снижается вследствие их расходования на образование осадка. Соответственно уменьшается и их активность, что приводит к сдвигу равновесия и, согласно уравнению (1.87), сопровождается постепенным ростом значения рН. Этот участок соответствует второй стадии кривой титрования, для которой характерен умеренный наклон по сравнению с начальными изменениями. В данном интервале величина рН определяется в первую очередь активностью катионов M_{z+} и описывается зависимостью, аналогичной уравнению (1.88), но без индекса «0», отражающего начальные условия. Следует отметить, что характер этого участка существенно зависит от исходной активности катионов металла в растворе. Чем меньше начальная концентрация M_{z+} , тем более выражено её относительное уменьшение при добавлении одинаковых объёмов раствора щёлочи. Это приводит к увеличению крутизны наклона второй части кривой титрования. В случае титрования растворов соли различной исходной концентрации одним и тем же раствором основания на графике фиксируется не одна кривая, а целый набор зависимостей, которые в области линейных участков расходятся веерообразно. Такая закономерность отражает прямую зависимость формы титрационной кривой от исходной концентрации гидролизующейся соли и позволяет

использовать данные титрования для оценки равновесных характеристик процесса [1].

В области, приближающейся к точке эквивалентности, активность катионов металла M_{z+} стремительно снижается вследствие их почти полного связывания и осаждения в форме малорастворимого гидроксида $M(OH)_z$. Одновременно в растворе резко возрастает концентрация и, соответственно, активность гидроксид-ионов OH^- , которые перестают находить достаточное количество катионов для связывания. Этот процесс приводит к характерному скачкообразному изменению рН, фиксируемому в виде крутого подъёма на титрационной кривой. Данный участок графика соответствует третьей фазе титрования, которая отражает завершение процесса нейтрализации и выпадения осадка. Точка перегиба кривой, соответствующая наиболее резкому изменению рН, совпадает с точкой эквивалентности, то есть моментом стехиометрического завершения взаимодействия между катионами металла и гидроксид-ионами. После прохождения этой точки в системе продолжается накопление избытка свободных OH^- , которые уже не расходуются на образование осадка. В результате значение рН раствора продолжает расти, что выражается в формировании заключительного участка кривой титрования, характеризующегося постепенным выходом на плато при дальнейшем добавлении щёлочи.

Уравнение (1.88) предоставляет возможность экспериментального определения произведения растворимости соответствующего гидроксида на основании данных потенциометрического титрования⁴. Для этого используется величина pH_0 , характеризующая состояние системы на границе между первой и второй фазами титрационной кривой, а также соответствующее ей значение активности катионов металла $a_{Mz+,0}$. Следует подчеркнуть, что переход от первого участка кривой титрования, описывающего процесс нейтрализации ионов водорода, образовавшихся при гидролизе соли, ко второму участку, отражающему образование и осаждение гидроксида металла, происходит постепенно, без резкого изменения наклона графика. Это позволяет определить значение pH_0 графическим методом. Для этого проводят экстраполяцию линейных отрезков, соответствующих первой и второй фазам титрования, и находят точку их пересечения. Ордината данной точки соответствует искомому значению pH_0 . Кроме того, абсцисса этой точки играет важную роль в количественном анализе: разность между её значением и абсциссой, соответствующей точке эквивалентности, отражает объём щёлочи V_B , необходимый для полного осаждения всех катионов металла из раствора в

⁴ При потенциометрическом титровании строится зависимость ЭДС соответствующей электродной системы (или величины рН, измеряемой потенциометрическим методом) от объёма титранта.

виде гидроксида. Таким образом, методика графической интерпретации результатов титрования позволяет не только определить растворимость образующегося осадка, но и получить дополнительные сведения о механизме протекания процессов гидролиза и осаждения.

На начальном участке титрационной кривой концентрации ионов щёлочи, а также молекул воды, участвующих в процессе диссоциации, остаются крайне малыми и практически не оказывают влияния на суммарные электростатические взаимодействия в системе. В этих условиях определяющий вклад в формирование ионной силы раствора вблизи значения pH_0 вносит именно высокая концентрация многозарядных катионов металла M_{z+} . Таким образом, ионная сила раствора в рассматриваемой области определяется, в первую очередь, молярной концентрацией исходной соли C_S . Эта величина может быть рассчитана с высокой точностью на основании экспериментальных данных. Для этого используют известные параметры титрования: объём щёлочи, соответствующий полному осаждению катионов металла (V_B), её молярную концентрацию, а также исходный объём раствора соли. Такой подход обеспечивает достоверное определение параметра C_S , который далее используется для вычисления ионной силы раствора I .

После нахождения значения I становится возможным применение теоретических соотношений, описывающих зависимость коэффициентов активности ионов от ионной силы среды. В частности, в области разбавленных растворов используют предельное уравнение Дебая–Гюккеля, позволяющее рассчитать логарифм среднего коэффициента активности электролита $\lg \gamma_{\pm}$. На основании этого далее определяется логарифм средней ионной активности $\lg a_{\pm}$, представляющий собой произведение концентрации ионов на соответствующий коэффициент активности. Тем самым последовательность вычислений — от экспериментально определяемых параметров титрования до расчёта активности ионов — обеспечивает возможность получения количественных характеристик растворимости и устойчивости ионных систем, а также точного описания равновесных процессов в растворе.

Используемое оборудование

Ключевым элементом экспериментальной установки является рН-метр (иономер), принцип действия которого, а также особенности его эксплуатации изложены в лабораторной работе № 1.2. стакан с анализируемым раствором, в который погружена электродная система прибора, включающая стеклянный (индикаторный) электрод и хлорсеребряный электрод сравнения, размещается на платформе магнитной мешалки. В отверстие держателя электродов дополнительно устанавливаются термокомпенсатор рН-метра и наконечник бюретки [1].

Выполнение работы

Приготовить 250 мл 0,1 н щёлочи, а также по 200 мл растворов соли в 4–5 различных концентрациях. В мерный стакан объёмом 200 мл ввести 100 мл наиболее концентрированного раствора соли, установить стакан на платформу магнитной мешалки и погрузить в раствор якорь мешалки, а также электроды рН-метра. Над стаканом закрепить бюретку, заполненную раствором щёлочи. Измерение значения рН следует проводить с точностью до 0,01, при этом показания фиксируются только после их стабилизации.

Включить магнитную мешалку и, добавив 0,2 мл щёлочи, снова измерить рН, не останавливая вращение мешалки. Продолжая добавлять по 0,2 мл щелочи, измерять рН после каждого добавления титранта. Когда рН начнёт изменяться менее чем на 0,1 после добавления очередного объёма щёлочи, можно приливать по 0,5 мл. Как только рН опять начнёт изменяться более чем на 0,1, щёлочь добавлять снова по 0,2 мл, а титрование продолжить до тех пор, пока с этого момента рН не увеличится на полторы единицы. Выключить мешалку, сполоснуть водой стакан, электроды и активатор мешалки и титровать следующие растворы. Наиболее разбавленные растворы начинать титровать, добавляя по 0,1 мл щелочи [1].

Кривые титрования следует построить на одном графике в масштабе, обеспечивающем сохранение точности экспериментальных данных. По начальному значению рН раствора каждой соли рассчитать её константу гидролиза K_h , используя уравнение (1.82.1), а также определить константу диссоциации K_B соответствующего слабого основания. Построить графическую зависимость pH_0 от $\lg a_{\pm}$, по которой определить значение pH_0^o . Все экспериментальные данные и расчётные значения представить в виде таблицы [1].

pH_0	V_B	c_S	$\lg c_S$	I	$\lg \gamma_{\pm}$	$\lg a_{\pm}$	$L_{M(OH)_z}$	pH_0^o	K_h	K_A

Также следует вычислить средние значения произведения растворимости, константы диссоциации слабого основания и константы гидролиза соли.

Контрольные вопросы

1. Опишите кривую титрования соли металла побочной подгруппы основанием. Какое влияние на данную кривую окажет изменение концентрации соли?

2. От чего зависит наклон второго участка кривой титрования щёлочью соли металла побочной подгруппы?

3. Опишите влияние повышения концентрации соли рН гидратообразования.

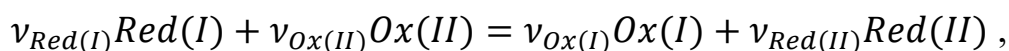
Литература

1. Павлов А.С., Столяров А.А. Практикум по физической химии: Учебное пособие.— Тверь, Твер.гос. ун-т, 2004, 108 с

2. РАВНОВЕСИЕ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЦЕПЯХ

2.1. Электрохимические цепи и процессы в них

Электрохимические (гальванические) цепи (системы) образованы последовательно соединёнными конденсированными фазами с разной природой их электропроводности. При прохождении постоянного электрического тока в такой цепи идёт окислительно-восстановительная реакция



обладающая рядом важных свойств:

а) процессы (полуреакции) окисления и восстановления происходят на межфазных границах металл | раствор;

б) полуреакции пространственно разделены, т.е. идут на *разных* межфазных границах;

в) реакцию можно провести термодинамически обратимо и, следовательно, непосредственно определить максимально полезную работу A'_m реакции, связанную с переносом электрического заряда с одного конца цепи на другой.

Если цепь начинается и заканчивается одним и тем же металлом (обычно говорят - цепь *правильно разомкнута*), то эта работа равна:

$$A'_m = nFE , \quad 2.1$$

где n — количество молей электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции, соответствующее числу молей реагирующих веществ, определяемому их стехиометрическими коэффициентами в уравнении данной реакции; E — электродвижущая сила (ЭДС) гальванической цепи, представляющая собой разность электрических потенциалов между её электродами при условии установления электрохимического равновесия на всех межфазных границах. Таким образом, ЭДС является термодинамической величиной, пропорциональной изменению изобарно-изотермического потенциала (изменению энергии Гиббса ΔG) системы, обусловленному протеканием в ней рассматриваемой химической реакции:

$$E = -\Delta G / (nF), \quad 2.2$$

Исходя из уравнений Гиббса-Гельмгольца и учитывая, что $(\partial G / \partial T)_p = -S$, (где S является энтропией реакции), получаем выражение, связывающее тепловой эффект реакции ΔH (энтальпию реакции) с её максимальной работой, выраженной через ЭДС:

$$\Delta H = -nFE + nFT(\partial G / \partial T)_p, \quad 2.3$$

где $(\partial G / \partial T)_p$ - температурный коэффициент ЭДС при постоянном давлении. Часто в узком диапазоне температур зависимость E от T можно считать линейной.

Из уравнения изотермы реакции получается уравнение Нернста для ЭДС как функция активностей a_i компонентов системы, участвующих в реакции:

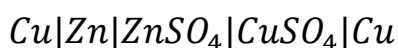
$$E = E^o - \frac{b_0}{n} \lg \frac{a_{Ox(I)}^{v_{Ox(I)}} a_{Red(II)}^{v_{Red(II)}}}{a_{Ox(II)}^{v_{Ox(II)}} a_{Red(I)}^{v_{Red(I)}}}, \quad 2.4$$

где константа $b_0 = 2,303RT/F$, равная при 298 K 0,0592 В, E^o - стандартная ЭДС системы, связанная с константой равновесия K_a реакции уравнением:

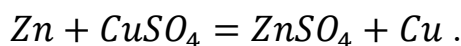
$$E^o = (b_0/n) \lg K_a. \quad 2.5$$

Электрохимическая цепь состоит из двух электродов (катода и анода), в которых протекают соответственно полуреакции восстановления и окисления. Электроды классифицируются в зависимости от агрегатного состояния фаз, в которых содержатся окисленная (Ox) и восстановленная (Red) формы окислительно-восстановительной системы.

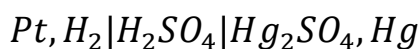
Электрохимическую цепь схематически изображают, записывая состав фаз, через которые последовательно проходит ток, причём межфазные границы обозначаются вертикальной чертой. Формулы компонентов одной фазы (в том числе молекулы газа, адсорбированные на поверхности металла), разделяются запятой. Запятой также часто разделяются формулы металла и труднорастворимого соединения, находящегося на его поверхности. Запись начинают с той части системы, в которой идёт окисление, т.е. с анода, который поэтому часто называют *левым электродом* цепи. Например, в цепи



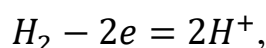
идёт реакция (в которой $n = 2$):



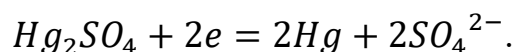
Пример 2.1. Запишите уравнение реакции, протекающей в системе



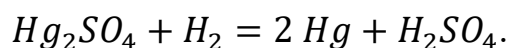
Решение. Единственная полуреакция на *левой* межфазной границе - окисление водорода до ионов H^+ :



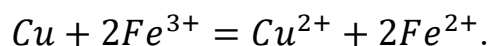
а на *правой* - восстановление сульфата ртути:



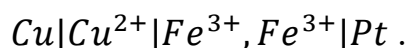
Суммируя уравнения полуреакций, получаем:



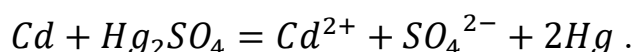
Пример 2.2. Запишите схему цепи, в которой можно осуществить реакцию



Решение. Для полуреакции окисления меди необходима межфазная граница медь|раствор соли меди, для восстановления ионов Fe^{3+} до ионов Fe^{2+} те и другие ионы должны находиться в составе одной фазы - раствора, а реакция идёт на поверхности платины. Поэтому схема цепи:



Пример 2.3. В элементе Вестона идёт реакция



При 298 K ЭДС элемента равна 1,0181 В, а при 313 K - 1,0054 В. Вычислить тепловой эффект, энтропию, максимальную работу и энергию Гиббса реакции в элементе при 303 K.

Решение. Считая, что ЭДС элемента линейно зависит от температуры (указание на иную зависимость в условии задачи отсутствует), для

величины температурного коэффициента ЭДС можно получить из выражения:

$$\begin{aligned} (\partial E/\partial T)_p &= (E_2 - E_1)/(T_2 - T_1) = (1,0054 - 1,0181)/(313 - 298) \\ &= -4,06 \cdot 10^{-5} \text{ В/К.} \end{aligned}$$

Теперь можно найти величину ЭДС при 303 К, которая необходима для расчёта термодинамических характеристик реакции:

$$\begin{aligned} E_{303} &= E_{298} + (303 - 298)(\partial E/\partial T)_p = 1,0181 + 5 \cdot (-4,06 \cdot 10^{-5}) \\ &= 1,0179 \text{ В.} \end{aligned}$$

Расчёт термодинамических характеристик реакции даёт ($n = 2$):

$$\Delta H = 2 \cdot 96487 \cdot [-1,0179 + 303 \cdot (-4,06 \cdot 10^{-5})] = -199 \text{ кДж/моль};$$

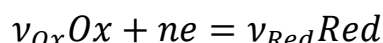
$$\Delta S = 2 \cdot 96487 \cdot (-4,06 \cdot 10^{-5}) = -7,93 \text{ кДж/моль};$$

$$A'_m = 2 \cdot 96487 \cdot 1,0179 = 196,4 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G = -2 \cdot 96487 \cdot 1,0179 = -196,4 \text{ кДж/моль.}$$

2.2. Электродные потенциалы

Электродный потенциал ε характеризует термодинамику полуреакции восстановления



на катоде относительно некоторой стандартной полуреакции окисления (обычно - окисление водорода до ионов H^+ в стандартных условиях), *все* термодинамические параметры которой *условно* приняты на нуль, в том числе, и стандартный электродный потенциал ε^0 . Зависимость электродного потенциала от состава окислительно-восстановительной системы описывается уравнением *Нернста*:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{b_0}{n} \lg \frac{a_{Ox}^{v_{Ox}}}{a_{Red}^{v_{Red}}}. \quad 2.6$$

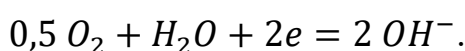
Если в полуреакции участвуют другие компоненты, кроме окислительной Ox и восстановительной Red форм системы (ионы, молекулы), их активности также входят в уравнение (2.6) в соответствующих степенях. Для газов вместо активностей записываются их парциальные давления p_i . Активности твёрдых веществ, находящихся в своих стандартных состояниях, а также воды в разбавленных растворах

принимаются равными единице. Уравнение (2.6) упрощается, если использовать его частные случаи для каждого класса электронов.

Для расчёта величины электродного потенциала необходимо сначала записать уравнение полуреакции восстановления, причём в нём могут быть и дробные коэффициенты.

Пример. 2.4. Вычислить электродный потенциал кислородного электрода в аммиачном буфере с одинаковыми концентрациями компонентов при парциальном давлении кислорода $1,52 \cdot 10^5$ Па.

Решение. В щелочной среде, соответствующей данному буферу, кислородному электроду отвечает полуреакция



Следовательно, уравнение Нернста имеет вид

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{b_0}{2} \lg \frac{p_{O_2}^{0,5} a_{H_2O}}{a_{OH^-}^2} = \varepsilon^0 + \frac{b_0}{2} \lg p_{O_2}^{0,5} + b_0(pK_W - pH),$$

после подстановки в которое необходимых табличных констант и учитывая, что в данных условиях pH буферного раствора равен ($pK_W - pK_b$), а также выражая парциальное давление в атмосферах, получаем:

$$\varepsilon = 0,401 + \frac{0,0592}{2} \lg \sqrt{1,52} + 0,0592 \cdot [14,00 - (14,00 - 4,75)] = 0,680 \text{ В.}$$

2.3. Окислительно-восстановительные равновесия

Величины электродных потенциалов полуреакций с участием труднорастворимых, малодиссоциированных соединений и комплексов в качестве одной из составляющих включают константы K соответствующих равновесий: произведения растворимости, константы диссоциации, ионные произведения, константы нестойкости. Если восстанавливается ион, входящий в названные выше соединения или образующийся при их разрушении, то соответствующий стандартный электродный потенциал отличается от ε^0 восстановления свободных (точнее, гидратированных) ионов на величину $(b_0/n) \lg K$, будучи более отрицательной величиной. В частности, стандартный электродный потенциал электрода второго рода ε_{II}^0 связан со стандартным электродным потенциалом ε_I^0 соответствующего электрода первого рода (в обоих электродах восстановленная форма - один и тот же металл) уравнением:

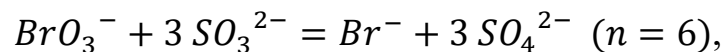
$$\varepsilon_{II}^o = \varepsilon_I^o + (b_0/n) \cdot \lg L, \quad 2.7$$

где L - произведение растворимости труднорастворимого соединения электрода второго рода. Подобные соотношения позволяют рассчитать соответствующие константы равновесия с использованием величин ε^o .

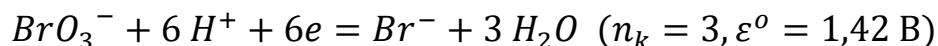
Применяя уравнение Нернста, можно по величине электродного потенциала соответствующего электрода вычислить активность компонента раствора этого электрода, а также величину pH раствора, если ионы H^+ или OH^- принимают участие в полуреакции в качестве исходных компонентов или продуктов реакции.

Пример 2.5. Сульфит потенциометрически титруют раствором бромата в кислой среде. Вычислить отношение активностей бромид- и бромат-анионов в точке эквивалентности.

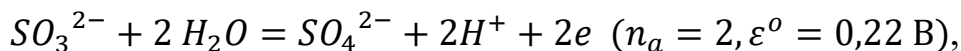
Решение. Уравнение реакции



можно представить в виде двух полуреакций:
на катоде



и на аноде



умножив последнее уравнение на 3 и сложив результат с первым уравнением.

Стандартную ЭДС можно связать с константой равновесия уравнением (2.5), которое для данного случая имеет вид

$$E^o = \frac{b_0}{6} \lg \frac{a_{Br^-} \cdot a_{SO_4^{2-}}^3}{a_{BrO_3^-} \cdot a_{SO_3^{2-}}^3}$$

и описывает соотношение активностей участников реакции в любой момент титрования, в том числе и в точке эквивалентности.

Если в титруемом растворе первоначально содержалось $3m$ моль анионов SO_3^{2-} , то для достижения точки эквивалентности в раствор необходимо добавить m моль ионов BrO_3^- . Такое же соотношение будет как между концентрациями, а в первом приближении и между

активностями этих компонентов, в точке эквивалентности, так и между продуктами реакции, т.е.

$$\frac{a_{SO_3^{2-}}}{a_{BrO_3^-}} = \frac{a_{SO_4^{2-}}}{a_{Br^-}} \text{ или } \frac{a_{SO_4^{2-}}}{a_{SO_3^{2-}}} = \frac{a_{Br^-}}{a_{BrO_3^-}}$$

Тогда

$$E^o = \varepsilon_k^o - \varepsilon_a^o = \frac{b_0}{6} \lg(a_{Br^-}/a_{BrO_3^-})^4$$

Подставляя значения констант и произведя необходимые вычисления, для $a_{Br^-}/a_{BrO_3^-}$ получим значение $2,5 \cdot 10^{30}$. Такая же величина соответствует и отношению активностей сульфат- и сульфит-анионов.

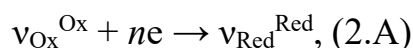
Лабораторная работа 2.1.

Измерение электродвижущих сил и электродных потенциалов

Теоретические основы метода

На границе раздела любых двух конденсированных фаз, обладающих способностью к обмену заряженными частицами (ионами или электронами), может формироваться особое состояние равновесия, известное как электрохимическое равновесие. Сущность этого равновесия заключается в установлении устойчивой разности внутренних электрических потенциалов соприкасающихся фаз. Указанная разность потенциалов, носящая название гальвани-потенциала, представляет собой термодинамическую функцию, количественно описывающую работу, необходимую для обратимого переноса единичного положительного элементарного заряда из одной фазы в другую через их границу раздела [1].

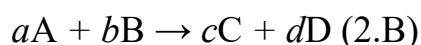
Таким образом, гальвани-потенциал является фундаментальной характеристикой межфазного взаимодействия, отражающей не только энергетическое состояние контактирующих фаз, но и их способность к обмену заряженными носителями. В случае, когда контактирующие фазы отличаются по типу проводимости (например, электронный проводник и ионный проводник), перенос заряда через границу сопровождается протеканием определённой электрохимической полуреакции. Эта полуреакция обеспечивает согласование потоков заряда в обеих фазах и играет ключевую роль в установлении равновесного состояния системы:



где Ox и Red – соответственно окисленная и восстановленная формы веществ, v_{Ox} и v_{Red} – стехиометрические коэффициенты [1].

В состоянии электрохимического равновесия величина гальвани-потенциала определяется исключительно разностью химических потенциалов тех компонентов системы, частицы которых способны к переносу через межфазную границу. Иными словами, именно энергетическая неравновесность этих частиц в разных фазах формирует стационарное значение гальвани-потенциала. Данная характеристика зависит как от природы контактирующих фаз (их кристаллохимических, электронных и термодинамических свойств), так и от их химического состава, включая концентрацию ионов, степень диссоциации и наличие специфических взаимодействий [1]. С теоретической точки зрения гальвани-потенциал может рассматриваться как строгая количественная мера состояния электрохимического равновесия, отражающая распределение энергии между фазами и их способность к обмену заряженными частицами. Однако практическое использование этой величины ограничено, так как её невозможно определить непосредственно экспериментально. Это связано с тем, что измерение любой межфазной разности потенциалов всегда включает вклад нескольких последовательных границ раздела, а изолированно выделить гальвани-потенциал какой-либо одной границы не представляется возможным. По этой причине величина гальвани-потенциала обычно рассматривается в рамках теоретических моделей и расчётных приближений, а его точное численное определение является крайне затруднительным.

Теоретически любая окислительно-восстановительную реакцию



с участием n электронов может быть проведена так, чтобы каждая из двух полуреакций протекала на отдельной межфазной границе⁵. Система, в которой реализуется возможность направленного переноса электрического заряда через межфазные границы раздела различных сред, определяется как электрохимическая цепь. Такая цепь представляет собой упорядоченную совокупность фаз различной природы и типа электропроводности, находящихся в непосредственном контакте друг с другом и образующих замкнутую последовательность. Как правило, электрохимическая цепь включает в себя как минимум одну металлическую фазу, обладающую электронной проводимостью, и один или несколько электролитических растворов, характеризующихся ионной проводимостью. Обычно начальное и конечное звенья цепи формируются металлическими электродами,

⁵ Данный способ осуществления реакции классифицируется как электрохимический. Практически любую химическую реакцию можно реализовать электрохимическим методом путём соответствующего сочетания стадий окисления и восстановления, протекающих на электродах [1].

обеспечивающими обмен электронами, тогда как промежуточные звенья выполняют функцию переноса ионов и установления ионного равновесия. Ключевым признаком электрохимической цепи является возможность протекания в ней электрохимических реакций, сопровождающихся преобразованием химической энергии в электрическую или, наоборот, электрической энергии в химическую. Если в пределах такой системы реакция, аналогичная описанной уравнением (2.В), протекает самопроизвольно, то данная система классифицируется как гальванический элемент. В этом случае наблюдается генерация электрического тока за счёт разности химических потенциалов взаимодействующих фаз. В противоположном случае, когда для инициирования и протекания электрохимической реакции требуется подвод внешней энергии, систему относят к классу электролизёров. Такие устройства функционируют по принципу обратимого преобразования электрической энергии во внутреннюю энергию химических соединений и широко применяются для электросинтеза, электролитического рафинирования и получения различных веществ.

Электродвижущая сила (ЭДС) электрохимической цепи, обозначаемая через E , определяется как разность электрических потенциалов между её начальным и конечным звеньями при условии, что цепь находится в состоянии правильно разомкнутого контура, то есть в отсутствии протекания электрического тока. В этом состоянии во всех точках системы, включая межфазные границы, установлены устойчивые электрохимические равновесия, исключающие наличие стационарного переноса заряда. Таким образом, ЭДС представляет собой термодинамическую характеристику системы, отражающую её способность к совершению электрической работы за счёт протекания в ней обратимых электрохимических процессов. С энергетической точки зрения ЭДС эквивалентна удельной работе переноса положительного единичного заряда из начальной металлической фазы (анода) в конечную металлическую фазу (катод) через всю совокупность фаз и межфазных границ, образующих цепь. Суммарное значение ЭДС формируется как алгебраическая сумма гальванических потенциалов, возникающих на всех межфазных поверхностях раздела, входящих в состав данной системы. Каждый из этих потенциалов обусловлен разностью химических потенциалов ионов или электронов в смежных фазах и отражает локальное равновесное распределение заряда. Следовательно, ЭДС можно рассматривать как интегральную характеристику, аккумулирующую вклад всех межфазных переходов в пределах электрохимической цепи.

Так как электродвижущая сила (ЭДС) представляет собой величину, отражающую фундаментальные термодинамические характеристики протекающего процесса, она находится в прямой связи с изменением изобарно-изотермического потенциала системы, то есть свободной энергии

Гиббса (ΔG), сопровождающей протекание окислительно-восстановительной реакции (2.В). Эта взаимосвязь количественно выражается уравнением (2.2), устанавливающим пропорциональность между изменением свободной энергии и величиной ЭДС электрохимической цепи. В данном соотношении фигурируют следующие параметры: n – число молей электронов, участвующих в переносе от восстановителя к окислителю при стехиометрически эквивалентном взаимодействии реагентов; F – постоянная Фарадея, численно равная заряду, переносимому одним молем электронов. Таким образом, ЭДС служит термодинамическим аналогом движущей силы электрохимической реакции и одновременно может рассматриваться как мера энергетического эффекта, выраженного через изменение свободной энергии Гиббса.

Для гальванических элементов характерно то, что измеряемая или теоретически рассчитанная величина электродвижущей силы (ЭДС) E всегда принимает положительные значения. Это связано с тем, что в таких системах протекание окислительно-восстановительных процессов носит самопроизвольный характер, а значит, сопровождается уменьшением изобарно-изотермического потенциала системы, то есть отрицательным изменением свободной энергии Гиббса ($\Delta G < 0$). В тех случаях, когда при аналитических расчётах или моделировании электрохимической цепи получается отрицательное значение E , это однозначно указывает на то, что соответствующая реакция в выбранном направлении протекания является термодинамически невыгодной. Другими словами, система не способна самостоятельно осуществлять перенос электронов от восстановителя к окислителю без внешнего энергетического воздействия. Такие процессы классифицируются как несамопроизвольные, и для их реализации требуется подведение энергии извне, например, с использованием источника постоянного тока в условиях электролиза.

Величина ЭДС цепи, в которой протекает реакция (2), связана с составом системы уравнением *Нернста*

$$E = E^{\circ} - \frac{b_0}{n} \lg \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}. \quad 2.8$$

где E° – стандартная ЭДС, $b_0 = 2.303RT/F$, a_i – активности компонентов.

Часть электрохимической цепи, способная обеспечивать протекание полуреакции, аналогичной уравнению (2.А), в обоих направлениях — как окисления, так и восстановления, называется электродом или полуэлементом [1]. Каждый полноценный гальванический элемент или электролитическая система формируется из двух таких полуэлементов, соединённых через электролитический или иной проводящий контур. При этом прямое экспериментальное определение термодинамических

характеристик отдельной полуреакции затруднено, а часто и невозможно. Причина заключается в том, что энергетический уровень электронов, участвующих в реакции на данном электроде, напрямую зависит от источника, обеспечивающего их поступление в систему или приём от неё. Следовательно, свободная энергия, измеряемая в контексте полуреакции, не является независимой величиной и не может быть установлена без учёта взаимодействия с другим электродом или внешним источником электронов.

В связи с невозможностью непосредственного измерения термодинамических параметров отдельной полуреакции её описание осуществляется относительно условно принятого эталона — стандартной полуреакции окисления, которая служит референсным источником электронов. В качестве такой стандартной реакции традиционно выбирают окисление молекулярного водорода до протонов [1]:



Данный процесс протекает в стандартных условиях (температура 298 К, концентрация ионов водорода 1 М, давление водорода 1 атм) на поверхности стандартного водородного электрода (СВЭ). Использование СВЭ в качестве эталона позволяет определить относительные электродные потенциалы других полуэлементов и провести корректное термодинамическое описание окислительно-восстановительных процессов в электрохимических системах.

Электродный потенциал ε исследуемого электрода определяется как электродвижущая сила (ЭДС) гальванической цепи, образованной самим рассматриваемым электродом и стандартным водородным электродом (СВЭ), при условии, что на СВЭ протекает стандартная полуреакция окисления молекулярного водорода до протонов. В данном контексте электродный потенциал служит количественной характеристикой термодинамических свойств полуреакции восстановления, протекающей на исследуемой электродной поверхности. Для удобства сравнения и расчётов за потенциал СВЭ условно принимается нулевое значение, что позволяет использовать его в качестве эталонного уровня для определения относительных электродных потенциалов других систем.

В научной литературе символ E нередко применяется одновременно для обозначения электродвижущей силы (ЭДС) гальванической цепи и электродного потенциала отдельного электрода. Такая практика может приводить к методическим недоразумениям и затруднениям при интерпретации и анализе электрохимических процессов, поскольку одинаковое обозначение используется для величин, характеризующих различные термодинамические аспекты системы.

В гальваническом элементе протекают две полуреакции, одна из которых является окислительной, а другая — восстановительной. В связи с этим электродвижущая сила (ЭДС) элемента определяется не как простая сумма, а как разность электродных потенциалов двух соответствующих электродов. Восстановительная полуреакция осуществляется на катоде, а окислительная — на аноде. При нормальной работе гальванического элемента катод характеризуется положительным потенциалом относительно стандартного водородного электрода, тогда как анод имеет отрицательный потенциал. Следовательно, ЭДС элемента можно количественно описать как разность электродных потенциалов катода и анода, что отражает термодинамическую способность системы совершать работу за счет переноса электронов между полюсами [1]:

$$E = \varepsilon_K - \varepsilon_A . \quad 2.9$$

Это соотношение отражает термодинамическое условие самопроизвольности протекания электрохимической реакции в замкнутой цепи.

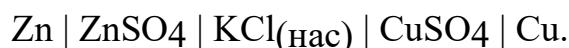
Уравнение Нернста для электродного потенциала имеет вид

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{b_0}{n} \lg \frac{(a_{ox})^{v_{ox}}}{(a_{Red})^{v_{Red}}} . \quad 2.10$$

В случае наличия в электрохимической цепи границы раздела между двумя различными растворами (жидкостное соединение) установление истинного граничного равновесия затруднено. Это связано с возникновением диффузионного потенциала, который формируется в результате взаимной диффузии ионов из одного раствора в другой. Воздействие данного потенциала приводит к тому, что измеряемая разность потенциалов на концах цепи отличается от истинной ЭДС, что может вносить погрешность в результаты измерений на уровне десятков милливольт. Для частичного снижения влияния диффузионного потенциала используют добавление в цепь третьего раствора — обычно насыщенного раствора нитрата аммония или хлорида калия, что позволяет приблизить измеряемую величину к истинной ЭДС и улучшить точность эксперимента [1].

Графическое представление электрохимической цепи заключается в наглядном отображении последовательности фаз, находящихся в контакте друг с другом, с указанием их качественного состава (тип материала или вещества) и количественного состава (концентрации ионов или других компонентов). Межфазные границы между соседними фазами обозначаются вертикальными линиями, что позволяет визуально выделить области, на которых могут происходить перенос заряда и установление электрохимического равновесия [1]. При построении схемы запись цепи

традиционно ведётся слева направо: началом служит металл анода, где протекает процесс окисления, а завершением — металл катода⁶, на котором реализуется процесс восстановления. Такое представление обеспечивает наглядное понимание направления движения электронов и ионов в системе, а также позволяет учитывать характер взаимодействий на каждой границе раздела фаз. Например, медно-цинковый элемент Даниэля-Якоби, в котором диффузионный потенциал элиминирован насыщенным раствором KCl, можно изобразить как



Зачастую состав элиминирующего раствора может быть опущен. Однако, две вертикальные черты сохраняются:



Хотя электродвижущая сила (ЭДС) электрохимической цепи определяется как разность потенциалов между её концами, прямое измерение этой величины простым подключением вольтметра параллельно цепи оказывается невозможным. Это связано с тем, что для фиксации отклонения стрелки прибора необходимо протекание заметного электрического тока, сопровождаемое выполнением работы за счёт самой системы. Такой ток нарушает установившееся электрохимическое равновесие на межфазных границах, в результате чего наблюдается уменьшение истинных значений потенциалов, входящих в ЭДС. Указанное явление известно как поляризация электродов, заключающаяся в изменении потенциала электрода под действием протекающего через него тока. Экспериментальные исследования показали, что достоверное определение ЭДС с минимальной погрешностью (менее 0,01 мкВ) возможно лишь при условии, что ток в цепи имеет исключительно малую величину (порядка 10^{-7} А), недостаточную для отклонения стрелки даже высокочувствительного вольтметра. Таким образом, для корректного измерения ЭДС требуется использование специальных методик и приборов, обеспечивающих измерение при практически нулевом токе и сохранении равновесного состояния системы.

Минимизация и полное устранение негативного влияния электродной поляризации при измерении электродвижущей силы (ЭДС) возможно за счёт усовершенствования измерительной схемы. В основе такого подхода лежит принцип компенсации: истинное значение ЭДС гальванического элемента уравнивается созданием в цепи равного по величине, но

⁶ Поэтому иногда катод называют правым электродом, а анод - левым.

противоположно направленного падения напряжения. Для реализации этого условия в измерительную систему вводят внешний источник электрического тока и регулируемое сопротивление. Настройка осуществляется таким образом, чтобы суммарное напряжение, создаваемое вспомогательной схемой, полностью компенсировало ЭДС исследуемого элемента. Фиксация момента компенсации производится с помощью высокочувствительного гальванометра, подключённого последовательно к гальваническому элементу. При достижении равновесия и точной компенсации напряжений стрелка прибора показывает отсутствие тока в цепи, что свидетельствует о полном устранении влияния поляризации. Данная методика получила название компенсационного метода измерения ЭДС и нашла широкое применение в электрохимических исследованиях благодаря высокой точности, воспроизводимости и независимости от паразитных токов, которые неизбежно возникают при прямых измерениях с использованием обычного вольтметра.

Уравнения Нернста (2.8) и (2.10) корректно применимы только к электрохимическим цепям, характеризующимся обратимостью протекающих процессов. Под обратимостью в данном контексте понимается способность системы реагировать на минимальные изменения компенсирующего напряжения одинаковым образом, то есть протеканием одной и той же полуреакции либо в прямом, либо в обратном направлении в зависимости от знака и величины возмущения. Необратимое поведение электрохимических систем обусловлено рядом факторов. К числу основных относятся:

- Возможность протекания побочных полуреакций, которые становятся термодинамически или кинетически предпочтительными при заданных условиях;
- Крайне низкая скорость протекания основной электрохимической реакции, что препятствует достижению равновесного состояния на границе раздела фаз.

Характерным примером является цинковый электрод в стандартных условиях. Его поведение отклоняется от обратимого вследствие параллельного взаимодействия металлического цинка с ионами водорода, образующимися при гидролизе солей цинка. Это взаимодействие приводит к возникновению побочных процессов, которые нарушают условия установления электрохимического равновесия. Однако модификация поверхности электрода посредством амальгамирования, даже при нанесении тончайшего слоя ртути, радикально меняет ситуацию. Ртуть препятствует восстановлению ионов водорода, подавляя соответствующую побочную реакцию, вследствие чего цинковый электрод начинает проявлять свойства, близкие к полностью обратимым. Таким образом, обратимость или необратимость электрохимического электрода определяется не только термодинамическими характеристиками системы,

но и кинетическими факторами, а также возможностью протекания конкурирующих процессов на его поверхности.

Выполнение работы

2.1.1. Приготовление медного и цинкового электродов и определение их электродных потенциалов

Медный электрод зачистить мелкозернистой наждачной бумагой, промыть водой и покрыть электролитической медью, для чего стержень погрузить в раствор, содержащий 200 г/л медного купороса и 50 г/л серной кислоты, подключить в качестве катода к источнику постоянного тока (анод медный) и запустить процесс электролиза с плотностью тока 20 – 50 мА/см² до покрытия поверхности электрода матовым розовым слоем меди. После этого подготовленный электрод промыть дистиллированной водой и хранить погруженным в раствор сульфата меди [1].

Подготовка медного электрода к работе требует проведения нескольких последовательных операций, направленных на обеспечение чистоты и равномерности его поверхности. На первом этапе электрод следует механически обработать — зачистить поверхность стержня при помощи мелкозернистой наждачной бумаги, что позволяет удалить окисные плёнки, загрязнения и неровности. После этого электрод необходимо тщательно промыть проточной водой для удаления механических частиц и следов абразива. Далее проводится электролитическое осаждение меди на поверхность электрода. Для этого стержень помещают в электролитический раствор, содержащий 200 г/л медного купороса ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и 50 г/л серной кислоты (H_2SO_4). Электрод подключают в качестве катода к источнику постоянного тока, а в качестве анода используется пластина из меди. Электролиз проводят при плотности тока 20–50 мА/см², что обеспечивает равномерное осаждение металлической меди на поверхность. Процесс продолжается до тех пор, пока электрод не покроется однородным матовым розовым слоем меди, свидетельствующим о формировании качественного покрытия. После завершения электролиза электрод необходимо промыть дистиллированной водой для удаления остатков электролита. Хранить подготовленный электрод рекомендуется в растворе сульфата меди, что предотвращает его окисление и сохраняет рабочие характеристики до момента использования.

Таким образом, последовательная механическая и электрохимическая обработка обеспечивает высокую активность и стабильность медного электрода при проведении электрохимических измерений [1].

Подготовка цинкового амальгамированного электрода предполагает проведение комплекса последовательных операций, направленных на обеспечение его стабильности и обратимости в электрохимических процессах. На первом этапе цинковую пластинку подвергают механической

обработке — её поверхность зачищают при помощи мелкозернистой наждачной бумаги или аналогичного абразивного материала. Данный шаг позволяет удалить поверхностные окисные плёнки, загрязнения и микронеровности, что обеспечивает более равномерное последующее амальгамирование. Затем подготовленный электрод погружают в 1%-ный раствор нитрата ртути(II) ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$) на 5 минут. В ходе этой операции на поверхности цинка происходит взаимодействие с ионами ртути, приводящее к формированию тонкого слоя амальгамы. Этот слой предотвращает нежелательные побочные процессы, в частности, выделение водорода вследствие взаимодействия цинка с водой или продуктами гидролиза его солей, и тем самым обеспечивает электрохимическую обратимость электрода. После завершения обработки поверхность электрода аккуратно просушивают с использованием фильтровальной бумаги, избегая механического повреждения сформированной амальгамной плёнки. На заключительном этапе подготовленный амальгамированный электрод помещают в раствор сульфата цинка (ZnSO_4), где он хранится до момента применения. Такое хранение предотвращает дальнейшее окисление и стабилизирует поверхность электрода, сохраняя его рабочие характеристики. Таким образом, последовательная механическая очистка, амальгамирование и правильное хранение обеспечивают получение цинкового электрода с высокой стабильностью и воспроизводимостью электрохимических свойств.

Необходимо приготовить пять растворов CuSO_4 и/или ZnSO_4 различной молярной концентрации. Перед началом измерений электродный сосуд следует промыть раствором с наибольшей концентрацией исследуемого вещества, после чего заполнить его этим же раствором приблизительно на две трети объёма, избегая при этом образования воздушных пузырей, которые могут нарушить электрическую цепь.

Исследуемый электрод необходимо соединить с хлорсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1М при помощи мостика, содержащего насыщенный раствор KCl . Полученную электрохимическую цепь подключить к клеммам «X1» или «X2» потенциометра либо к соответствующим входам рН-метра. Измерение электродвижущей силы (ЭДС) следует проводить с учётом полярности клемм, к которым подключены электроды. Измерения выполняются последовательно, начиная с раствора наибольшей концентрации и далее — в порядке её уменьшения [1].

Электродные потенциалы рассчитываются на основе уравнения (2.9), при этом также определяются значения средней ионной активности a_{\pm} электролита в каждом растворе. На основе экспериментальных данных строится графическая зависимость электродного потенциала ε от логарифма ионной активности $\lg a_{\pm}$. Путём экстраполяции полученной

прямой к значению $\lg a_{\pm} = 0$ определяется стандартный электродный потенциал ε° . Альтернативно, величину ε° можно вычислить с использованием уравнения (2.10). Результаты эксперимента представляются в табличной форме, включающей значения ионной силы раствора I , средний коэффициент активности γ_{\pm} и другие необходимые параметры. При отсутствии табличных значений коэффициента активности его можно рассчитать по уравнениям Дебая–Гюккеля [уравнения (1.35)–(1.37)] [1].

Тип и концентрация электролита	E	ε	I	$\lg c$	$\lg \gamma_{\pm}$	$\lg a_{\pm}$	ε°
--------------------------------	---	---------------	---	---------	--------------------	---------------	-----------------------

2.1.2. Определение стандартного окислительно-восстановительного потенциала

Принимая во внимание равенство $a_i = \gamma_i m_i$ и выразив коэффициенты активности ионов заряда z_i уравнением первого приближения теории Дебая - Гюккеля, для электродного потенциала окислительно-восстановительного электрода из уравнения (2.10) при $\nu_{\text{Red}} = \nu_{\text{Ox}} = 1$ можно получить

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} + \frac{b_0}{n} \left[\lg \frac{m_{\text{Ox}}}{m_{\text{Red}}} + A(z_{\text{Red}}^2 - z_{\text{Ox}}^2)\sqrt{I} \right]. \quad 2.11$$

где m_i – моляльность соответствующего компонента, A – константа уравнения Дебая - Гюккеля, при 25 °С равная 0,509 [1].

Стандартный потенциал ε° при данном составе раствора можно определить из уравнения (2.11) непосредственно или графически. В последнем случае необходимо преобразовать это уравнение:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} + \frac{b_0}{n} \lg \frac{m_{\text{Ox}}}{m_{\text{Red}}} = \varepsilon^{\circ} - \frac{b_0}{n} A(z_{\text{Red}}^2 - z_{\text{Ox}}^2)\sqrt{I} \quad 2.12$$

Левая часть уравнения, которую можно обозначить ε' , является линейной функцией \sqrt{I} , т.е.

$$\varepsilon' = \varepsilon^{\circ} + \frac{b_0}{n} A(z_{\text{Red}}^2 - z_{\text{Ox}}^2)\sqrt{I} \quad 2.13$$

При построении графической зависимости ε' от \sqrt{I} и последующей экстраполяции до значения $I = 0$ прямая отсекает на оси ординат величину ε° [1].

Измерения следует проводить по следующей методике. Приготовить по 100 мл 5–6 растворов различной концентрации, содержащих заданную окислительно-восстановительную систему. Навески веществ следует отмерять с использованием аналитических весов для обеспечения высокой точности приготовления растворов. Стакан объёмом 200 мл заполняется

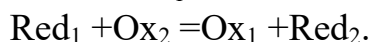
раствором с наибольшей концентрацией. В раствор погружаются платиновый электрод, хлорсеребряный электрод сравнения и термометр. Электроды соединяются с потенциометром, после чего проводится измерение электродвижущей силы (ЭДС). На основе полученных данных рассчитывается электродный потенциал ε , а также стандартный электродный потенциал ε^0 в соответствии с ранее описанным методом. Аналогичные действия повторяются для всех остальных растворов в порядке убывания концентрации. Перед каждым новым измерением необходимо сполоснуть стакан соответствующим раствором, чтобы исключить загрязнение и обеспечить корректность данных. При подключении электродов к потенциометру следует учитывать полярность клемм, так как знаки подключения влияют на точность измерения электродных потенциалов [1].

Результаты измерений и расчетов свести в таблицу.

Окислительно-восстановительная система	E	ε	I	\sqrt{I}	$\lg \frac{m_{Ox}}{m_{Red}}$	ε^0
--	---	---------------	---	------------	------------------------------	-----------------

2.1.3. Определение стандартных окислительно-восстановительных потенциалов методом потенциометрического титрования

При титровании восстановителя Red_1 окислителем Ox_2 идёт реакция



В любой момент существует равновесие, условием которого является равенство электродных потенциалов обеих полуреакций, т.е. $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$.

Отношение активностей компонентов a_i в уравнении (2.10) для *разбавленных* растворов можно заменить отношением молярных концентраций c_i и при $\nu_{Red} = \nu_{Ox} = 1$ [1]:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{b_0}{n} \lg \frac{c_{Ox}}{c_{Red}}. \quad 2.14$$

Если для титрования взят объём раствора, содержащий a молей восстановителя Red_1 , а в какой-то любой момент титрования добавлен раствор, содержащий x молей окислителя Ox_2 , то в системе появится x молей окисленной формы Ox_1 и останется $a - x$ молей восстановителя Red_1 . И для первой (исходной) окислительно-восстановительной системы вместо уравнения (3.24) можно записать уравнение [1]:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{b_0}{n} \lg \frac{x}{a-x}. \quad 2.15$$

Уравнение (2.15) описывает форму кривой титрования до точки эквивалентности, а после нее кривая титрования имеет форму, отвечающую уравнению для второй окислительно-восстановительной пары

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{b_0}{n} \lg \frac{a-x}{a}, \quad 2.16$$

т.к. в растворе остается избыток $a - x$ молей окислителя Ox_2 и до точки эквивалентности образовалось a молей восстановленной формы Red_2 [1].

Если стехиометрические коэффициенты в уравнениях полуреакций отличны от единицы и равны, соответственно, v_1 и v_2 для первой и второй систем, то вместо уравнений (2.15) и (2.16) можно получить соответственно

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{b_0}{n} \lg \frac{v_1 x}{v_2 a - v_1 x}, \quad 2.17$$

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{b_0}{n} \lg \frac{v_1 x - v_2 a}{v_2 x}. \quad 2.18$$

Уравнения (2.17) и (2.18) могут быть применены для приближённого определения значения стандартного окислительно-восстановительного потенциала исследуемой системы. Однако использование данного подхода связано с рядом методологических упрощений, каждое из которых вносит определённую погрешность в конечный результат. Во-первых, при математическом выводе уравнений произведена замена активностей участников реакции их молярными концентрациями. Такое допущение эквивалентно предположению о том, что коэффициенты активности принимают значение, равное единице, что справедливо лишь для достаточно разбавленных растворов и в отсутствие существенных межйонных взаимодействий. В реальных системах, особенно при повышенных ионных силах, это условие не выполняется, что приводит к смещению вычисленных значений потенциалов. Во-вторых, исходно предполагается, что весь введённый окислитель Ox_2 полностью прореагирует до достижения точки эквивалентности, тогда как восстановитель Red_1 оказывается полностью израсходованным после её прохождения. На практике данное условие также не выполняется, поскольку в растворе устанавливается равновесие между двумя сопряжёнными окислительно-восстановительными системами [1]. Вследствие этого остаточные концентрации как окислителя, так и восстановителя не равны нулю, что дополнительно искажает расчётный результат. Наибольшее влияние описанных упрощений проявляется вблизи точки эквивалентности, где даже малые отклонения от идеализированных предположений оказывают значительное воздействие на форму и интерпретацию титрационной кривой. Особенно критичным данный

фактор становится в тех случаях, когда значения стандартных потенциалов сравниваемых окислительно-восстановительных пар ε° близки между собой. Таким образом, для обеспечения приемлемой точности применения рассматриваемого метода на практике необходимо выполнение условия: разность между стандартными потенциалами исследуемых пар должна составлять не менее 0,2 В. Только при соблюдении данного критерия возможно получение результатов, обладающих достаточной надёжностью для аналитических целей.

Необходимо приготовить 4–5 растворов, содержащих восстановленную форму вещества (Red_1), а также один раствор, содержащий окисленную форму (Ox_2), концентрация которого должна превышать более чем в два раза наибольшую концентрацию растворов Red_1 . Это необходимо для обеспечения достаточного объёма титранта при проведении всего эксперимента с использованием одной бюретки [1].

В процессе проведения окислительно-восстановительного титрования допускается пренебрежение уменьшением исходной концентрации восстановителя, которое могло бы быть обусловлено его взаимодействием с растворённым в растворе молекулярным кислородом. По этой причине предварительное удаление кислорода, например, путём продувки инертным газом, не является обязательным этапом подготовки. Однако при таком подходе принципиально важно осуществлять титрование в достаточно короткие промежутки времени, чтобы влияние побочных реакций оставалось незначительным. На практике для проведения эксперимента наиболее рационально использовать стандартную установку для потенциометрического титрования, оснащённую магнитной мешалкой, обеспечивающей эффективное и равномерное перемешивание раствора в ходе анализа. В качестве индикаторного электрода, способного регистрировать изменения потенциала, возникающие по мере протекания реакции, применяется платиновый электрод, обладающий высокой каталитической активностью и инертностью по отношению к большинству реагентов. Для фиксации постоянного опорного потенциала в схему включается насыщенный хлорсеребряный электрод, широко используемый в электрохимической практике как надёжный и воспроизводимый электрод сравнения. Регистрация электродвижущей силы исследуемой электрохимической системы осуществляется с помощью рН-метра, функционирующего в режиме вольтметра с высоким входным сопротивлением. Это условие принципиально важно, поскольку позволяет исключить протекание заметного электрического тока через измерительную цепь и, как следствие, избежать нарушения электрохимического равновесия на межфазных границах. Для корректной работы прибора переключатель режима устанавливается в положение «mV», что обеспечивает возможность прямого измерения потенциалов в милливольтном диапазоне.

Титрование проводится в стакане объёмом 200 мл, содержащем 50 мл раствора Red₁. Начинают с раствора наибольшей концентрации, добавляя по 2–3 мл раствора Ox₂. Титрование продолжать и после достижения точки эквивалентности — области резкого изменения ЭДС — и завершить после введения общего объёма титранта, превышающего объём анализируемого раствора вдвое [1].

Аналогичная схема применяется для остальных растворов Red₁, концентрации которых уменьшаются по порядку. При этом следует учитывать, что объёмы добавляемого титранта должны уменьшаться пропорционально снижению концентрации по сравнению с первым раствором. Соответственно, варьируются и итоговые объёмы титранта [1].

Результаты оформить в виде графика $\varepsilon = f(V)$ (кривые титрования). Для нахождения ε°_1 и ε°_2 взять по 3–4 точки на пологих участках кривых до и после точки эквивалентности. По объёмам титранта в этих точках рассчитать величины x , соответствующие каждой из них. Величина a рассчитывается по исходному объёму и концентрации Red₁. Промежуточные и конечные результаты свести в таблицу [1].

Раствор Red ₁	a-x	$\lg \frac{x}{a-x}$	$\lg \frac{a-x}{a}$	E	ε	ε_1°	ε_2°

Контрольные вопросы

1. Дайте определение гальвани-потенциала. Каким образом можно установить его значение?
2. Система классификации электродов (с примерами).
3. Выведите уравнения Нернста (3.18) и (3.19).
4. Определение электродного потенциала, его физико-химический смысл.
5. Почему ЭДС цепи является суммой всех скачков потенциала на межфазных границах, но в то же время не может быть определена как разность электродных потенциалов?
6. Диффузионный потенциал: природа, влияние на ЭДС, элиминирование.
7. Методика компенсационного измерения ЭДС?
8. Природа обратимых и необратимых электрохимических цепей [1].

Литература

1. Павлов А.С., Столяров А.А. Практикум по физической химии: Учебное пособие.— Тверь, Твер.гос. ун-т, 2004, 108 с

3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

3.1. Законы Фарадея. Скорость электродных реакций

Протекание электрического тока в электрохимических цепях обуславливает полуреакции на межфазных границах металл|раствор (на поверхности электрода). В данном разделе под электродом понимается металлическая фаза, на поверхности которой идёт электродная реакция, если иное не оговорено в условиях задачи или не вытекает из последнего. Массы веществ m , вступивших в реакцию или образовавшихся в ней, связаны с количеством прошедшего электричества Q *первым законом Фарадея*:

$$m = kQ \quad 3.1$$

где k - электрохимический эквивалент вещества. Уравнение (3.1) выполняется как при электролизе, так и в гальваническом элементе при условии, что на электроде идёт только лишь одна реакция (что будет предполагаться в дальнейшем, если иное не оговорено в условии задачи).

Второй закон Фарадея устанавливает пропорциональность между электрохимическим и химическим эквивалентами вещества, причём коэффициент пропорциональности - F^{-1} , т.е.

$$k = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n}, \quad 3.2$$

где M - молярная масса вещества.

Объединённый закон Фарадея получается комбинацией уравнений (3.1) и (3.2):

$$m = \frac{MQ}{nF}. \quad 3.3$$

Если через электрохимическую цепь в течении времени τ проходит постоянный ток I , то количество электричества выражается уравнением

$$Q = I\tau. \quad 3.4$$

Величину Q можно измерить, включая последовательно в цепь *кулонометр*. При применении электрохимических кулонометров Q рассчитывается из уравнения (3.3) по массе вещества, выделившегося на одном из электродов кулонометра. В случае газовых кулонометров величина Q находится по объёму выделившейся газовой смеси, пропорциональной массе последней.

Побочные окислительно-восстановительные процессы на электродах приводят к тому, что масса вещества, участвующего в электродной реакции, отличается от величины m , рассчитанной по уравнениям (3.1) и (3.3).

Отношение указанных величин (иногда выражаемое в процентах) называется *выходом по току*.

Скорость v электродной реакции, не осложнённой побочной реакцией, удобно выразить с помощью плотности тока i на межфазной границе:

$$i = nFv . \quad 3.5$$

В дальнейшем предполагается, что скорость реакции, а следовательно, и плотность тока на всей поверхности электрода одинаковы.

Электродные реакции сопровождаются большим или меньшим изменением электродного потенциала $\Delta\varepsilon$, который называется *поляризацией электрода* и выражается уравнением:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon - \varepsilon_0 , \quad 3.6$$

где ε - неравновесный электродный потенциал при прохождении тока, ε_0 - равновесный электродный потенциал, описываемый уравнением Нернста. Зависимость величины электродной поляризации от скорости реакции называется поляризационной характеристикой электрода, а представленная в виде соответствующего графика - поляризационной кривой.

Реакции на электродах всегда включают несколько стадий, каждая из которых может вносить вклад в величину поляризации, называемый *перенапряжением* η данной стадии. Здесь рассматриваются лишь случаи электродных реакций с одной лимитирующей стадией (все остальные стадии быстрые), когда перенапряжение последней равно поляризации электрода и выражается уравнением

$$\eta = \varepsilon - \varepsilon_0 . \quad 3.7$$

Поляризация катода $\Delta\varepsilon_k$ и перенапряжение стадии катодной реакции - отрицательные величины, аналогичные параметры для анодной реакции - положительные.

Пример 3.1. Потенциал водородного электрода, через который проходит электрический ток, равен $-0,105$ В (относительно СВЭ). Вычислить величину электродной поляризации, если pH раствора в электроде равен 1,00. Катодом или анодом является данный электрод?

Решение. Для нахождения величины поляризации из уравнения (3.6) необходимо знать величину равновесного электродного потенциала ε_0 , которая для водородного электрода равна $-b_0 pH$ и в данном случае составит $-0,059 \cdot 1,00 = -0,059$ В. Поэтому $\Delta\varepsilon = -0,105 - (-0,059) = -0,046$ В. Так как $\Delta\varepsilon < 0$, электрод является катодом.

3.2. Перенапряжение диффузии

Если лимитирующей стадией электродной реакции является *массоперенос*, осуществляемый в простейшем случае за счёт *диффузии*, то поляризация электрода равна *перенапряжению диффузии* η_d , обусловленному отклонению концентрации компонента, участвующего в электродной реакции, у поверхности электрода (c_s) от равновесной концентрации в глубине раствора (c_0). При медленной диффузии частиц исходного компонента $c_s < c_0$, и в случае $c_s = 0$ скорость реакции, выражаемая плотностью тока, имеет максимальное для данной реакции в данных условиях значение i_d , называемое *предельным диффузионным током*.

Величина электродной поляризации (перенапряжение диффузии) зависит от типа электрода и может быть найдена из уравнения Нернста. В случае медленной диффузии только исходных частиц

$$\eta_d = \frac{b_0}{n} \lg(1 - i/i_d). \quad 3.8$$

Используя уравнение (3.8), необходимо учитывать, что η_v катода меньше нуля, а η_v анода - больше.

В *полярографии* часто используется *ртутный капаящий электрод*, среднее за время жизни капли t (с) значение тока I (мкА) на котором выражается (при обратимом характере процесса) уравнением *Ильковича*:

$$I = 607 \cdot nD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} (c_0 - c_s), \quad 3.9$$

где m - скорость истечения ртути из капилляра, мг/с, D - коэффициент диффузии реагирующих частиц. При условии, что $c_s = 0$, устанавливается предельный диффузионный ток I_d .

Зависимость потенциала ртутного капаящего электрода от среднего тока на катоде при условии, что концентрация восстановленной формы в растворе равна нулю и лимитирующая стадия процесса - массоперенос, подчиняется уравнению:

$$\varepsilon = \varepsilon_{1/2} + \frac{b_0}{n} \lg \frac{I_d - I}{I}, \quad 3.10$$

где константа $\varepsilon_{1/2}$ - *потенциал полуволны*. Следовательно, зависимость ε от $\lg[(I_d - I)/I]$ - линейная, и из величины тангенса угла наклона прямой можно найти число электронов n , участвующих в электродной реакции. Потенциал полуволны соответствует потенциалу при $\lg[(I_d - I)/I] = 0$.

На вращающемся в горизонтальной плоскости *дисковом электроде* величина предельного диффузионного тока в отсутствие миграционного массопереноса описывается уравнением:

$$i_d = 0,56 \cdot nFD^{2/3} \nu^{-1/6} c_0 \omega^{1/2}, \quad 3.11$$

где ν - кинематическая вязкость раствора, равная отношению его динамической вязкости к плотности раствора, ω - угловая скорость вращения диска (рад/с), равная произведению числа оборотов диска в секунду на 2π .

Пример 3.2. Диффузионное перенапряжение на катоде равно $-0,025$ В при токе $8,4$ мА. Вычислить плотность предельного диффузионного тока, если реакция одноэлектронная, а площадь поверхности катода равна 2 см².

Решение. Величину предельного диффузионного тока i_d можно вычислить из уравнения (3.8), и он будет иметь размерность тока i , поскольку в уравнении содержится отношение токов. Плотность тока $i = 8,4/2 = 4,2$ мА/см². Из уравнения (3.8) $\lg(1 - i/i_d) = \eta_a n/b_0 = -0,025 \cdot 1/0,0592 = -0,424$, откуда $(1 - i/i_d) = 0,377$ и $i_d = 6,74$ мА/см².

3.3. Перенапряжение перехода

Стадия перехода электрона связана с изменением *структуры* реагирующей частицы и поэтому имеет некоторую энергию активации. Если указанная стадия является лимитирующей, то энергия активации стадии, а, следовательно, и всей электродной реакции имеет значительную величину, изменить которую можно, изменяя энергию свободных электронов, участвующих в стадии перехода, т.е. электродный потенциал. Поэтому появляется перенапряжение стадии перехода η_e . Изменение энергии активации связано с *перенапряжением перехода* выражением

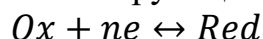
$$\Delta A_k = (1 - \alpha)nF\eta_e \quad 3.12$$

для катодной реакции и для анодной реакции уравнением

$$\Delta A_k = (1 - \alpha)nF\eta_e, \quad 3.13$$

где n - число электронов в стадии перехода, α - коэффициент переноса анодной реакции, часто равный $0,5$.

Электродной реакции с лимитирующей стадией перехода



в отсутствие диффузной части двойного электрического слоя при перенапряжении перехода η_e ($\eta_e \gg RT/F \approx 25$ мВ) соответствует скорость прямого (катодного) процесса, выраженная через плотность тока:

$$i_k = i_0 \exp[-(1 - \alpha)nF\eta_e/(RT)], \quad 3.14$$

где i_0 - плотность тока обмена (скорость стадии перехода в прямом и в обратном направлении при равновесии). Скорость обратной (анодной) реакции описывается уравнением

$$i_a = i_0 \exp[\alpha n F \eta_e / (RT)]. \quad 3.15$$

Уравнения Фольмера (3.14) и (3.15) можно свести к уравнению Тафеля:

$$\eta_e = a + b \lg i, \quad 3.16$$

где константы a и b равны соответственно перенапряжению при $\lg i = 0$ и тангенсу угла наклона прямой в координатах η_e от $\lg i$. Для реакции на аноде величины η_e , a , b положительны, для катодной реакции эти величины отрицательны.

Константы a и b уравнения Тафеля можно рассчитать, зная величины i_0 и α полуреакции на соответствующем металле:

$$b_k = -b_0 / [(1 - \alpha)n], \quad 3.17$$

$$a_k = -b_k \lg i_0. \quad 3.18$$

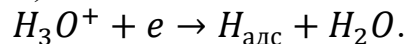
Полуреакциям на аноде соответствуют константы уравнения Тафеля:

$$b_a = -b_0 / (\alpha n), \quad 3.19$$

$$a_a = -b_a \lg i_0. \quad 3.20$$

Пример 3.3. Никелевый катод, площадь поверхности которого 2 см^2 , в однонормальной соляной кислоте при токах $0,1$ и 5 мА имеет электродные потенциалы соответственно $-0,195$ и $-0,365 \text{ В}$. Определите константы уравнения Тафеля, плотность тока обмена и коэффициент переноса катодной реакции.

Решение. Единственной реакцией на катоде в данном случае является выделение водорода с лимитирующей стадией (по условию задачи) перехода электрона ($n = 1$):



Поэтому перенапряжение и плотность тока связаны уравнением Тафеля (3.16). Перенапряжение η выражается через соответствующие электродные потенциалы уравнением (3.7), поэтому $\eta_2 - \eta_1 = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$, где значения индексов отвечают порядку упоминания соответствующих величин в условии задачи. Записав уравнение (3.16) для двух перенапряжений и вычитая первое уравнение из второго, получаем:

$$\eta_2 - \eta_1 = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = b \lg(i_2/i_1).$$

Отношение плотностей токов равно отношению величин токов, т.е.
50. Следовательно

$$b = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\lg(i_2/i_1)} = [-0,365 - (-0,195)]/\lg 50 = -0,100 \text{ В},$$

а из (3.18) коэффициент переноса анодной реакции $\alpha = -0,0592/(-0,100) = 0,592$ и коэффициент переноса катодной реакции $\beta = 1 - \alpha = 1 - 0,592 = 0,408$.

Для нахождения константы α необходимо знать перенапряжение при заданной величине потенциала. Находим равновесный электродный потенциал водородного электрода:

$$\varepsilon_0 = -b_0 pH.$$

Величину pH соляной кислоты можно рассчитать через логарифм средней ионной активности HCl , но в справочниках уже приводится значение $pH = 1,11$. Поэтому $\varepsilon_0 = -0,0592 \cdot 1,11 = -0,066 \text{ В}$. Следовательно, для плотности тока i_2 , равной $5 \cdot 10^{-3}/2 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ А/см}^2$, величина перенапряжения $\eta_2 = -0,365 - (-0,066) = -0,299 \text{ В}$. Поэтому из уравнения (3.16)

$$a = \eta_2 - b \lg i_2 = -0,299 - [-0,100 \lg(2,5 \cdot 10^{-3})] = -0,559 \text{ В}.$$

Тогда из уравнения (3.18)

$$\lg i_0 = -[-0,559/(-0,100)] = -5,59, \text{ и } i_0 = 2,57 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2.$$

3.4. Химические процессы на электродах

Катодная или анодная реакции на электроде возможны лишь тогда, когда электродный потенциал будет соответственно отрицательнее или положительнее равновесного потенциала данной реакции при данных условиях. Если возможны несколько реакций, то на катоде *термодинамически* более вероятна полуреакция с более положительным равновесным потенциалом, а на аноде - с более отрицательным. Можно сравнивать между собой стандартные электродные потенциалы, и только в случае близости их величин следует принимать во внимание количественный состав системы.

Однако, часто осуществимость полуреакции в данных условиях во многом определяется *кинетикой* процесса, т.е. большей или меньшей поляризацией электрода, необходимой для достижения заметной скорости реакции. Может оказаться, что термодинамически более вероятная реакция требует такой большой поляризации, т.е. смещения потенциала электрода

относительно равновесного значения, что ещё раньше (при меньшей поляризации) начнётся какая-либо другая полуреакция. Например, на свинцово-сульфатном электроде в растворе серной кислоты (отрицательный электрод свинцового аккумулятора) термодинамически более вероятно восстановление ионов водорода ($\varepsilon^0 = 0,000 \text{ В}$) по сравнению с восстановлением сульфата свинца ($\varepsilon^0 = -0,359 \text{ В}$). Однако выделение водорода на свинце с заметной скоростью требует такой большой поляризации (константа a уравнения Тафеля равна $-1,50 \text{ В}$), что ионы водорода не будут восстанавливаться, пока не прореагирует весь сульфат свинца.

При отсутствии количественных табличных данных по электрохимической кинетике следует учитывать, что полуреакции, лежащие в основе работы электродов второго рода, имеют большие токи обмена, следовательно, не требуют значительной поляризации. Реакции, связанные со значительной перестройкой структур реагирующих частиц, а также с необходимостью их адсорбции на электроде, реакции с участием ионов водорода, как правило, сопровождаются поляризацией, величина которой может быть довольно большой. В то же время адсорбция продукта реакции уменьшает её энергию активации и, следовательно, снижает поляризацию электрода.

Необходимо также учитывать знак заряда поверхности металла, т.е. соотношение потенциала электрода в данных условиях и потенциала нулевого заряда ε_N , приводимого в справочниках. Например, анионы не смогут восстанавливаться на отрицательно заряженной поверхности поликристаллического серебра при потенциалах отрицательнее $-0,7 \text{ В}$, так как потенциал нулевого заряда $\varepsilon_N = -0,67 \pm 0,03 \text{ В}$.

3.5. Анодное растворение, пассивация и коррозия металлов

В реакции анодного растворения металла, идущего по электрохимическому механизму, принимают участие *компоненты раствора*, часто ионы OH^- или молекулы воды. Поэтому скорость данной реакции зависит от pH , увеличиваясь с возрастанием последнего. Реакция включает несколько стадий, последовательность которых зависит от механизма реакции. Наиболее исследовано анодное окисление железа и его сплавов, и установлено несколько механизмов реакции, зависящих от природы раствора электролита, его концентрации pH , структуры металла. Механизм реакции определяет её кинетику, которая описывается уравнением Тафеля с константами, зависящими от механизма реакции.

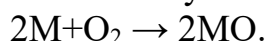
Некоторые металлы способны *пассивироваться*, т.е. скорость их анодного окисления уменьшается при возрастании анодной поляризации. Пассивация связана с образованием на поверхности металла плёнки чаще всего - оксидной. В последнем случае металл ведёт себя как электрод второго рода по отношению к величине pH раствора.

При наличии в растворе соответствующего окислителя возможен электрохимический коррозионный процесс на поверхности металла. Сочетание поляризационных кривых катодной и анодной полуреакций образуют *коррозионную диаграмму*, позволяющую рассчитать *потенциал и скорость коррозии*, которые определяются в основном *кинетикой* полуреакций.

Классификация коррозионных процессов

Разрушение металлов и сплавов может быть обусловлено воздействием различных факторов внешней среды, включая химические (химическая коррозия), электрохимические (электрохимическая коррозия), биологические (микробиологическая или микробная коррозия), радиационные (радиационная коррозия) и механические (например, эрозионное изнашивание) влияния. При эксплуатации оборудования указанные процессы могут протекать одновременно и взаимно усиливать друг друга. Как правило, коррозионное разрушение металлов или сплавов локализуется на межфазной границе, то есть в области контакта твёрдой фазы с газообразной или жидкой средой.

Коррозионное разрушение обусловлено термодинамической неустойчивостью металла в окружающей среде. В природных условиях большинство металлов находятся в окисленном состоянии — оксиды, сульфиды и другие устойчивые соединения. Металлургические процессы направлены на восстановление металлов из этих природных соединений. Однако в процессе эксплуатации металлические изделия вновь вступают во взаимодействие с компонентами окружающей среды, такими как кислород воздуха, что приводит к их постепенному окислению:



Коррозионные процессы классифицируют:

- по механизму взаимодействия металла со средой;
- по виду коррозионной среды;
- по виду коррозионных разрушений;
- по объёму разрушенного металла;
- по характеру дополнительных воздействий, которым подвергается металл одновременно с действием коррозионной среды.

В зависимости от механизма взаимодействия металла с окружающей средой различают следующие виды коррозии: *химическая коррозия*, возникающая в результате прямого химического взаимодействия металла с агрессивными компонентами среды, и *электрохимическая коррозия*, обусловленная протеканием электрохимических процессов на границе фаз. Кроме того, *биокоррозия* (или микробиологическая коррозия) связана с воздействием продуктов жизнедеятельности микроорганизмов, а *радиационная коррозия* развивается под влиянием ионизирующего излучения.

В зависимости от характера агрессивной среды, вызывающей коррозионное разрушение металлов и сплавов, различают следующие типы коррозии: коррозия в *жидкостях, неэлектролитах*; коррозия в *растворах и расплавах электролитов*; *газовая* коррозия; *атмосферная* коррозия; *подземная* (почвенная) коррозия; а также коррозия, обусловленная воздействием *блуждающих электрических токов* и другими специфическими внешними факторами.

В зависимости от характера изменений, происходящих на поверхности металлов и сплавов в процессе коррозии, а также степени ухудшения их физико-механических свойств, независимо от природы агрессивной среды, выделяют различные типы коррозионного разрушения.

Сплошная коррозия охватывает всю поверхность металла и может быть:

- *Равномерной*, при которой скорость разрушения одинакова по всей поверхности (например, взаимодействие меди с азотной кислотой, железа — с соляной, цинка — с серной кислотой, алюминия — с растворами щелочей);
- *Неравномерной*, когда скорость коррозии варьируется в различных участках поверхности.

Избирательная коррозия характеризуется предпочтительным разрушением одного из компонентов сплава:

- *Компонентно-избирательная* коррозия возникает, когда разрушается один химический элемент сплава, как, например, цинк в латунных сплавах при воздействии серной кислоты (обогащение поверхности медью вызывает её покраснение);
- *Структурно-избирательная* коррозия происходит, когда разрушению подвергается одна из фаз или структурных составляющих сплава, например феррит в сталях при воздействии кислот, тогда как карбид железа остаётся устойчивым. Особенно подвержен такому типу разрушения чугун.

Местная (локализованная) коррозия проявляется в виде:

- *Пятен* — незначительных поражений;
- *Язв* — глубоких углублений в металл;
- *Питтингов* (точечной коррозии) — мелких, трудноразличимых, но глубоко проникающих дефектов, опасных для конструкций, где критичны герметичность и прочность (резервуары, аппараты, трубопроводы).

Подповерхностная коррозия возникает при нарушении защитного слоя металла (например, оксидной пленки) и развивается преимущественно под этим покрытием. Она приводит к вспучиванию, расслоению и накоплению продуктов коррозии внутри материала. Обнаруживается, как правило, с помощью микроскопии.

Межкристаллитная коррозия характеризуется разрушением по границам зерен (кристаллитов), в результате чего металл теряет прочность, не изменяя своего внешнего вида. Металл может распадаться на отдельные кристаллы под действием механической нагрузки. Такой тип разрушения обусловлен анодной активацией структурных составляющих на границах зерен при сохранении пассивного состояния зерен в объеме.

Щелевая коррозия развивается в труднодоступных для среды участках конструкций — в зазорах между деталями, под прокладками, в резьбовых соединениях, клепаных стыках и т. п. Разрушение обычно концентрируется внутри щели, где условия благоприятствуют локализации коррозионных процессов.

В зависимости от характера дополнительных воздействий, сопровождающих влияние агрессивной среды, выделяют ряд специфических видов коррозии металлов. Среди них:

- Коррозия под напряжением — вид коррозионного разрушения, развивающийся при одновременном действии агрессивной среды и внешних или внутренних (остаточных) механических напряжений;
- Коррозия при трении — форма деградации металла, обусловленная совместным воздействием коррозионной среды и механического трения;
- Кавитационная коррозия — вид разрушения, связанный с действием как химического, так и механического факторов, возникающих в результате кавитации. Примером может служить повреждение рабочих поверхностей гребных винтов судов.

Пассивное состояние металлов

Некоторые металлы (например, Fe, Cr, Ni, Ti, Al, Zr и др.) демонстрируют повышенную устойчивость к разрушению в концентрированных окислительных средах по сравнению с их поведением в более слабых растворах. Это явление называется *пассивацией*, а металл в таком состоянии именуется *пассивным*.

Пассивное состояние характеризуется значительным снижением скорости анодного растворения металла, обусловленным формированием на его поверхности защитного слоя (чаще всего оксидной природы) или адсорбционных структур, препятствующих электрохимическим реакциям. Пассивация начинается в области *активно-пассивного перехода*, сопровождаясь резким смещением электродного потенциала в положительную сторону. Например, для железа это изменение составляет от $-0,4\text{В}$ в активном состоянии до $+1,0\text{В}$ в пассивном. На устойчивость металла к коррозии в пассивном состоянии влияют: состав и структура материала, свойства и концентрация агрессивной среды, температура, условия гидродинамики, наличие внешнего электрического поля.

Для достижения пассивного состояния могут быть использованы как методы легирования (введение пассивирующих элементов, таких как Cr, Al, Ni), так и изменение условий среды (введение окислителей-пассиваторов, таких как HNO_3 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2O_2 , а также насыщение растворов электролитов кислородом).

Способность металла к пассивации зависит от его природы. Так, например, никель пассивируется в присутствии органических кислот (уксусной, лимонной, щавелевой), минеральных кислот (борной, ортофосфорной), а также в нейтральных солях; алюминий – в концентрированных растворах азотной и хромовой кислот; хром – в разбавленной азотной кислоте. Эти металлы легче переходят в пассивное состояние по сравнению с железом, что позволяет при их добавлении в железоуглеродистые сплавы существенно повысить их коррозионную стойкость даже при низком содержании легирующего элемента. Следует отметить, что металлы в пассивном состоянии могут утрачивать некоторые химические свойства. Например, пассивированное железо теряет способность восстанавливать медь из её солей.

Механизм пассивации остаётся предметом научных дискуссий. Наиболее распространёнными являются:

- *Плёночная теория*, согласно которой устойчивость металла обеспечивается образованием на его поверхности тонкой защитной плёнки (как правило, оксидной), формирующейся в результате взаимодействия металла с окислителями либо в процессе анодной поляризации. Такие плёнки препятствуют дальнейшему растворению металла.
- *Адсорбционная теория* предполагает, что пассивность обусловлена образованием на активных участках поверхности металла (ребра, дефекты кристаллической решетки) мономолекулярных слоёв кислорода.

Эти слои насыщают валентности активных атомов, блокируя развитие анодного процесса. Источником кислорода являются молекулы воды или гидроксид-ионов, первоначально адсорбируемые на поверхности металла.

Переход металла в пассивное состояние возможен как под действием внешних окислителей, так и при анодной поляризации. Однако стабильность пассивного состояния сохраняется только при определённой концентрации окислителя или соответствующем уровне электродного потенциала.

3.6. Факторы, влияющие на протекание электрохимических процессов

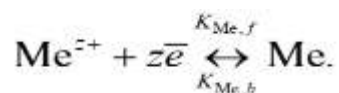
Установившийся (стационарный) потенциал металла в коррозионной среде.

Под *электродным (электрохимическим) потенциалом* понимается изменение энергетического уровня (потенциала) металла, возникающее при его переходе из вакуумной среды в электролит. Это изменение обусловлено перераспределением электрических зарядов между металлической фазой и раствором, что связано с процессами ионизации, адсорбции и другими межфазными взаимодействиями. Поскольку абсолютное значение скачка потенциала на границе раздела фаз "металл–раствор" невозможно измерить напрямую, для количественного описания электродных процессов используют *электродвижущую силу (ЭДС)* гальванического элемента, в котором один из электродов (исследуемый) соединён с эталонным, потенциал которого условно принят за нулевой. В качестве такого эталона используется *нормальный (стандартный) водородный электрод*. Измеренное в ходе эксперимента значение электродвижущей силы интерпретируется как электродный потенциал исследуемого металла, выраженный относительно водородной шкалы потенциалов. При помещении металлического образца в раствор электролита, содержащего катионы данного металла, на межфазной границе «металл – раствор» устанавливается динамическое равновесие, возникающее в результате одновременного протекания двух противоположных процессов – перехода ионов металла из кристаллической решётки в раствор и обратного восстановления ионов из раствора на поверхности металла. В условиях достижения равновесия формируется определённое значение электродного потенциала, которое характеризуется как равновесный электродный потенциал. Его величина не является универсальной константой, а зависит от совокупности факторов:

- Природы металла, определяющей особенности строения кристаллической решётки и энергию связи атомов в ней, а также склонность к отдаче или принятию электронов.
- Концентрации ионов металла в растворе, которая регулирует положение равновесия между процессами окисления и восстановления на межфазной границе.
- Температуры системы, оказывающей влияние как на кинетику элементарных процессов переноса частиц, так и на величину термодинамических функций, включая свободную энергию Гиббса.

Таким образом, равновесный электродный потенциал представляет собой фундаментальную характеристику электрохимического взаимодействия металла с его ионами в растворе и служит количественным

показателем термодинамической устойчивости соответствующей электрохимической системы:



В рассматриваемой системе формирование динамического равновесия на межфазной границе «металл – электролит» определяется тем, что ионы металла способны переходить через границу раздела фаз в двух противоположных направлениях. С одной стороны, происходит процесс перехода атомов металла в ионное состояние с последующим их выходом в раствор (окисление), с другой — восстановление ионов металла, присутствующих в растворе, с осаждением их на поверхность электрода. При установлении равновесия указанные процессы протекают с одинаковой скоростью, что обеспечивает неизменность суммарного заряда на границе раздела фаз и отсутствие макроскопически наблюдаемого тока. Количественной характеристикой скорости таких противоположно направленных элементарных процессов служит обменная плотность тока (i_0). Под обменной плотностью тока понимают величину тока, который протекал бы через электродную систему при условии, что скорости процессов окисления и восстановления не уравновешены, но при равновесном состоянии она отражает лишь интенсивность взаимного обмена заряженными частицами между металлом и раствором. Таким образом, i_0 выступает важным параметром, характеризующим кинетические свойства электрохимической системы и определяющим её склонность к обратимому или необратимому поведению:

$$i_k = i_q = i_0 \quad 3.21$$

где i_k и i_a — парциальные катодный и анодный токи соответственно.

Скорость r химической реакции 1-го порядка при постоянстве концентрации реагента в узком температурном интервале подчиняется уравнению Аррениуса:

$$r = k \cdot c \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad 3.22$$

где k — константа скорости; c — концентрация реагента; E_a — энергия активации, R — универсальная газовая постоянная, T - температура.

Характерной особенностью электрохимических реакций является наличие дополнительного параметра, влияющего на их кинетику, — электродного потенциала (E). Смещение потенциала относительно его равновесного значения (перенапряжение, η) влияет на скорость реакции: в

катодных процессах смещение в отрицательную сторону способствует ускорению реакции за счёт снижения энергии активации, тогда как для анодных процессов ускорение наблюдается при смещении потенциала в положительную сторону. Принимая допущение Брэнстеда о линейной зависимости энергии активации катодных и анодных процессов от величины электродного потенциала (что справедливо в пределах ограниченного диапазона перенапряжений), скорости прямого и обратного процессов (в электрических единицах) можно описать аналитически, не учитывая при этом детальное строение электрически заряженной межфазной границы и изменение концентрации реагентов вблизи поверхности электрода:

$$i_k = z \cdot F \cdot K_{Me,f} \cdot C_{Me^{z+}} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} E\right), \quad 3.23$$

$$i_a = z \cdot F \cdot K_{Me,b} \cdot \exp\left(\frac{(1 - \alpha) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} E\right), \quad 3.24$$

где $K_{Me,f}$ и $K_{Me,b}$ — константы скорости, соответствующие протеканию процессов в прямом и обратном направлениях; α — коэффициент переноса.

Суммарная скорость электродной реакции является алгебраической суммой скоростей парциальных процессов. При равенстве парциальных токов устанавливается равновесный (обратимый) потенциал (E_p), который можно вычислить по уравнению Нернста:

$$E_p = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{a_{Me^{z+}}}{St}\right), \quad 3.25$$

где E^0 — стандартный потенциал металла в растворе своих ионов; R — универсальная газовая постоянная, T — температура; z — число электронов, участвующих в реакции; F — число Фарадея; $a_{Me^{z+}}$ — активность ионов металла в растворе; St — стандарт концентрации в выбранной концентрационной шкале.

Неравновесный, или необратимый, электродный потенциал металла устанавливается в тех случаях, когда процессы межфазного обмена зарядами, формирующие данный потенциал, протекают с участием не только ионов исследуемого металла, но и иных частиц, присутствующих в электролитической среде. Такая ситуация возникает при погружении металлического образца в раствор, изначально не содержащий его собственных катионов. В подобной системе на границе раздела «металл — электролит» действительно устанавливается эквивалентный по величине обмен зарядами, однако он реализуется посредством реакций, протекающих с участием разнородных носителей заряда. Анодный процесс в этом случае может выражаться в электрохимическом растворении металла, при котором атомы переходят в ионное состояние и

поступают в раствор. Однако катодный процесс не сопровождается восстановлением соответствующих катионов данного металла, так как их концентрация в растворе пренебрежимо мала. Восстановление осуществляется с участием посторонних ионов или молекул, обладающих способностью принимать электроны. Таким образом, формирование неравновесного электродного потенциала отражает участие в анодных и катодных процессах различных по природе частиц. Это приводит к необратимости системы и к отличию её характеристик от идеализированного случая обратимого электрода, где потенциал определяется исключительно равновесием между металлической фазой и ионами того же металла в растворе.

Неравновесные потенциалы могут быть как стационарными (устанавливающимися со временем на определённом уровне), так и нестационарными (не достигающими устойчивого значения). Условием существования стационарного неравновесного потенциала является равенство скоростей переноса зарядов в прямом и обратном направлениях, то есть установление баланса зарядов. При этом баланс вещества, в отличие от термодинамически равновесных систем, не соблюдается. Необратимые электродные потенциалы отражают кинетические особенности протекающих на электроде процессов и, как правило, не поддаются расчёту на основе термодинамических данных, а определяются исключительно экспериментально.

Электрохимическая коррозия (травление)

Электрохимическая коррозия – наиболее часто встречающийся процесс постепенной деструкции металла. *Электрохимическое травление* – это электрохимическое растворение поверхности твердых материалов с практической целью, другими словами, это процесс направленной коррозии материала с целью получения структур с необходимыми характеристиками.

Процесс электрохимической коррозии обладает рядом ключевых особенностей. Прежде всего, электрохимическая коррозия обусловлена несинхронным протеканием восстановительных процессов окислителя и ионизации атомов металла. Существенное влияние на интенсивность данного явления оказывает электродный потенциал металла, определяющий термодинамические и кинетические характеристики электрохимического взаимодействия. Основной причиной электрохимической коррозии является термодинамическая неустойчивость большинства металлов в природных и техногенных средах.

Природа коррозионных процессов различна, но основными являются:

- Структурная неоднородность материала. Поверхность большинства сплавов характеризуется гетерогенностью, обусловленной наличием посторонних включений в кристаллической решётке. Дополнительным фактором, усугубляющим коррозионную

устойчивость, является наличие макро- и микропористости. В результате указанных структурных дефектов образование продуктов коррозии происходит неравномерно по поверхности материала;

- Неоднородность химических параметров среды (например, неравномерное распределение компонентов в электролите). На протекание коррозии сильное влияние оказывает фактор доступа окислителя. Управляя этим фактором, можно в некоторых пределах управлять электрохимической коррозией;
- Воздействие физических факторов. Интенсивность коррозионных процессов возрастает при наличии ионизирующего излучения, а также при воздействии блуждающих электрических токов в окружающей среде. Существенным фактором, способствующим ускорению коррозии, является температурный режим, особенно при его колебаниях и резких перепадах.

Интенсивность распространения коррозионного поражения определяют две группы факторов – внутренние и внешние.

К внутренним факторам могут быть причислены: состояние металлической поверхности, степень термодинамической стойкости металла, кристаллографическая структура (большему воздействию при коррозии подвергаются материалы с более плотной упаковкой атомов), гетерогенность фазового состава.

К основным внешним факторам относятся температура и уровень pH среды.

Кроме того, существенное влияние на электрохимические процессы оказывают поляризационные эффекты, непосредственно связанные с интенсивностью протекания электрохимической коррозии. Поляризация отражает степень отклонения электродного потенциала от равновесного значения, обусловленную протеканием анодных и катодных реакций.

В зависимости от природы ограничивающих факторов принято выделять следующие основные виды поляризации:

- *Электрохимическая поляризация* — проявляется преимущественно при замедлении скоростей анодных и катодных процессов и обусловлена кинетическими ограничениями на электродных реакциях;
- *Фазовая поляризация* — возникает при формировании на поверхности металла новой фазы, способной оказывать влияние на межфазный перенос заряда и, соответственно, на развитие коррозионного процесса;
- *Концентрационная поляризация* — наблюдается при недостаточно эффективном удалении продуктов коррозии или ограниченном поступлении деполяризующих агентов к поверхности электрода, что приводит к градиенту концентраций в приэлектродном слое.

Лабораторная работа 3.1. Числа переноса. Кулонометрия

Теоретические основы метода

Электрический ток в электролитических растворах представляет собой упорядоченное движение ионов (*миграцию*) под действием внешнего электрического поля, приложенного между электродами. В переносе электрического заряда участвуют все присутствующие в растворе ионы, однако вклад каждого ионного вида i в общий ток различается в зависимости от его свойств [1].

Сила тока I_i , обусловленная миграцией ионов данного типа i через элементарную площадку сечения S раствора при наличии градиента электрического потенциала $\text{grad}\Psi$, определяется выражением [1]:

$$I_i = c_i \lambda_i S g \text{grad}\Psi, \quad 3.26$$

где c_i и λ_i соответственно, *нормальная* концентрация ионов и их подвижность при данной концентрации. Тогда величина тока I в растворе равна сумме токов, обусловленных всеми сортами ионов раствора [1]:

$$I = \sum c_i \lambda_i S g \text{grad}\Psi. \quad 3.27$$

Числом переноса ионов определённого типа t_i называют долю общего электрического заряда, перенесённого через электролит данным видом ионов. Это безразмерная величина, численно равная отношению количества электричества Q_i , транспортируемого ионами i -го сорта, к полному количеству электричества Q , прошедшему через систему за рассматриваемый промежуток времени: $t_i = Q_i/Q$ [1].

Поскольку электрический заряд, перенесённый постоянным током, выражается как произведение силы тока на время ($Q = I \cdot t$), с учётом вклада каждого ионного вида в общий ток, число переноса t_i можно также выразить через индивидуальный ионный ток I_i :

$$t_i = \frac{I_i}{I} = \frac{c_i \lambda_i}{\sum c_i \lambda_i}. \quad 3.28$$

Таким образом, число переноса отражает относительное участие каждого вида ионов в процессе переноса заряда в электролите, зависит от природы данных ионов, а также от природы других ионов (их *подвижностей* λ_j) и их концентрации в растворе. Поскольку концентрация влияет на величину подвижности, числа переноса ионов зависят от концентрации, причём, если $t_i > 0,5$, то оно возрастает с увеличением общей концентрации раствора. Если в растворе содержится лишь один электролит, образующий только два

сорта ионов, то числа переноса катионов и анионов равны соответственно [1]:

$$t_+ = \lambda_+ / (\lambda_+ + \lambda_-) \text{ и } t_- = \lambda_- / (\lambda_+ + \lambda_-). \quad 3.29$$

Одним из распространённых методов определения чисел переноса ионов в растворе является метод Гитторфа. Он основан на анализе изменения концентрации электролита в приэлектродных областях в результате электролиза. Суть метода заключается в сравнении концентрации ионов до и после пропускания электрического тока через электролитическую ячейку [1].

Изменение концентрации ионов вблизи электродов обусловлено двумя основными факторами. Первый — это участие ионов в электродных полуреакциях: восстановление или окисление ионов на электродах может либо уменьшать, либо увеличивать их концентрацию. Эти изменения не зависят от значений чисел переноса. Второй фактор — миграция ионов под действием электрического поля, приводящая к перераспределению ионных видов между анодной и катодной областями. Именно миграционная составляющая напрямую зависит от чисел переноса конкретных ионов. Вклад каждого из этих факторов зависит от природы электродных реакций, однако основное влияние на общее изменение концентрации оказывает полуреакция [1].

Экспериментальная установка по методу Гитторфа представляет собой электролитическую ячейку, состоящую из двух отсеков с электродами, соединённых между собой длинной и узкой трубкой. Через эту трубку осуществляется перенос ионов между отделениями. Массообмен в растворе может происходить тремя путями: диффузией при наличии градиента концентрации, конвекцией (движение раствора как целого) и миграцией — перемещением ионов под действием электрического поля [1].

В рассматриваемой конструкции влияние диффузии и конвекции минимально: узкое сечение и большая длина трубки сводят к минимуму диффузионный поток согласно первому закону Фика, а гидродинамическое сопротивление препятствует развитию естественной конвекции. При этом удельное сопротивление раствора в трубке велико, что создаёт значительный градиент потенциала, способствующий эффективной миграции ионов. Таким образом, можно обоснованно считать, что основной механизм массопереноса в данной системе — это миграция ионов [1].

В качестве примера рассмотрим электролиз раствора хлорида калия с использованием платинового анода и ртутного катода. При пропускании через ячейку электрического заряда Q кулонов, в соответствии с законом Фарадея, на катоде восстанавливается Q/F моль-эквивалентов ионов K^+ , образующих амальгаму калия, а на аноде окисляется такое же количество ионов Cl^- с образованием молекулярного хлора. При этом общее

количество перенесённых ионов, выраженное в моль-эквивалентах, также составляет Q/F , поскольку каждый моль-эквивалент ионов переносит заряд в F кулонов [1].

Если число переноса катионов калия обозначить как t_+ , а анионов хлора — как t_- , то через поперечное сечение раствора в сторону катода будет мигрировать t_+Q/F моль-эквивалентов ионов K^+ , а в сторону анода — t_-Q/F моль-эквивалентов ионов Cl^- . Соответственно, общее уменьшение концентрации ионов калия в катодной области составит [1]:

$$\Delta n_K = \left(\frac{Q}{F} - \frac{Qt_+}{F} \right) = \frac{Qt_-}{F}$$

В качестве примера рассмотрим электролиз раствора хлорида калия с ртутным катодом и платиновым анодом [1].

Аналогично, прирост концентрации в анодной области составит:

$$\Delta n_A = \frac{Qt_+}{F}$$

При этом в объёме раствора сохраняется условие электронейтральности (за исключением приэлектродных двойных слоёв), так как общее количество положительных и отрицательных зарядов остаётся равным. Следовательно,

$$t_+ = \frac{|\Delta n_A|F}{Q}; \quad t_- = \frac{|\Delta n_K|F}{Q} \quad 3.30$$

Уравнения (3.30) теряют свою применимость в случаях, когда на электродах протекают побочные электрохимические реакции, потребляющие часть подведённого электричества. В таких условиях наблюдаемое значение изменения концентрации $|\Delta n|$ оказывается меньше прогнозируемого по уравнениям (3.30) при использовании чисел переноса, характерных для данного электролита [1].

Следует также учитывать, что описанный метод не принимает во внимание возможные изменения объёмной концентрации вследствие сопряжённого переноса молекул растворителя (например, воды), входящих в состав гидратных оболочек мигрирующих ионов. Для получения корректных значений чисел переноса необходимо ввести в раствор электролита инертный по отношению к миграции компонент — например, неэлектролит вроде сахарозы [1]. Поскольку такие вещества не участвуют в переносе заряда, их перераспределение между анодной и катодной областями отражает лишь объём воды, перенесённой совместно с ионами.

На основании измеренного изменения концентрации неэлектролита можно количественно оценить объем сопутствующего переноса растворителя и внести соответствующие поправки в расчёт значений Δn_A и Δn_K .

В случае отсутствия побочных полуреакций на электродах и учёта переноса воды численные значения коэффициентов переноса могут быть определены напрямую из соотношений, вытекающих из уравнений (3.25) [1]:

$$t_+ = \frac{\Delta n_A}{\Delta n_A + \Delta n_K}; \quad t_- = \frac{\Delta n_K}{\Delta n_A + \Delta n_K} \quad 3.31$$

Величины изменения концентрации Δn обычно определяют методами кислотно-основного титрования, тогда как количество прошедшего через электролит электричества фиксируется с использованием кулонометрических измерений. Электрохимический кулонометр представляет собой специализированную электрохимическую ячейку, в которой в процессе электролиза на одном из электродов образуются либо осадки, либо газообразные продукты. На основе массы осадка или объема выделившегося газа, согласно закону Фарадея, можно количественно определить суммарное электричество, прошедшее через систему [1].

Настоящая работа направлена на экспериментальное определение чисел переноса ионов водорода и сульфат-ионов в водном растворе серной кислоты. Концентрация католитного раствора до и после проведения электролиза устанавливается путём кислотно-основного титрования с использованием щёлочи. Однако прямое применение уравнений (3.26) невозможно в связи с тем, что на аноде происходит побочная полуреакция окисления свинца. В этой связи количество переданного заряда в системе должно быть определено экспериментально через независимое измерение общего количества электричества, прошедшего через раствор в ходе электролиза [1].

Используемое оборудование

Центральным элементом экспериментальной установки является двухэлектродная электрохимическая ячейка, включающая два сосуда, в каждом из которых размещён свинцовый электрод. Сосуды соединены между собой узкой резиновой трубкой, функция которой заключается в минимизации перемешивания растворов и ограничении диффузионного переноса ионов между сосудами. Из-за высокого сопротивления раствора в этой трубке при прохождении тока в ней наблюдается значительное тепловыделение, приводящее к заметному нагреву [1].

Для количественного измерения переданного электричества используется медный *кулонометр* — вспомогательная электрохимическая ячейка, содержащая два медных электрода, погружённых в раствор

сульфата меди. Масса катода увеличивается вследствие осаждения металлической меди, и по этому приросту массы, в соответствии с законом Фарадея, определяется общее количество электричества, прошедшее через систему [1].

Дополнительными компонентами установки являются источник питания с регулируемым выходным напряжением и миллиамперметр, обеспечивающий мониторинг силы тока в цепи в процессе электролиза [1].

Выполнение работы

На первом этапе необходимо подготовить 250 мл раствора серной кислоты требуемой концентрации, которую задаёт преподаватель, используя исходный концентрированный раствор. Затем производится расчёт массы щёлочи, необходимой для получения 200 мл раствора с концентрацией, в 1,5 раза меньшей, чем у приготовленного раствора кислоты. Навеска щёлочи определяется с использованием аналитических весов, однако полное совпадение с расчётным значением не требуется. Окончательная концентрация щелочного раствора будет уточнена на основании точно определённой массы навески.

Медная пластинка, предназначенная для использования в качестве катода кулонометра, предварительно шлифуется мелкозернистой наждачной бумагой, обезжиривается, а затем взвешивается на аналитических весах. Подготовленный катод закрепляется в крышке кулонометрической ячейки. В ёмкость кулонометра заливается раствор, содержащий 15 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 0,5 г сахарозы на 100 мл воды. Сахароза в составе раствора препятствует образованию ионов Cu^+ , способных снижать выход меди по току на катоде [1].

Электрохимическая ячейка заполняется раствором серной кислоты, предварительно промытой этим же раствором. Уровень раствора при погружённых электродах должен быть немного выше уровня боковых отводов сосудов. При этом необходимо обеспечить заполнение соединительного резинового шланга раствором, что достигается многократным его сжатием до прекращения выхода пузырьков воздуха [1].

Сборка электрической цепи осуществляется следующим образом: анод электрохимической ячейки соединяется с катодом кулонометра, анод кулонометра — с отрицательной клеммой миллиамперметра, катод ячейки подключается к отрицательной клемме источника тока, а положительные клеммы миллиамперметра и источника тока соединяются между собой [1]. После проверки корректности соединений преподавателем или лаборантом можно приступить к проведению электролиза. Перед подачей питания необходимо установить регулятор напряжения в крайнее левое (нулевое) положение. Затем источник тока включается в сеть и переводится в рабочее состояние.

Важно! После активации источника напряжения запрещается прикасаться к открытым токоведущим частям установки, поскольку напряжение в цепи может достигать 200 В. При необходимости корректировки соединений следует предварительно полностью отключить питание установки.

Плавным вращением регулятора устанавливается требуемая сила тока в цепи. По мере протекания электролиза возможно постепенное увеличение тока из-за снижения сопротивления нагреваемого раствора в узкой соединительной трубке. Необходимо периодически корректировать силу тока, поддерживая её на заданном уровне. Образующиеся газы (водород и кислород), выделяясь на электродах, частично попадают в соединительные элементы ячейки. Скопление газового пузырька может вызвать разрыв цепи, что сопровождается колебаниями стрелки миллиамперметра. В этом случае необходимо повторно сжать соединительную трубку до выхода пузырьков [1].

Пока продолжается электролиз, производится титрование трёх проб по 10 мл исходного раствора кислоты приготовленным раствором щёлочи для определения его точной концентрации. На технических весах взвешивается сухая коническая колба, в которую затем будет собран катодит [1].

По окончании электролиза, по истечении времени, заданного преподавателем, источник тока выключается, а резиновая соединительная трубка ячейки пережимается винтовым зажимом. Катодит сливается в заранее взвешенную колбу, которая затем снова взвешивается для определения массы слитого раствора [1].

Катод кулонометра ⁷ аккуратно извлекается, промывается дистиллированной водой и сушится в термошкафу при температуре 90–100 °С. Размещение катода осуществляется таким образом, чтобы осаждённая медь не контактировала с поверхностью полки сушильного шкафа. Пока катод сушится, проводится титрование трёх проб по 10 мл собранного катодита [1].

После сушки катод охлаждается до комнатной температуры и взвешивается на аналитических весах. Сушка и взвешивание повторяются до получения устойчивого (постоянного) значения массы. Далее удаляется анолит, и проводится уборка рабочего места с последующей его сдачей лаборанту [1].

Число переноса t_- сульфат-аниона рассчитывается по уравнению

$$t_- = \frac{31,77 \cdot 10^{-3} V_K (V_1 - V_2) c_B}{V \Delta m}$$

⁷ При всех операциях с катодом действовать так, чтобы не повредить слой осаждённой меди.

где 31,77 – моль-эквивалент меди, V_1 и V_2 – объемы щелочи, необходимые для титрования кислоты объёма V (объём пипетки) соответственно до и после электролиза, Δm – увеличение массы катода кулонометра.

Число переноса катионов водорода t_+ найти по уравнению [1]:

$$t_+ = 1 - t_-.$$

Результаты измерений и вычислений свести в таблицу.

Кулонометрические измерения				Титрование кислоты		Определение массы стакана			Числа переноса	
Масса катода		Δm	Q	До опыта	После опыта	пустого	С кислотой	V_K мл		
До опыта	После опыта									

Контрольные вопросы

1. Дайте определения числам переноса. От чего они зависят?
2. Выведите законы Фарадея.
3. Обоснуйте различие чисел переноса аниона в растворах HNO_3 и $NaNO_3$.
4. Объясните изменение состава раствора электролита в приэлектродной зоне. Опишите электролиз растворов $NaOH$ и K_2SO_4 .
5. Чем обусловлено применение реакций с полным выходом по току в кулонометрии? Приведите примеры кулонометров [1].

Литература

1. Павлов А.С., Столяров А.А. Практикум по физической химии: Учебное пособие.– Тверь, Твер.гос. ун-т, 2004, 108 с

Лабораторная работа 3.2. Электролиз

Теоретические основы метода

Водные растворы электролитов проводят электрический ток благодаря направленному движению ионов под действием электрического поля, создаваемого между двумя металлическими электродами. При этом перенос заряда осуществляется не свободными электронами, как в металлах, а исключительно за счёт ионной проводимости, поскольку в водной среде свободные электроны неустойчивы и не существуют.

В металлах электрический ток обусловлен присутствием свободных электронов в их кристаллической структуре. При контакте металлического электрода с раствором и переходе электрона в жидкую фазу он должен быть

принят каким-либо химическим агентом, то есть произойти восстановление. Такой процесс имеет место на катоде — электроде, где протекает восстановительная полуреакция. На противоположном электроде — аноде — происходит отдача электрона в металл вследствие окисления частицы из раствора. Таким образом, электрохимические реакции в системе реализуются как пространственно разделённые окислительно-восстановительные полуреакции, что и определяет сущность электрохимического механизма.

Если ток в системе поддерживается внешним источником энергии и не возникает в результате самопроизвольного взаимодействия, то такая реакция называется электролизом и относится к несамопроизвольным электрохимическим процессам. Устройство, в котором он осуществляется, называется электролизёром. Напротив, системы, в которых электрохимическая реакция протекает самопроизвольно с генерацией электрического тока, называются гальваническими элементами.

В случае, если на электроде протекает только одна полуреакция, масса вещества t , вступившего в реакцию или образовавшегося, прямо пропорциональна количеству электричества Q , прошедшему через систему. Это утверждение формулируется как первый закон Фарадея [уравнение (3.1)]. Пропорциональный коэффициент k , называемый электрохимическим эквивалентом, отражает массу вещества, реагирующего при прохождении одного кулона заряда, и зависит от природы вещества и типа реакции. Например, при восстановлении ионов Fe^{3+} до Fe^{2+} $k = 0,0005787$ г/Кл, тогда как при восстановлении до металлического железа Fe^0 — $0,0001929$ г/Кл.

Согласно второму закону Фарадея, величина электрохимического эквивалента пропорциональна химическому эквиваленту вещества, выраженному как отношение молярной массы к числу электронов, участвующих в реакции M/n . Коэффициентом пропорциональности в этом случае выступает величина, обратная числу Фарадея F [уравнение (3.2)]. Таким образом, второй закон может быть переформулирован: при последовательном прохождении одного и того же тока через несколько электролизёров массы выделившихся веществ соотносятся как их химические эквиваленты.

Обобщённое выражение законов Фарадея [уравнение (3.3)] позволяет интерпретировать физический смысл числа Фарадея: это количество электричества, необходимое для превращения одного моль-эквивалента вещества на электроде. Поскольку в процессе участвует один моль электронов, число Фарадея численно эквивалентно заряду одного моля электронов:

$$F = eN_A. \quad 3.32$$

Уравнение (3.32) связывает три важнейшие константы: число Фарадея, заряд электрона e и число Авогадро N_A .

Если через электрохимическую ячейку в течение времени τ проходит ток величиной I , количество электричества $Q = I\tau$, и вместо выражения (3.3) можно записать

$$m = \frac{MI\tau}{nF}. \quad 3.33$$

Во многих случаях на поверхности электрода могут одновременно протекать как процессы окисления, так и процессы восстановления различных видов частиц, включая молекулы растворителя, компоненты самого электрода, а также ионы, присутствующие в растворе. При этом возможно формирование нескольких различных продуктов в рамках различных полуреакций. Если на одном и том же электроде одновременно протекают несколько электрохимических превращений, общее количество электричества Q , прошедшее через систему, распределяется между ними в виде отдельных вкладов Q_i , соответствующих каждой полуреакции. Отношение Q_i/Q характеризует долю электричества, затраченную на данную полуреакцию, и определяется как выход по току V_i для соответствующего процесса:

$$V_i = Q_i / \sum Q_i. \quad 3.34$$

В случае, когда на электроде протекает единственная полуреакция, значение выхода по току для данной реакции составляет единицу. Однако выход вещества по току может превышать единичное значение в тех ситуациях, когда образование данного вещества возможно и за счёт химических процессов, не связанных с пропусканием электрического тока. Например, при использовании цинкового катода в кислой среде молекулярный водород образуется как в результате электрохимического восстановления, так и вследствие прямой химической реакции между цинком и кислотой. В результате количество выделившегося водорода может оказаться больше, чем предусмотрено законом Фарадея.

Электрохимические системы, в которых на электроде возможна строго одна полуреакция, находят применение в качестве кулонометрических приборов для количественного измерения электричества, прошедшего через цепь. При этом определяется масса, объём или концентрация продукта реакции, а затем величина электрического заряда Q рассчитывается с использованием соответствующего уравнения, например уравнения (3.57). В лабораторной практике широко применяется медный кулонометр, в котором количество электричества определяют по массе меди, осевшей на катоде при электролизе раствора медного купороса.

Скорость гетерогенной электрохимической реакции, которой является электродный процесс, количественно характеризуется числом молей вещества, вступающих в реакцию или образующихся в единицу времени на единицу площади S поверхности электрода:

$$v = \frac{m}{MSt} \quad 3.35$$

Учитывая, что $Is = i$ – плотность тока на поверхности электрода, из уравнений (3.23) и (3.35) можно получить важное соотношение:

$$v = \frac{i}{nF}, \quad 3.36$$

из которого следует, что плотность на поверхности электрода является мерой скорости электродной полуреакции⁸.

Прохождение электрического тока через электрохимическую систему приводит к изменению разности потенциалов (напряжения) U на её концах по сравнению с равновесной электродвижущей силой E . При этом если система – электролизёр, то $U > E$, если же система является гальваническим элементом, то $U < E$. Разность между U и E включает две составляющих: падение напряжения U_R на сопротивлении раствора и сумму абсолютных величин *поляризации* электродов – $\Delta\epsilon_k$ катода и $\Delta\epsilon_a$ анода, под которой понимают разность электродного потенциала ϵ при прохождении тока и равновесного электродного потенциала ϵ_0 . Причём $\Delta\epsilon_k < 0$, $\Delta\epsilon_a > 0$.

Следовательно, напряжение между электродами гальванического элемента

$$U = E - U_R - \Delta\epsilon_a + \Delta\epsilon_k \quad 3.37$$

и

$$U = E + U_R + \Delta\epsilon_a - \Delta\epsilon_k \quad 3.38$$

между электродами электролизёра⁹. Электродвижущая сила (ЭДС) соответствует суммарной реакции, протекающей в электрохимической ячейке. Так, при электролизе растворов серной кислоты или гидроксида калия с использованием платиновых электродов на катоде выделяется водород, а на аноде — кислород. В этом случае величина ЭДС определяется разностью электродных потенциалов водородного и кислородного электродов в заданных условиях.

⁸ Необходимо иметь ввиду, что здесь речь идёт о *средней* скорости и плотности тока.

⁹ Если в электролизёре электроды из одного и того же металла находятся в общем растворе, с которым металл не взаимодействует, то в отсутствие тока $E = 0$.

Каждая электродная полуреакция может протекать с определённой скоростью только при соответствующем электродном потенциале, выражаемом как $\varepsilon = \varepsilon^0 + \Delta\varepsilon$. Здесь ε^0 — равновесный потенциал, зависящий от химических свойств участников полуреакции и состава раствора, а $\Delta\varepsilon$ — поляризация электрода, которая определяется природой материала электрода, состоянием его поверхности и зависит от плотности тока i . Увеличение $|\Delta\varepsilon|$ наблюдается при возрастании тока, что связано с необходимостью затраты дополнительной энергии для ускорения процесса на границе раздела фаз.

Функциональная зависимость между поляризацией и плотностью тока (или между потенциалом и током) называется поляризационной характеристикой электрода и может быть представлена в виде графика — поляризационной кривой. Дополнительно напряжение, падающее на сопротивлении раствора U_R , также зависит от плотности тока и возрастает с её увеличением.

Таким образом, значительный ток через электролизёр начинается только при достижении некоторого минимального напряжения. С дальнейшим увеличением приложенного напряжения ток в цепи возрастает, однако зависимость тока от напряжения $U=f(I)$ носит нелинейный характер, что связано с нелинейностью поляризационных характеристик электродов, определяемых механизмом протекающей реакции.

Электродные процессы, как гетерогенные реакции, состоят из нескольких последовательных стадий. Основными среди них являются: переход электрона между частицей и металлом (при окислении или восстановлении) и массоперенос — транспорт реагентов к межфазной границе или продуктов от неё. Кроме этих стадий, могут присутствовать и дополнительные — например, химические преобразования без участия электронов или процессы образования и роста новой фазы.

Поскольку каждая стадия осуществляется с конечной скоростью, все они вносят вклад в суммарную электродную поляризацию. Отклонение потенциала от равновесного значения, вызванное замедлением конкретной стадии j , называется перенапряжением η_j . Величина полной поляризации электрода определяется суммой всех перенапряжений, соответствующих отдельным стадиям.

В зависимости от условий проведения электрохимического процесса какая-либо стадия может стать лимитирующей, то есть определяющей скорость всей реакции. Если реакция ограничивается одной медленной стадией, то остальные этапы можно считать мгновенными, и их вклад в поляризацию можно не учитывать; в этом случае общая поляризация соответствует перенапряжению лимитирующей стадии.

Характер лимитирующей стадии определяет, каким образом её скорость зависит от потенциала. Для стадий, связанных с переносом

электрона η_e или химическим превращением η_r , зависимость описывается уравнением Тафеля:

$$\eta = a + b \lg i, \quad 3.39$$

где a и b – эмпирические коэффициенты. При этом для катодных процессов величины η , a и b являются отрицательными.

Для стадий, лимитируемых массопереносом, форма кинетического уравнения определяется механизмом переноса и типом электрода. В случае, когда диффузия является медленной стадией, возможно достижение предельного диффузионного тока i_d , за которым скорость переноса реагентов к поверхности электрода не может увеличиваться при данном уровне перемешивания. В этом режиме формируется диффузионное перенапряжение:

$$\eta_d = \frac{2.303RT}{nF} \lg \left(1 - \frac{i}{i_d} \right). \quad 3.40$$

Используемое оборудование

В ходе эксперимента осуществляется электролитическое осаждение меди на медный катод, в качестве которого используется тонкая медная пластина. Для обеспечения качественного осадка необходимо поддерживать плотность тока в пределах 2–20 мА/см². Превышение этого диапазона приводит к образованию рыхлого и хрупкого слоя меди, склонного к отслаиванию. При пониженных значениях плотности тока часть ионов Cu^{2+} восстанавливается до Cu^+ , что снижает выход металла по току. Анод изготавливается из медного стержня.

Осаждение меди проводится из раствора сульфата меди, дополнительно содержащего серную кислоту и этанол. Добавка серной кислоты обеспечивает высокую электропроводность раствора и препятствует образованию коллоидных частиц гидроксида меди(II), способных сорбироваться на поверхности осадка и исказить результаты. Этанол вводится с целью подавления побочной реакции образования ионов Cu^+ ; его допускается заменить эквивалентным объёмом сахарозы.

Источником постоянного тока служит стабилизированный блок питания УНИП-5, позволяющий регулировать напряжение в пределах до 15 В при максимальной силе тока 300 мА. Текущее значение тока контролируется с помощью многодиапазонного миллиамперметра М253 класса точности 0,5. Абсолютная погрешность прибора составляет процент от максимального значения шкалы, равный числовому значению класса. Например, при диапазоне измерения до 30 мА погрешность составляет $\pm 0,15$ мА. Для минимизации относительной погрешности рекомендуется

выбирать диапазон так, чтобы измерения происходили в правой части шкалы прибора.

Выполнение работы

1. Приготовить раствор объёмом, установленным преподавателем, с концентрацией 150 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 50 г/л концентрированной H_2SO_4 и 50 мл/л этанола.
2. Подготовить катод: зачистить его поверхность мелкой наждачной бумагой, обезжирить, взвесить на аналитических весах и зафиксировать в держателе электрохимической ячейки.
3. Залить в ячейку необходимый объём раствора, обеспечивающий при заданной силе тока допустимую плотность тока¹⁰.
4. Перед включением питания установить регулятор напряжения в нулевое положение (максимальное против часовой стрелки).
5. Собрать электрическую цепь, строго соблюдая полярность соединений: катод соединяется с отрицательной клеммой источника тока, анод — с отрицательной клеммой миллиамперметра, вторая клемма которого подключается к положительной клемме источника. На приборе установить диапазон измерения 150 мА.
6. Включить источник питания — при этом загорится индикатор. Запустить секундомер и одновременно отрегулировать ток в цепи до требуемого значения. При необходимости производить коррекцию тока в процессе электролиза.
7. По истечении заданного времени отключить питание, извлечь катод, промыть его и высушить в сушильном шкафу при температуре 90–100 °С в течение 5–7 минут.
8. После охлаждения повторно взвесить катод на тех же аналитических весах.
9. Привести в порядок рабочее место и сдать его лаборанту.

Обработка результатов

Массу осаждённой меди определить как разность между конечной и начальной массой катода. С использованием уравнения (3.33) вычислить значение числа Фарадея. Далее, применяя полученное значение и постоянную Авогадро, по уравнению (3.32) рассчитать элементарный заряд электрона.

¹⁰ Необходимо учитывать, что рабочими являются обе стороны катода.

Контрольные вопросы

1. Опишите механизм протекания электрохимических реакций.
2. Чем обусловлено протекание полуреакций на межфазных границах металл|раствор в электролизерах?
3. Выведете законы Фарадея.
4. Природа поляризации электродов.
5. Чем обусловлено различие напряжения на клеммах электролизера и равновесной ЭДС?
6. Ограничение применимости уравнения Тафеля. Смысл параметров, входящих в него.

Лабораторная работа 3.3.

Формирование нанопористых мембран на основе оксида алюминия

Цель работы - ознакомление с процессом порообразования в оксиде алюминия и особенностями формирования мембран на его основе, а также освоение технологии электрохимического анодирования.

Основные модельные представления о механизмах порообразования в оксиде алюминия в процессе электрохимического анодирования

Алюминий обладает уникальной особенностью: при строго определённых условиях электрохимического травления на его поверхности может формироваться оксидный слой с высокоупорядоченной пористой структурой. Тем не менее, практическое применение таких анодных плёнок в качестве автономных мембран, масок или шаблонов с заданной геометрией пор затруднено — в частности, из-за технической сложности или невозможности их отделения от металлической подложки.

На сегодняшний день наиболее признанной является модель, объясняющая формирование регулярной пористой структуры анодного оксида алюминия за счёт механических напряжений, возникающих вследствие увеличения объёма при образовании оксида. Эти напряжения, по предположениям, играют ключевую роль в самоорганизации ячеек в шестивершинную гексагональную упаковку.

Начальный этап формирования пор характеризуется их появлением в термодинамически предпочтительных зонах поверхности — это могут быть участки выхода дислокаций, границы зёрен, области с высоким содержанием примесей или иными кристаллическими дефектами. Таким образом, в первые моменты процесса распределение пор имеет хаотичный характер и не демонстрирует признаков упорядочения.

Параллельно с углублением пор на внешней поверхности алюминия, на границе между металлом и оксидом начинается формирование нового

оксидного слоя, структура которого напоминает полусферические ячейки. На этом этапе можно наблюдать зарождение отдельных элементов будущей регулярной структуры.

В течение нескольких секунд от начала анодного окисления на поверхности металла образуется барьерный слой, верхняя часть которого постепенно преобразуется в пористую структуру под воздействием электролита. Через образовавшиеся поры электролит продолжает поступать к барьерному слою, обеспечивая дальнейшее развитие оксидной фазы. Углубление пор и растворение оксида на их дне сопровождаются локальным усилением электрического поля, что способствует устойчивому росту структуры.

Полное покрытие поверхности алюминия пористыми ячейками происходит за 4–7 секунд от начала процесса. Если параметры анодирования остаются неизменными, структура плёнки стабилизируется и сохраняется постоянной в течение всего процесса. Толщина барьерного слоя устанавливается в первые секунды анодного окисления и далее остаётся практически неизменной даже при продолжительном электролизе (до нескольких часов).

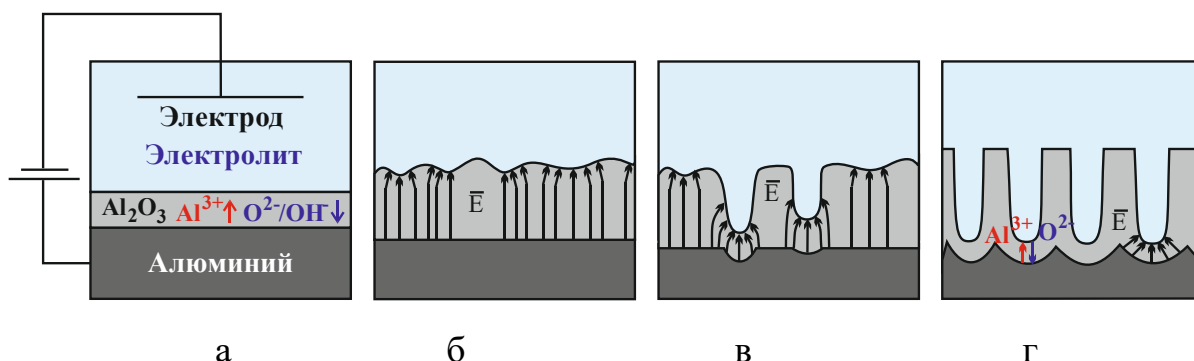


Рис. 1. Процесс образования двумерных наноструктур пористого оксида алюминия

На втором этапе анодного окисления происходит самоорганизация ячеисто-пористой структуры алюминиевого оксида за счёт направленного доанодирования в тангенциальной плоскости — в пространствах между формирующимися оксидными ячейками. Замедление процесса растворения в данной стадии может быть обусловлено снижением концентрации ионов алюминия в электролите и/или возрастанием степени инкорпорации анионных алюминиевых комплексов в растущий оксидный слой.

При увеличении напряжения формовки между уже существующими оксидными ячейками начинают появляться новые, постепенно покрывая всю алюминиевую поверхность. Однако на начальных стадиях размеры ячеек варьируются из-за разного времени их зарождения, а расположение центров носит хаотичный характер. Электрическое поле, создаваемое

точечной порой, стремится к сферической симметрии, что приводит к формированию переднего фронта растущей ячейки в форме сегмента сферы. Однако из-за конечного размера пор передний фронт приобретает форму сектора.

Рост пористого оксида продолжается до тех пор, пока фронты барьерного слоя — границы между металлом и оксидом — не соприкоснутся (рис. 2а). С этого момента рост в ширину прекращается, и дальнейшее развитие ячеек возможно только в глубину. Это связано с тем, что в зонах контакта пор толщина оксида превышает толщину барьерного слоя (рис. 2б), и, как следствие, ток ионов в этих участках снижается до нуля, что прекращает растворение оксида. Ионный транспорт затем ограничивается только дном пор, способствуя их дальнейшему углублению. Ячейки, появившиеся позже и обладающие меньшей начальной глубиной, смогут расти быстрее за счёт меньшей толщины барьерного слоя. В результате происходит их выравнивание по размерам, формируя регулярную гексагональную структуру (рис. 1г). Окончательные параметры ячеек определяются уровнем приложенного напряжения и электропроводностью электролита.

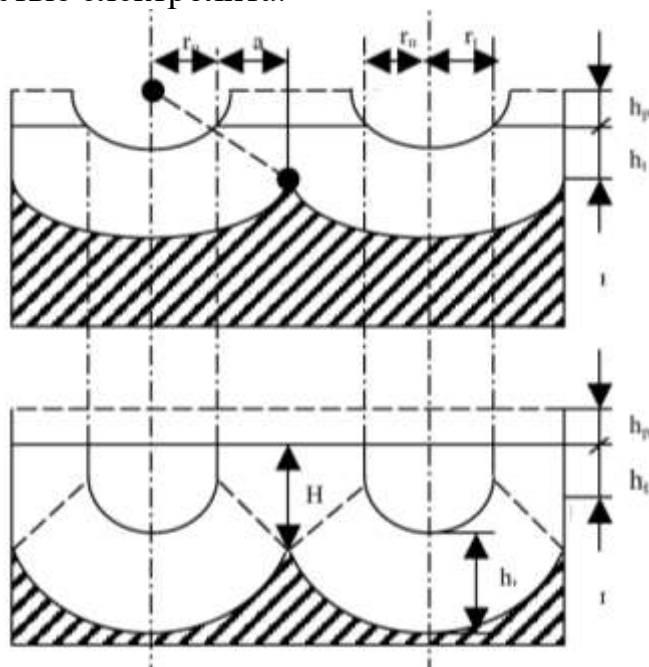


Рис. 2. Схематическое представление стадий роста пористого оксида алюминия, r_n -радиус поры, r_t -радиус лунки, h_t -толщина барьерного слоя, H -толщина оксида на границе соприкосновения пор, h_p -толщина растворенного оксидного слоя

Для объяснения задержки в инициировании порообразования Гоар и Яхалом выдвинули гипотезу, что появление пор связано с проникновением протонов в барьерный слой, необходимых для растворения оксида, и это становится возможным только при достижении критической толщины слоя,

при которой анодное поле ослабевает до определённого порогового значения. Экспериментальные данные подтверждают наличие минимального времени t_{min} , по истечении которого начинается порообразование, что сопровождается минимумом плотности тока при постоянном напряжении (рис. 3). Последующее повышение тока свидетельствует об уменьшении толщины барьерного слоя на дне пор, а его стабилизация указывает на устойчивый режим роста пленки, при котором дальнейшее развитие пор происходит преимущественно вглубь оксида, а не за счёт металлической подложки.

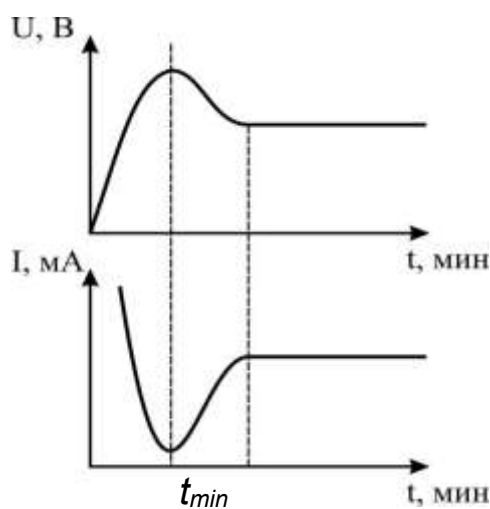


Рис. 3. Кинетические зависимости напряжения в гальваностатическом (верхняя) и плотности тока в потенциостатическом режимах (нижняя)

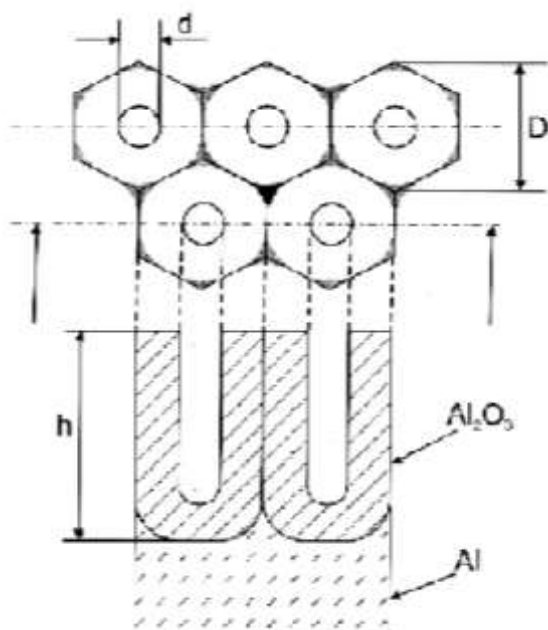


Рис. 4. Схематическое изображение фрагмента пористого оксида с плотно упакованными гексагональными ячейками с порой в центре (d – диаметр поры, D – диаметр ячейки, h – высота поры (и пористого оксида))

По мере продолжительного анодирования и коалесценции соседних ячеек формируется структура с цилиндрическими порами в центральной части и остатками металла между ними в виде промежуточных треугольных столбиков (рис. 4). Эти металлические участки остаются в активной зоне анодного тока и подвергаются дальнейшему окислению до полного исчезновения, в результате чего структура переходит в плотноупакованную гексагональную решётку.

При этом форма пор изменяется: из цилиндров они трансформируются в структуры с поперечным сечением в виде шестиконечной звезды. Такая перестройка требует адаптации геометрии дна ячеек на границе металл–оксид, особенно в местах соединения трёх соседних ячеек, где локальная плотность тока максимальна. Это обуславливает более интенсивное преобразование металла в этих зонах и, как следствие, формирование дна ячейки с увеличенным радиусом кривизны

Для обеспечения высокой воспроизводимости при изготовлении мембран необходимо учитывать микроструктурные особенности исходной алюминиевой фольги. Как правило, она имеет мелкозернистую структуру, которая может быть модифицирована за счёт высокотемпературного отжига, способствующего укрупнению зёрен. Эти структурные изменения оказывают влияние на тип формирующегося оксида алюминия, который может существовать в нескольких кристаллических модификациях (α , β , γ , θ и др.), представляющих собой комбинации тетраэдрических и октаэдрических координаций. Контролируя фазовую структуру Al_2O_3 , можно управлять параметрами создаваемых мембран на основе пористого алюминия.

Размеры пор (диаметр, межпоровое расстояние, глубина) зависят от множества экспериментальных условий, включая кристаллическую однородность фольги, наличие различных фаз Al_2O_3 и ориентацию зёрен. Изменения этих параметров напрямую отражаются на функциональных свойствах оксида: фотонных, адсорбционных, гидрофильных и других характеристиках.

На границах раздела фаз электролит–металл–оксид протекают ключевые электрохимические реакции (рис. 5). Последняя стадия, заключающаяся в обработке в горячей воде, необходима для «запечатывания» пор, что позволяет улучшить защитные свойства покрытия и расширить область его применения.

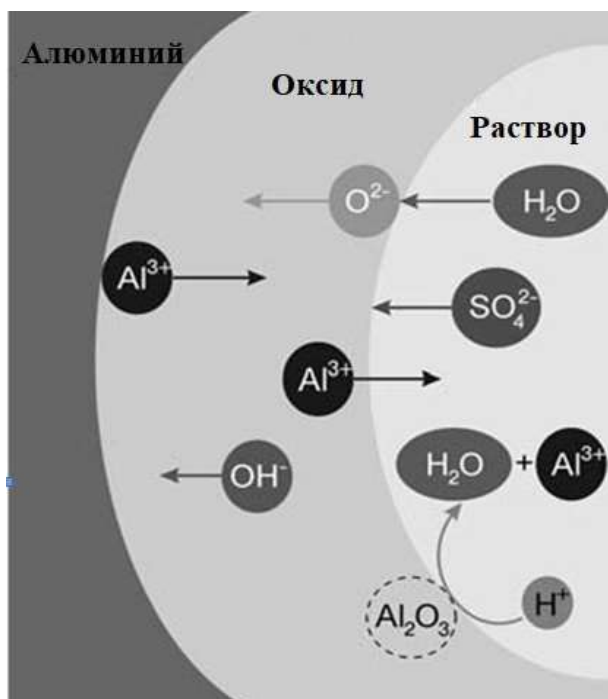
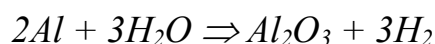
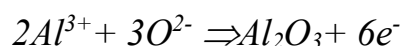


Рис. 5. Схематическое представление движения ионов и растворения оксида в электролите на основе серной кислоты

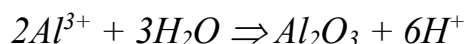
Полная реакция, имеющая место во время анодирования алюминиевой пленки, может быть записана в виде:



Она является суммарной для всех отдельных реакций на каждом электроде. Реакции на аноде происходят на границах раздела *металл/оксид* и *оксид/электролит*. На первой из них анионы кислорода, поступающие из электролита, реагируют с металлом:



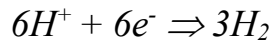
На интерфейсе *оксид/электролит* катионы алюминия,двигающиеся от поверхности алюминия через барьерный оксидный слой, реагируют с водой:



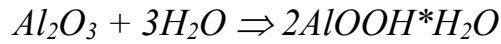
В случае растворения алюминия в электролите во время образования пористой пленки анодные реакции выглядят так:



В результате реакции на катоде происходит выделение водорода



В случае получения защитных покрытий проводится еще один этап с целью уплотнения покрытия. Реакция процесса уплотнения пор может быть записана как



Последняя реакция протекает в горячей воде. Она необходима для закрывания пор после завершения их роста, с целью защиты покрытий и расширения области применения.

На рисунке 6 представлены гальвано- и потенциостатические характеристики системы Al/электролит для образцов, полученных в одинаковых условиях анодирования (исходный материал – алюминиевая фольга, электролит - 20% водный раствор серной кислоты).

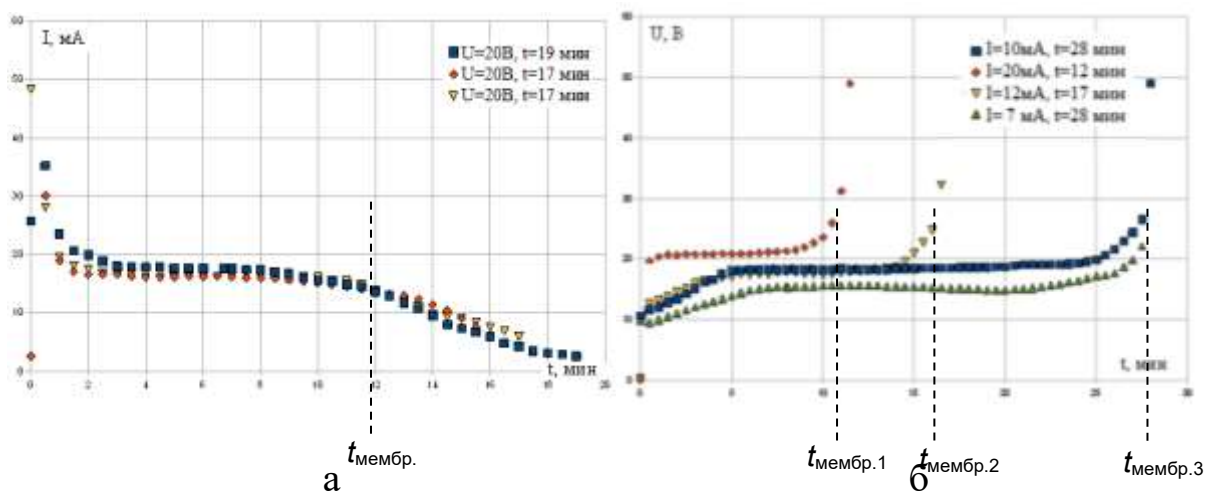


Рис. 6. Потенциостатические (а) и гальваностатические (б) характеристики системы Al /электролит

На рисунке 6 представлены электрохимические характеристики системы Al/электролит. Потенциостатические кривые (рис. 6а), полученные для трёх идентичных образцов при одинаковых условиях анодирования в 20% растворе H_2SO_4 , демонстрируют высокую степень воспроизводимости процесса. Можно выделить два этапа: I — формирование пористого слоя до момента $t_{\text{мембр.}}$, II — формирование мембраны. Гальваностатические зависимости (рис. 6б) показывают, что при снижении анодного тока момент формирования мембраны (резкое увеличение напряжения) наступает позже, поскольку скорость роста пор прямо зависит от тока. В этот момент полностью окисляется алюминий, и основное падение напряжения приходится на барьерный слой,

расположенный в основании пор. Увеличение тока в два раза приводит к пропорциональному сокращению времени анодирования.

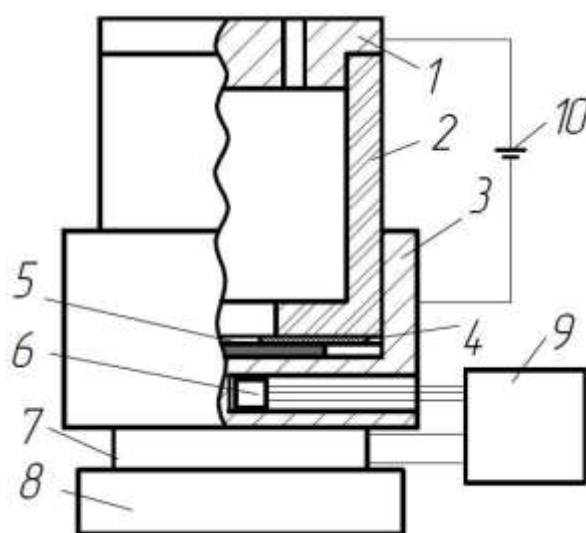
Наличие второго участка на кривой (участок II) служит индикатором успешного формирования мембраны, а её прозрачность можно оценить по плотности тока или величине напряжения — чем ниже эти показатели, тем меньше остаточного металлического алюминия в структуре. Также можно судить о наличии сквозного протрава. Регулируя продолжительность анодирования с учётом известной скорости роста оксида, можно получать пористые слои заданной глубины.

Схема установки

С целью получения ПАОА методом электрохимического анодирования используется специальный стенд, включающий электрохимическую ячейку вертикального типа, оснащённую водяной системой охлаждения (рис. 7).



а



б

Рис. 7. Фотография (а) и схема (б) электрохимической ячейки для получения пористого оксида алюминия: 1 - катод; 2 - ванна для электролита; 3 - анод; 4 - уплотняющая прокладка; 5 - образец; 6 – датчик температуры; 7 - устройство регулирования температуры; 8 - блок диссипации тепла; 9 - блок управления; 10 - блок питания.

Особенностью представленной однокамерной электрохимической ячейки является специально разработанная геометрия электродов и их строго плоскопараллельное размещение, что обеспечивает равномерное распределение линий напряжённости электрического поля по всей поверхности анодируемого образца. Такое конструктивное решение способствует формированию пористой структуры с высокой степенью

однородности по геометрическим параметрам на всей площади анодирования, а также повышает воспроизводимость результатов обработки.

Температурный режим образца в процессе анодирования контролируется с помощью температурного датчика и регулируется посредством термоэлектрического элемента Пельтье, работающего под управлением заданного тока. Это позволяет поддерживать оптимальные условия для стабильного протекания электрохимических процессов. Дополнительную возможность пространственного управления структурой анодного слоя обеспечивают уплотняющие прокладки-маски, снабжённые отверстиями различной формы и диаметра. Через эти отверстия осуществляется локальный контакт между электролитом и анодируемой поверхностью, что позволяет точно регулировать анодируемую площадь и тем самым формировать заданную конфигурацию пористого материала.

Для получения пористого анодного оксида алюминия (ПАОА) в качестве электролитов применяются водные растворы неорганических кислот — ортофосфорной (H_3PO_4), щавелевой ($C_2H_2O_4$) и серной (H_2SO_4). Для повышения вязкости электролита и, как следствие, усиления влияния кинетических факторов на процессы анодирования в состав раствора могут быть введены органические добавки, такие как глицерин, этиленгликоль, глюкоза и др. Повышение вязкости способствует формированию более упорядоченной пористой структуры.

Анодирование осуществляется в одном из двух режимов: при постоянной плотности тока (гальваностатический режим) или при фиксированном значении напряжения (потенциостатический режим), выбор которых определяется требуемыми параметрами конечной структуры оксида.

Выполнение работы

1. В качестве исходного материала используется алюминиевая фольга толщиной 10 мкм. Предварительно данная фольга подвергается термическому отжигу при $T=650$ °С в течение 6 часов.

2. Далее подготавливаются необходимые растворы:
– электролит для проведения процесса анодирования: нечетные варианты (1, 3, 5 ...) используют 10% H_3PO_4 с добавлением 10% глицерина, четные варианты (2, 4, 6 ...) используют 30% H_2SO_4 с добавлением 15% глицерина;
– жидкости для отмывки образцов: ацетон, спирт, дистиллированная вода.

3. Сборка установки согласно схеме (рис. 7).

4. Проведение процесса анодирования. Параметры анодирования выбираются согласно номеру варианта (табл. 1)

Таблица № 1.

Исходные данные для процессов анодирования

	I вариант			II вариант			III вариант			IV вариант		
Электролит	10% H ₃ PO ₄ +10% глицер.			30% H ₂ SO ₄ +15% глицер			10% H ₃ PO ₄ +10% глицер			30% H ₂ SO ₄ +15% глицер		
U, В	110	110	110	27	27	27	125	125	125	23	25	27
T, °C	0	2	4	1	3	4	2	6	8	3	3	3
t, мин	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20

5. После окончания процесса необходимо отключить все питание и аккуратно разобрать установку, не повредив образец – мембрану пористого оксида алюминия, промыть его (см. этап 2) и оставить сушиться. Также необходимо записать название файла (в название входит выбранный режим – ПСР или ГСР, дата и время проведения эксперимента), соответствующего данному процессу анодирования, чтобы в конце работы записать полученные данные себе на электронный носитель.

6. Когда мембрана высохнет, ее нужно сфотографировать с помощью доступных средств (оптический микроскоп, цифровой USB-микроскоп, фотоаппарат).

7. Далее для того, чтобы сделать мембрану сквозной, требуется удалить обратный (барьерный) слой. Для этого существуют три способа:

7.1 Электрохимический. Действия аналогичны этапам 3..5, только в этот раз образец располагается пористой стороной вниз. При этом нужно очень точно сопоставить диаметры отверстия в установке и мембраны. Параметры анодирования выбираются согласно таблице 1, время анодирования в этом случае t=10 мин.

7.2 Химический А. (**Эксперимент проводится строго в вытяжном шкафу!**) Мембрана кладется в чашку Петри пористой стороной вниз. На обратную сторону мембраны с помощью стеклянной палочки наносится капля концентрированной соляной кислоты (HCl). Важно нанести каплю так, чтобы она не попала на алюминиевую фольгу, окружающую мембрану. Время травления составляет t=5...10 мин, в зависимости от недотравленности мембраны после процесса анодирования.

7.3 Химический Б. (**Эксперимент проводится строго в вытяжном шкафу!**) Травление проводится в электролите на основе 5%-го водного раствора H₃PO₄ при температуре электролита T=40 °C.

8. После окончания каждого из трех способов удаления барьерного слоя необходимо аккуратно извлечь мембрану, не повредив ее, промыть ее (см. этап 2) и оставить сушиться.

9. Когда мембрана высохнет, ее нужно сфотографировать с помощью доступных средств (см. этап б).

10. Перед тем, как выключить все приборы, скопируйте себе на электронный носитель файлы (Рабочий стол / Результаты измерений / файл с требуемым названием), соответствующие процессам анодирования, для того, чтобы построить потенциостатические зависимости.

Содержание отчета

1. Цель работы.
2. Схема установки и исходные данные.
3. Используя файлы, соответствующие проведенным процессам анодирования, построить потенциостатические зависимости для полученных мембран.
4. Заполнить таблицу 2.

Таблица № 2.

Экспериментальные данные

№ образца	I_{\max} , мА	I_{\min} , мА	t_1 , мин	t_2 , мин	
1					
2					
3					

5. Фотографии для каждого образца после процесса анодирования и после удаления барьерного слоя.
6. Выводы по полученным данным.

Контрольные вопросы

- 1) Приведите механизмы пассивации металлов.
- 2) Опишите механизм порообразования в оксиде алюминия.
- 3) Приведите химические реакции, протекающие на межфазных границах.
- 4) Механизм гальваностатического и потенциостатического режима анодирования металла.
- 5) Какова роль неэлектролитических добавок в процессе анодирования?
- 6) Какие особенности формирования нанопористых мембран на основе оксида алюминия существуют?
- 7) Опишите кинетическую кривую процесса образования нанопор. Выделите основные участки.

Лабораторная работа 3.4.

Исследование морфологии пористого оксида алюминия при вариации технологических условий получения

Цель исследования заключается в приобретении практических навыков формирования пористой структуры оксида алюминия методом электрохимического анодирования, а также в ознакомлении с особенностями функционирования и методологией применения атомно-силового микроскопа (АСМ) для изучения наноструктурированных поверхностей.

Краткая теория

Формирование пористого анодного оксида алюминия (ПАОА) осуществляется при анодировании в водных растворах неорганических кислот, таких как серная (H_2SO_4), щавелевая ($(COOH)_2$) и ортофосфорная (H_3PO_4). Механизм развития пористой структуры удобно анализировать на основе кинетики электрохимического окисления в гальваностатическом и потенциостатическом режимах (см. рис. 1).

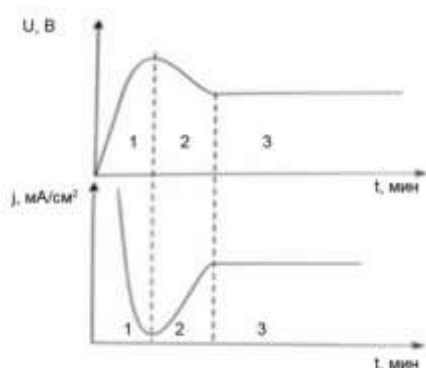


Рис.1. Временные зависимости
Сверху – гальваностатический режим,
снизу – потенциостатический режим

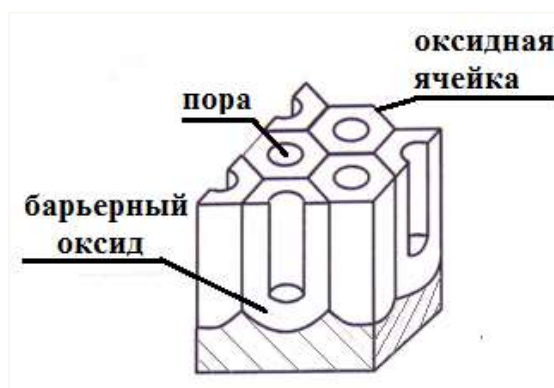


Рис.2. Участок слоя пористого оксида алюминия

На начальном этапе анодирования, продолжающемся 3–5 секунд, происходит линейное увеличение напряжения, что соответствует формированию тонкой сплошной оксидной пленки — так называемого барьерного слоя из Al_2O_3 (участок 1). По мере накопления внутренних напряжений в пленке инициируется образование пор, сопровождающееся незначительным снижением толщины барьерного слоя и увеличением плотности тока (участок 2). Диаметры пор постепенно увеличиваются до достижения стационарных значений, определяемых условиями анодирования.

С течением времени толщина барьерного слоя внутри пор снижается, а объем образующегося аморфного оксида превышает объем исходного металлического алюминия. Это вызывает усиление электрического поля и

рост плотности ионного тока, ускоряя окисление. Одновременно с этим повышение температуры в поровом канале интенсифицирует процессы растворения, способствуя самоупорядоченному росту ячеистой структуры. При этом толщина барьерного слоя стабилизируется, а глубина пор продолжает увеличиваться в зависимости от плотности тока анодирования (участок 3). Значения напряжения или плотности тока на этой стадии стабилизируются и зависят от состава и рН электролита.

Полученные поры ориентированы строго перпендикулярно поверхности анодируемого образца (рис. 2). Химическая формула оксидного слоя — Al_2O_3 . Атомная плотность алюминия в оксидной фазе примерно вдвое ниже, чем в металлической, что приводит к увеличению объема материала при анодировании почти в два раза. Это служит причиной расширения стенок пор вверх и в стороны, что сопровождается рост структуры вглубь подложки.

Плотность пор (число пор на единицу площади) прямо коррелирует с плотностью анодного тока

$$n = n_0 \cdot j^{-a}$$

где n_0 и a – коэффициенты, которые представлены в таблице 1.

Таблица 1. Эмпирические коэффициенты для электролитов

Кислота	Ортофосфорная	Щавелевая	Серная
$n_0, \text{см}^{-2}$	$5,79 \cdot 10^9$	$112 \cdot 10^9$	$176 \cdot 10^9$
a	0,68	0,72	0,335

Таблица 2. Общие закономерности формирования пористых материалов

Характеристика пористых структур	Доминирующие факторы в процессах формирования пористых структур			
	Тип электролита	Плотность тока, напряжение	Время процесса	Температура
Концентрация пор		х	х	
Размер пор	х	х		х
Структурное упорядочение пористого слоя		х		х
Толщина пористого слоя			х	

Таблица 3. Связь геометрических параметров оксида с режимами формирования

Электролит	Напряжение формирования, В	Диаметр оксидной ячейки, нм	Радиус пор, нм	Толщина барьерного оксида, нм
H ₂ SO ₄	5-25	13-65	8-40	5-25
(COOH) ₂	30-60	80-160	50-120	30-60
H ₃ PO ₄	60-120	150-400	120-250	60-150

Однако исследование структуры ПАОА с помощью атомно-силовой микроскопии представляет определённые сложности. Даже в случае мезо- (2–50 нм) и макропор (>50 нм) толщина стенок между порами может быть сопоставима с радиусом закругления зонда АСМ (10–20 нм). Когда размеры объекта исследования близки к размеру зонда, получаемые изображения подвержены искажениям вследствие свёртки формы зонда и топографии поверхности.

Для получения достоверных данных о нанорельефе ПАОА необходимо использовать специальные зонды с уменьшенным радиусом кривизны. В целях оптимизации качества изображений рекомендуется проводить анодирование в ортофосфорной кислоте, обеспечивающей формирование пор с максимальным диаметром, благоприятным для микроскопирования.

Ещё одной ограничивающей характеристикой всех сканирующих зондовых методов является конечный размер активной части зонда [4], что снижает пространственное разрешение и приводит к искажениям при сканировании структур со сложным рельефом. Полученное изображение, по сути, представляет собой результат свёртки геометрии зонда с топографией поверхности.

Этот эффект проиллюстрирован на рис. 3 для одномерного случая. В последние годы были разработаны методы цифровой обработки СЗМ-изображений, позволяющие частично компенсировать искажения [5]. Наиболее результативной является численная деконволюция, основанная на использовании формы зонда, полученной с помощью сканирования эталонных структур с заранее известной геометрией поверхности.

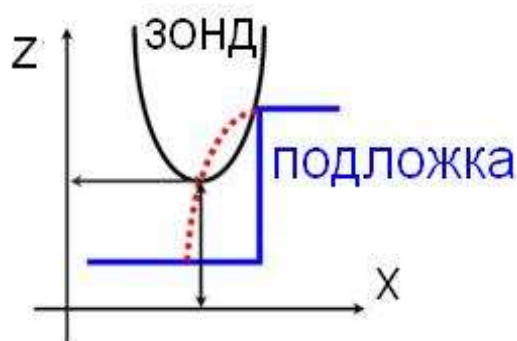


Рис.3. Схематическое изображение процесса получения изображения в СЗМ (красным отображается участок который будет получен при идеальной ступеньке и некоторой форме зонда)

Выполнение работы

Часть 1

1.1. Для формирования пористого анодного оксида алюминия понадобятся: алюминиевая фольга толщиной 40 мкм, электролит (10% H_3PO_4).

1.2. Перед тем как собрать установку для процесса анодирования необходимо образец и все детали установки промыть в ацетоне, затем в изопропиловом спирте и в дистиллированной воде. После того, как все высохнет, можно собирать установку, как показано на схеме:

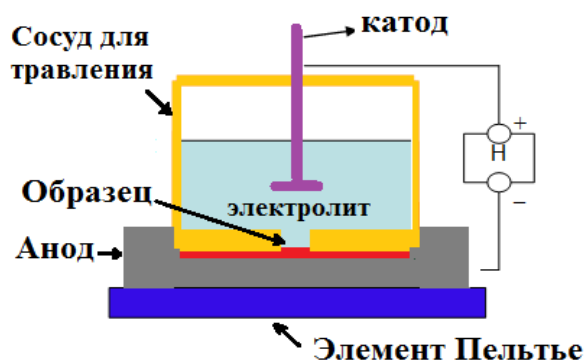


Рис. 4 Схема Установка для получения пористого Al_2O_3

1.3. После того, как все готово, необходимо охладить установку до определенной температуры при помощи системы охлаждения. После этого нужно выбрать в программе LabVIEW необходимый режим (гальваностатический – ГСР или потенциостатический ПСР), и можно подавать напряжение анодирования, выставив необходимое значение на источнике питания и нажав кнопку \Rightarrow в программе LabVIEW. Значения T , U , t уточняются у преподавателя.

1.4. Во время процесса необходимо записать (таблица 1) в протокол выбранные технологические параметры анодирования и названия файла, в который записываются значения t , U или I .

Таблица 4. Экспериментальные данные

№ образца	U_a , В	t_a , мин	T , С	Тип электролита (кислота)	Название файла	S рабочей области, cm^2

1.5. Для того, чтоб остановить процесс травления, первым делом нужно нажать кнопку «СТОП» на мониторе в программе LabVIEW, затем отключить источник питания. (При этом источник питания, который обеспечивал охлаждение системы, можно не выключать). После этого

нужно при помощи шприца осушить сосуд для травления, разобрать установку, все промыть и просушить.

1.6. Пункты 2-5 необходимо повторить несколько раз для различных интервалов времени: 30 сек, 1 мин, 3 мин, 5 мин, 10 мин.

1.7. По окончании работы необходимо записать на свой носитель файлы с данными. Пронумеровать все образцы и сохранить их до практической части №2.

Часть 2.

2.1. Провести сканирование образцов $\text{por-Al}_2\text{O}_3$ в полуконтактном режиме при равных условиях (направление, скорость, размер области сканирования). Получить изображения топографии образцов.

2.2. Для образца с упорядоченной структурой пор предлагается провести сканирование при различных скоростях сканирования (3 значения).

Обработка результатов

1. По данным из файла построить временные зависимости и дать им объяснение.

2. Рассчитать плотности пор на единицу площади с учетом анодируемой площади. Результаты записать в таблицу 5.

Таблица 5. Расчет плотности пор на единицу площади

№ образца	I_a, mA	$j_a, \text{mA/cm}^2$	$t_a, \text{мин}$	$n, \text{пор/cm}^2$

3. Проанализировать и сравнить АСМ изображения рельефа поверхности образцов, полученных при различных условиях. Записать общие сведения о структуре полученных слоев сведены в таблицу 6. Построить зависимости размеров пор от времени анодирования.

Таблица 6. Общие сведения о структуре полученных слоев

№ образца	Время процесса	Диаметр пор, нм	Межпорное расстояние, нм	Толщина пористого слоя, нм

4. Сравнить теоретические (пункт 3.1.) и экспериментальные (пункт 3.3.) результаты.

5. Сравнить изображения рельефа, полученные при различных скоростях. Представить на одном графике профили изображений в направлении сканирования. Сделать предложение о выборе оптимальной скорости сканирования.

6. Пояснить, как зонд соприкасается с поверхностью при наличии в ней пор. Необходимые данные для получения формы зонда взять из паспортных данных. Привести профили сканирования для подтверждения модели.

7. Проинспектировать полученные изображения на наличие вклада зонда как повторяющегося элемента (особенно заметного при отображении частиц). Получить соответствующие действительности изображения, используя фильтры и операцию деконволюции в программе обслуживающей АСМ или сторонней программе.

Контрольные вопросы

1. Приведите основные параметры процесса получения пористого оксида алюминия. Опишите их влияние на морфологию пор.
2. Опишите механизм образования пор.
3. Что такое упорядоченность структуры материала? От каких параметров она зависит?
4. Какой режим проведения атомно-силовой микроскопии наиболее оптимален для исследования пористых материалов?
5. Возможно ли определение глубины пор в оксиде алюминия при помощи атомно-силовой микроскопии?
6. Каким образом осуществляется измерение толщины слоев в методе атомно-силовой микроскопии?

Литература

1. Гаврилов С.А. Электрохимические процессы в технологии микро- и нанoeлектроники: учеб. Пособие / С.А. Гаврилов, А. Н. Белов - М.: Высшее образование, 2009. – 257 с.
2. Зими́на Т.М. Миниатюрные аналитические системы биомедицинского назначения - лаборатории на чипе // Биотехносфера. 2009. № 1. С. 11-17.
3. Мошников В.А, Соколова Е.Н., Спивак Ю.М. Формирование и анализ структур на основе пористого оксида алюминия / Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2011, вып. 2, с. 13-19.
4. Мошников В.А., Спивак Ю.М. Атомно-силовая микроскопия для нанотехнологии и диагностики: Учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2009. 80с.
5. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Учебное пособие для студентов старших курсов высших учебных заведений. РАН, Институт физики микроструктур, г. Нижний Новгород, 2004. – С. 114.
6. О.В. Ярославцева, Т.Н. Останина, В.М. Рудой, И.Б. Мурашова Коррозия и защита металлов: [учеб.-метод. пособие]. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. – 90 с.
7. А.В. Нечаев. Электрохимия и коррозия металлов. Учебное пособие. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. – 236 с.

Лабораторная работа 3.5.

Цифровая обработка АСМ изображений пористого оксида алюминия, полученного методом электрохимического травления

Цель работы: провести оценку качества сотовой структуры $\text{por-Al}_2\text{O}_3$ (пористого оксида алюминия) по данным атомно-силовой микроскопии при помощи программы LabVIEW и рассчитать концентрацию пор исследуемых образцов.

Краткая теория

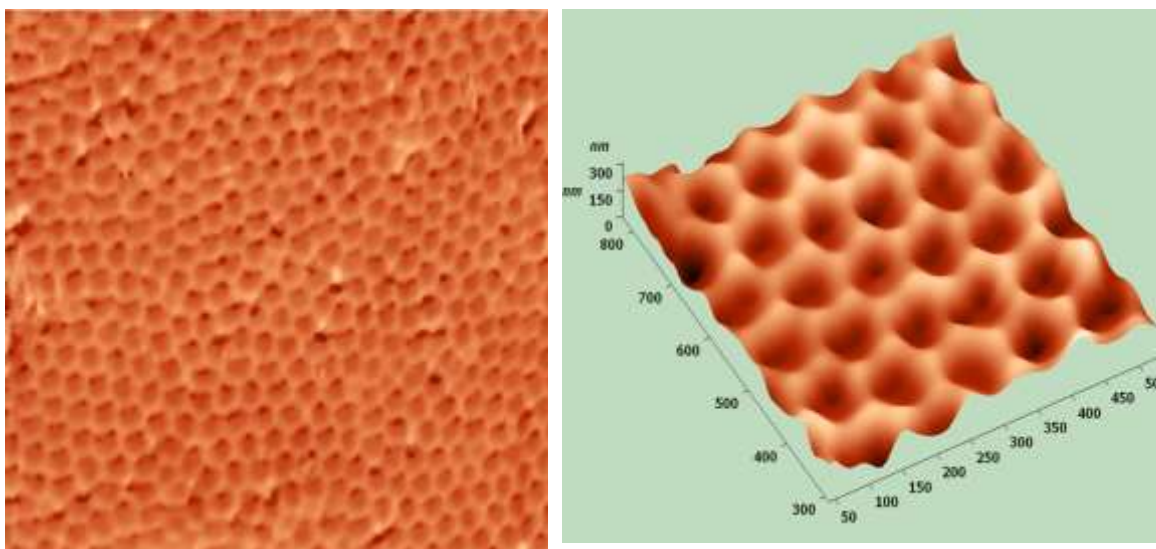
1.1 Анализ степени упорядоченности пористого оксида алюминия

Для формирования пористых материалов с микро- и наноструктурой широко применяются методы электрохимического травления, отличающиеся высокой технологической эффективностью. Эти методы характеризуются низкими затратами времени и ресурсов, а также совместимостью с кремниевой технологией производства интегральных схем, что делает их особенно привлекательными в микро- и наноэлектронике.

Одним из наиболее исследованных и востребованных материалов, получаемых методом электрохимического анодирования, является пористый оксид алюминия ($\text{por-Al}_2\text{O}_3$). Отличительной особенностью алюминия служит его способность при строго контролируемых условиях электрохимического анодирования формировать высокоупорядоченную нанопористую структуру на поверхности, при этом можно управлять ключевыми микроструктурными параметрами материала.

Материалы на основе пористого оксида алюминия открывают широкие перспективы в таких областях, как создание микро- и нанореакторов для биомедицинских исследований, шаблонов (темплатов) для направленного роста углеродных нанотрубок и магнитных нанонитей, а также в разработке чувствительных и селективных сенсоров для газового анализа. Особый интерес представляет получение оксидных пленок на подложках из кремния (Si), что способствует интеграции функциональных слоев $\text{por-Al}_2\text{O}_3$ в устройства современной кремниевой электроники.

Формирование пор и их рост основаны на тонком балансе между электрохимическим окислением алюминия и его одновременным локальным растворением в области дна пор. Одним из ключевых параметров, определяющих структуру и свойства получаемого материала, является степень упорядоченности пористой структуры. Для некоторых применений, таких как фотонные кристаллы, достижение высокой степени упорядоченности решеточной структуры критически важно.



а

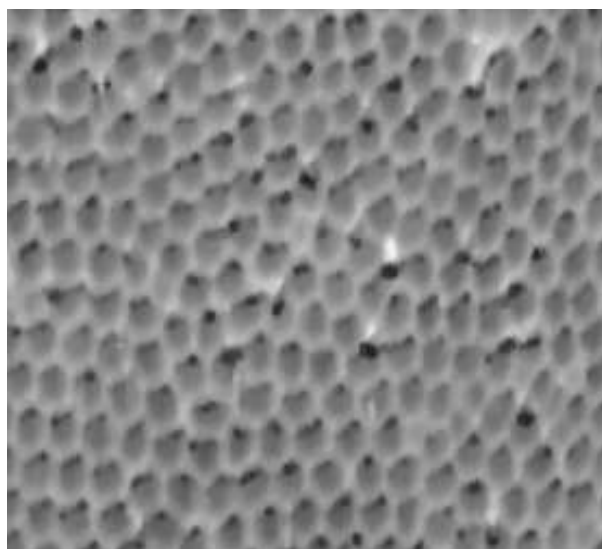
б

Рис. 1. АСМ изображения образца ПАОА, полученного с помощью преструктурирования

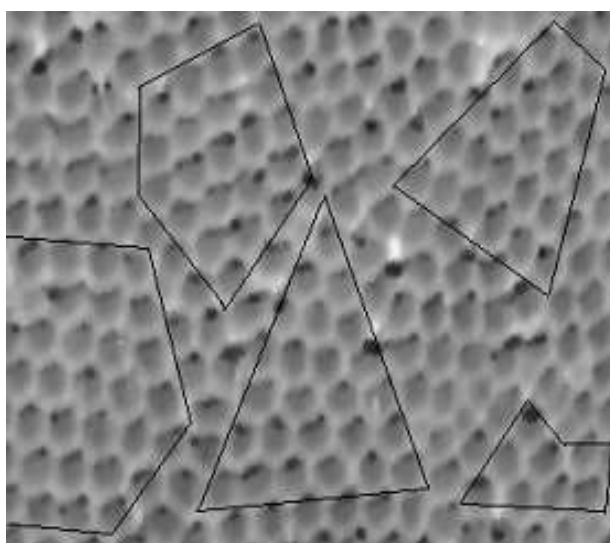
Для количественного описания пространственной организации пор принято использовать коэффициент упорядоченности — отношение количества ячеек, расположенных по гексагональному принципу, к общему числу пор на выбранной площади поверхности. Этот параметр позволяет оценивать локальный порядок структуры, характеризуя долю элементов с формой, близкой к идеальной гексагональной симметрии [1].

Как следует из анализа изображений (рис. 2, б), в структуре $\text{por-Al}_2\text{O}_3$ можно выделить домены размером порядка 500–700 нм, внутри которых степень упорядоченности достигает 98%. Эти области разделены междоменными границами, содержащими дефекты. Несмотря на высокую локальную упорядоченность, пространственная ориентация соседних доменов может различаться, что влияет на макроскопические свойства материала. Оценка глобальной упорядоченности необходима для предсказания размеров и характеристик функциональных элементов, формируемых на основе пористого оксида алюминия.

Для автоматизированного анализа изображений пористой структуры и оценки степени упорядоченности была разработана специализированная программа, реализованная в среде графического программирования National Instruments LabVIEW 8.5 с использованием библиотеки инструментов обработки изображений Vision Assistant 8.5. Программа опирается на алгоритмы пакета IMAQ Vision и обеспечивает обработку широкого спектра изображений [2, 3].



а



б

Рис. 2. а- полутоновое изображение участка рис. 1, а; б- изображение с выделенными областями повышенной упорядоченности

Кроме того, предусмотрена возможность вычисления поверхностной плотности пор для количественного анализа исследуемого образца $\text{por-Al}_2\text{O}_3$.

1.2. Блок-схема и лицевая панель виртуального прибора

На рисунке 4 представлена блок-схема ВП, реализующего обработку, количественный и морфологический анализ двумерного АСМ-изображения ПАОА, выполненная при помощи пакета National Instruments LabVIEW 8.5.

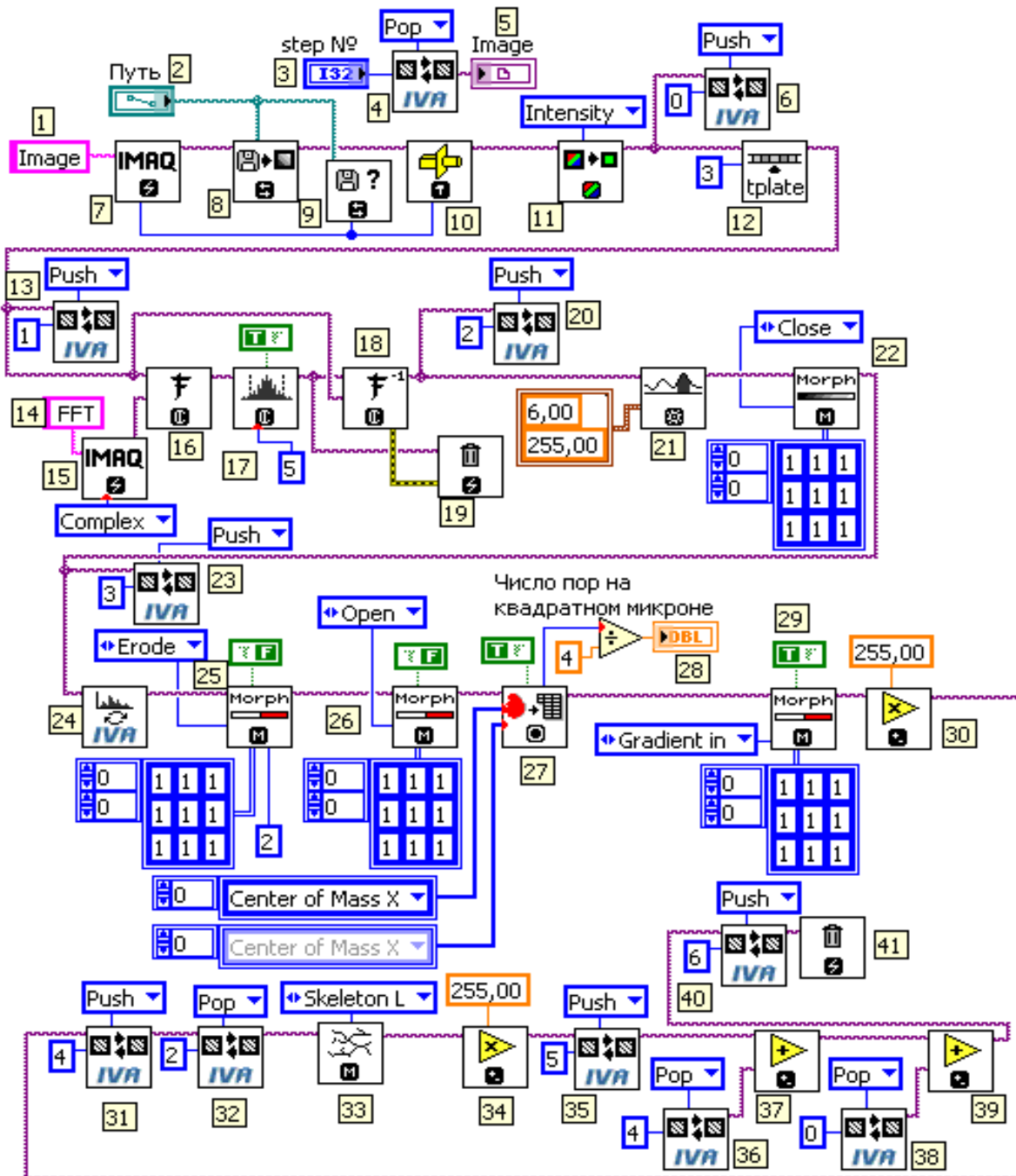


Рис. 4. Блок схема ВП

На рисунке 5 представлена лицевая панель ВП, реализующая обработку, количественный и морфологический анализ двухмерного АСМ - изображения ПАОА.

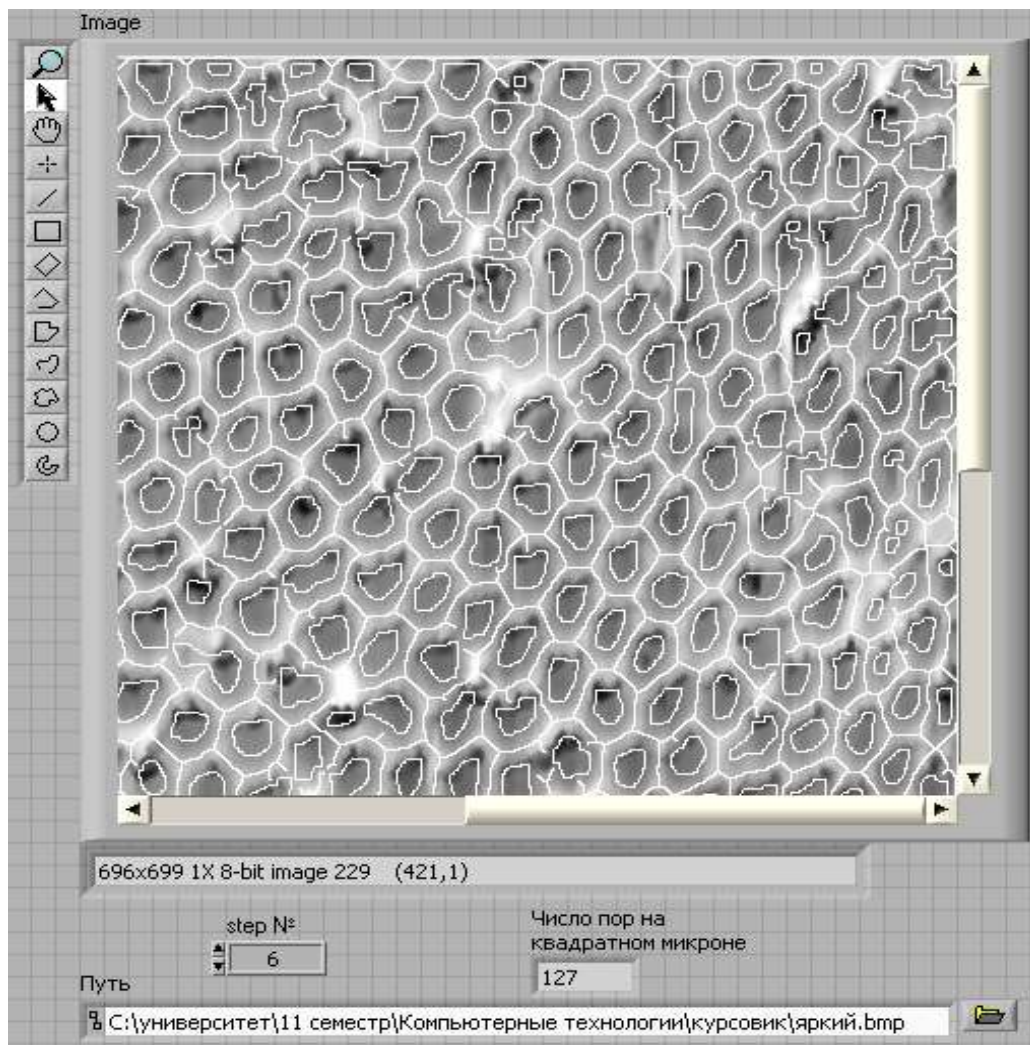


Рис. 5. Лицевая панель ВП

Пояснения к блок-схеме и лицевой панели

Для того чтобы не загромождать блок-схему лишними надписями, все основные элементы были пронумерованы. Ниже дано описание каждого из них.

1, 14 – Image Name. Строковая константа. Отвечает за имя, ассоциированное с изображением. 2 – File Path. Путь к файлу изображения. 3 – Numeric Control. Управляющий элемент. Служит для задания номера буфера, из которого будет считываться изображение. 4, 6, 13, 20, 23, 31, 32, 35, 36, 38, 40 – IVA Image Buffer.vi. Виртуальный прибор, который осуществляет запись изображения в буфер или чтение изображения из буфера. Вход Buffer# определяет номер буфера, в который будет записываться или из которого будет считываться изображение. Вход Function отвечает за функцию, выполняемую ВП. Если на него подаётся значение Pop, идёт считывание изображения из буфера, если Push – запись. 5 – Image Display. Служит, собственно, для вывода изображения на дисплей. 7, 15 – IMAQ Create. Выделяет место в памяти для временного хранения

изображения. На вход Image Name поступает значение, заданное в (1). Вход Image Type отвечает за тип изображения (какое цветовое кодирование, глубина цвета), под которое будет выделяться пространство в памяти. Выход New Image отвечает за тип данных IMAQImage, то есть само изображение (если точнее - двумерный массив, значениями которого являются цвет, интенсивность, или одно из двух возможных значений, кодирующих бинарное изображение, в зависимости от типа изображения - цветное/полутоновое/бинарное). 8 – IMAQ ReadFile. Читает файл изображения. Вход File Path служит для задания пути к файлу, содержащему изображение. Вход Image и выход ImageOut имеют тип IMAQImage, описанный в (7). В дальнейшем упоминание входов и выходов этого типа на других элементах и виртуальных приборах будет опущено. 9 – IMAQ GetImageInfo. Отвечает за извлечение информации об изображении по его пути, который задается на входе File Path. Получая информацию о типе файла, передает это значение с выхода Image Type в (7) и в (10) на их соответствующие входы. 10 – IMAQ Cast Image. Преобразует текущий тип изображения в тип, определённый с помощью (9). 11 – IMAQ ExtractSingleColorPlane. Извлекает из изображения требуемую цветовую плоскость. В частности, если на входе Color Plane подаётся значение Intensity, извлекается массив интенсивностей. 12 – IVA GrayFilters - NthOrder.vi. ВП, осуществляющий фильтрацию полутонового изображения с помощью фильтра «медиана», размерностью 3x3. Количество данных операций задаётся константой, соединённой с входом Filter Size этого ВП. 16 – IMAQ FFT. Производит быстрое преобразование Фурье над изображением. Вычисления производятся в комплексной области, что обеспечивается подведением константы Complex к входу Image Type (15). Результатом преобразования является комплексное изображение, на котором высокие частоты сгруппированы в центре, а низкие – у границ. Все задействованные входы и выходы имеют тип IMAQImage. Под эту операцию выделяется собственное имя и место в памяти, по аналогии с выделением памяти для изображения. 17 – IMAQ ComplexTruncate. Фильтр низких/высоких частот в частотной области. Выбор операции зависит от логической константы, поданной на вход Low Pass/High Pass. Если её значение True, будет производиться фильтрация верхних частот, иначе – нижних. На вход Truncation Frequency % подаётся процент частот снизу или сверху, от которых мы хотим избавиться. 18 – IMAQ InverseFFT. Вычисляет обратное преобразование Фурье. 19, 41 – IMAQ Dispose. Уничтожает изображение и освобождает пространство, занятое им в памяти. Всегда находится в связке с IMAQ Create (7), (15). Необходимо для правильной работы и завершения программы, обрабатывающей изображения. 21 – IMAQ Threshold. Производит бинаризацию исходного полутонового изображения, исходя из заданных значений минимального и/или максимального порогов. Эти значения подаются на вход Range. После

этого значение каждого пикселя становится равно 0 («фон») или 1 («объект»). Таким образом, на входе (21) будет полутоновое изображение, а на выходе – бинарное. 22 – IMAQ GrayMorphology. Реализует операторы полутоновой математической морфологии. Тип операции задаётся на входе Operation, структурирующий элемент в виде матрицы задаётся на входе Structuring Element. Переключатель выбора формы маски не задан (вход Square/Hexa), поэтому по умолчанию она будет квадратная. Если на входе Operation установлено значение Close, в этом случае производится «закрытие», то есть дилатация, следующая за эрозией. Эта операция производит слияние близлежащих областей. Значение Open (эрозия, следующая за дилатацией) обеспечивает разбиение близлежащих областей. Если выбрано значение Gradient in, производится обведение контуров изнутри частиц. 24 – IVA Binary Inverse.vi. ВП, реализующий инверсию бинарного изображения. 25, 26, 29 – IMAQ Morphology. Выполняет те же функции, что и (22) но для бинарного изображения. 27 – IMAQ Particle Analysis. Возвращает число частиц, обнаруженных на бинарном изображении (выход Number of Particles), а также двумерный массив параметров частиц. 28 – Numeric Indicator. Служит для вывода поверхностной концентрации пор на дисплей. 30, 34 – IMAQ Multiply. Умножает изображение на константу. Значение 255, поданное на вход Constant, перерисовывает изображение белым цветом. Это нужно чтобы можно было видеть бинарное изображение на дисплее. 33 – IMAQ Skeleton. Вырисовывает остов бинарного изображения. 37, 39 – IMAQ Add. Складывает два изображения.

Выполнение работы

1. Выбрать АСМ изображение для последующей цифровой обработки. Загрузить данное изображение в программу, используя элемент 2 -File Path.
2. Следующий шаг – преобразование исходное цветное изображение в полутоновое, которое затем конвертируется в бинарное путём задания глобального порога. Для этой цели необходимо использовать элемент 11 – IMAQ ExtractSingleColorPlane. Необходимо зафиксировать результат данного этапа при помощи клавиш Alt-PrntSc SysRq и вставить полученное изображение в документ Word, как показано на рис. 6
3. После этого нужно полученное изображение очистить от шума путём медианной фильтрации (элемент 12 – IVA GrayFilters - NthOrder.vi, 17 – IMAQ ComplexTruncate) и отсечением верхних частот Фурье преобразования (элемент 16 – IMAQ FFT, 18 – IMAQ InverseFFT). Полученное изображение также нужно зафиксировать и вставить в Word, как показано на рис. 7

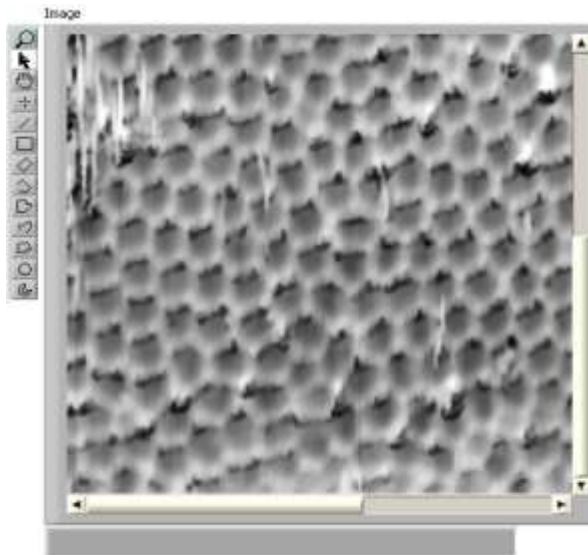


Рис. 6. Изображение после предварительной обработки изображения

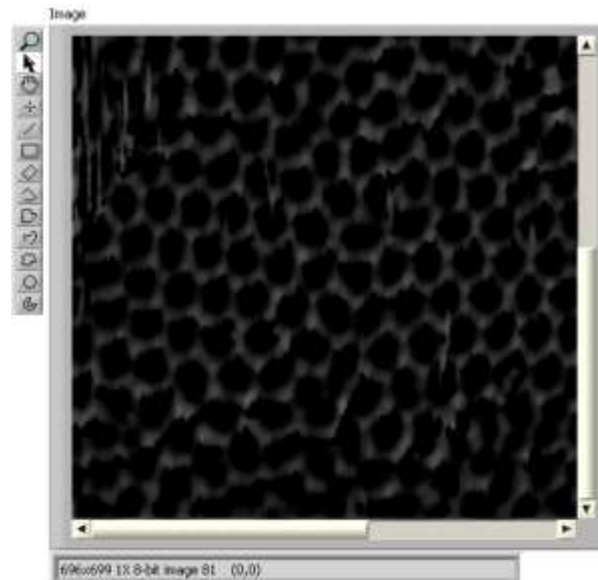


Рис. 7. Изображение, прошедшее отсечение верхних частот с помощью Фурье-преобразования

4. Следующий этап – морфологический анализ изображения, который осуществляется при применении элементов 22 – IMAQ GrayMorphology. Тип операции задаётся на входе Operation, структурирующий элемент в виде матрицы задаётся на входе Structuring Element. Если выбрано значение Gradient in, производится обведение контуров изнутри частиц (рис.8). Элемент 33 – IMAQ Skeleton вырисовывает остов бинарного изображения (рис.9). Полученные изображения также как и предыдущие нужно зафиксировать и вставить в Word.

5. Заключительным этапом является сложение двух последних изображений с помощью элемента 37, 39 – IMAQ Add, которые затем складываются с исходным полутоновым изображением, образуя конечный результат.

6. Автоматически во время обработки изображения идет расчет концентрации пор по выделенным контурам, результат записывается в специальном окошке на рабочей панели «Число пор на квадратном микроне». Для каждого обрабатываемого изображения записать это значение в таблицу.

7. Для каждого изображения провести данную цифровую обработки по 3 раза.

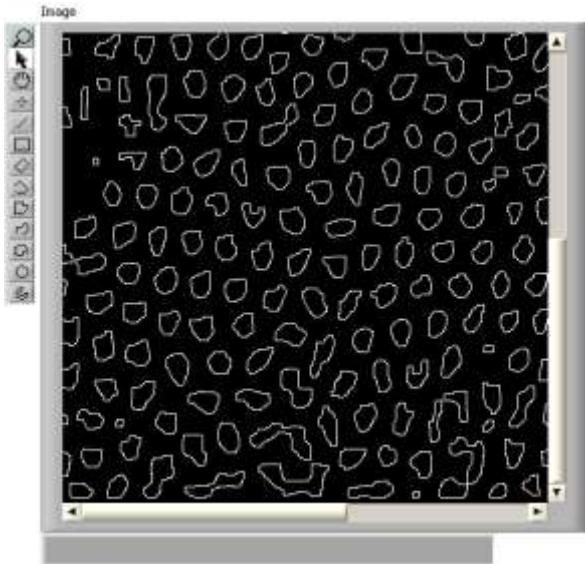


Рис. 8. Изображение, прошедшее морфологический анализ

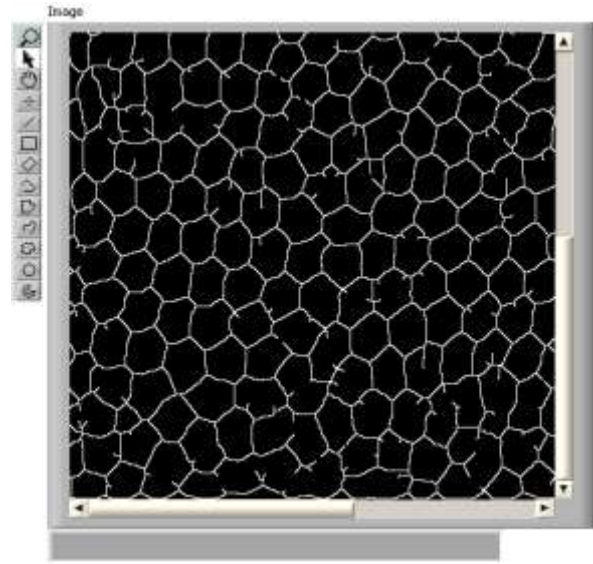


Рис. 9. Остов пористой структуры

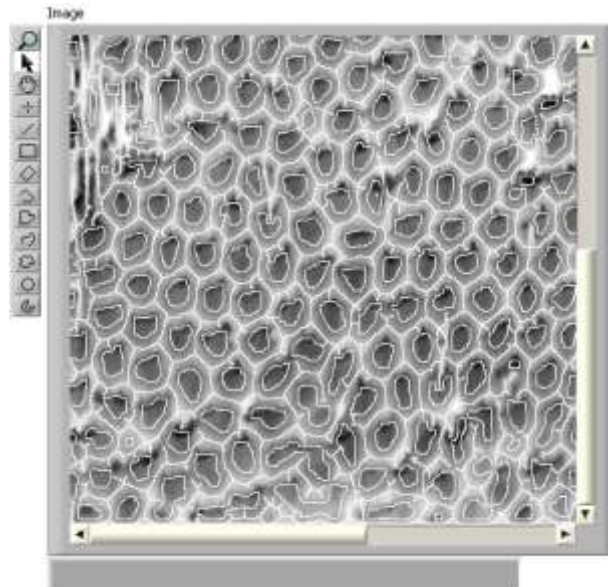


Рис. 10. Изображение, полученное путём сложения исходной картинки с изображениями, прошедшими морфологический анализ

Обработка результатов

1. В отчет вставить все сохраненные изображения на каждом этапе обработки.
2. По данным концентрации пор рассчитать для каждого образца погрешность производимой цифровой обработки.
3. Сравнить и проанализировать, как влияют параметры формирования пористого анодного оксида алюминия и параметры АСМ сканирования на точность каждого этапа обработки изображения.

Контрольные вопросы

1. Какой смысл несет каждый из этапов обработки изображения?
2. Можно ли использовать цветные изображения для расчета концентрации пор?
3. В каком режиме (полуконтактном или контактном) лучше проводить сканирование пористых материалов? Почему?
4. Можно ли по данным АСМ о поверхности $\text{por-Al}_2\text{O}_3$ определить глубину поры?
5. Какие факторы влияют на протекание электрохимического травления?
6. Что такое установившийся (стационарный) потенциал металла в коррозионной среде?
7. Как меняются кинетические параметры электрохимических процессов при травлении? Почему?

Литература

1. Мошников В.А, Соколова Е.Н., Спивак Ю.М. Формирование и анализ структур на основе пористого оксида алюминия / Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2011, вып. 2, с. 13-19.
2. Обработка и анализ цифровых изображений с примерами на LabVIEW и IMAQ Vision / Визильтер Ю.В., Желтов С.Ю., Князь В.А., Ходарев А.Н., Моржин А.В. – М.: ДМК Пресс, 2007.
3. LabVIEW для всех / Джеффри Тревис: Пер. с англ. Клушин Н.А.– М.: ДМК Пресс; ПриборКомплект, 2005.
4. А.В. Нечаев. Основы электрохимии. Учебное пособие. Екатеринбург: УрФУ, 2010. – 107с.
5. О.В. Ярославцева, Т.Н. Останина, В.М. Рудой, И.Б. Мурашова Коррозия и защита металлов: [учеб.-метод. пособие]. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. – 90 с.

Ситникова Вера Евгеньевна
Пономарева Алина Александровна
Тарасов Валентин Евгеньевич
Муратова Екатерина Николаевна

ПРАКТИКУМ ПО ЭЛЕКТРОХИМИИ РАСТВОРОВ И МАТЕРИАЛОВ

Учебно-методическое пособие

В авторской редакции

Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Подписано к печати

Заказ №

Тираж

Отпечатано на ризографе

Редакционно-издательский отдел
Университета ИТМО
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49, литер А