

VILNIAUS UNIVERSITETAS

G.Baltrūnas

**FIZIKINĖS CHEMIJOS LABORATORINIAI DARBAI.
ELEKTROCHEMIJA**

Vilnius 2005

Apsvarstė ir pripažino mokomąją knygą Chemijos fakulteto taryba
(2005 spalio 4 d; protokolo Nr. 22)

Recenzavo doc. dr. T. Jankauskas ir doc. dr. E. Gaidamauskas

Gintaras Baltrūnas

Fizikinės chemijos laboratoriniai darbai. Elektrochemija.

<http://www.chf.vu.lt/mokomoji.htm>

ISBN 9986-19-811-9

1. PERNAŠOS SKAIČIAI

Tyrimo objektas. Elektros srovę elektrolite perneša visos jame esančios ir tūrinčios krūvį dalelės, nepriklausomai nuo to, dalyvauja jos elektrocheminėje reakcijoje ar ne. Išmatuoti bendrą srovę (I), kurią perneša visi elektrolite esantys anijonai ir katijonai, nėra sunku. Gerokai sudėtingiau įvertinti srovės dalį, kurią perneša konkretaus tipo jonai. Kaip tik tai ir pasako šių jonų pernašos skaičius (t_i). Bendras elektros krūvis ($q_F = I \cdot t$), pratekėjęs per elektrocheminę grandinę, yra lygus sumai visų elektros krūvių, perneštų visų rūšių anijonų ir katijonų:

$$q_F = q_1 + q_2 + q_3 + \dots + q_i = \sum_i q_i \quad (1)$$

Elektros krūvio dalis, kurią perneša i – tasis jonas yra vadinama to jono pernašos skaičiumi:

$$t_i = \frac{q_i}{\sum_i q_i} = \frac{q_i}{q_F} \quad (2)$$

Suprantama, kad visų elektrolite esančių jonų pernašos skaičių suma:

$$\sum_1 t_i = 1 \quad (3)$$

Jonų pernašos skaičiai priklauso nuo koncentracijos (c_i), krūvio (z_i) bei jų absoliutaus greičio (v_i):

$$t_i = \frac{z_i \cdot c_i \cdot v_i}{\sum_i z_i \cdot c_i \cdot v_i} \quad (4)$$

Tarkim, kad per binarinį vienvalentį elektrolitą (pvz. $HClO_4 \rightleftharpoons H^+ + ClO_4^-$) pratekėjo q_F faradėjų (= 96485 C) elektros krūvis. Ant katodo vyks elektrocheminė reakcija



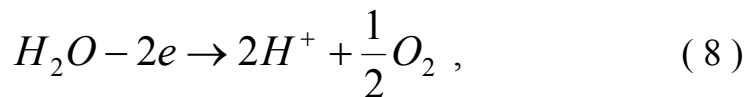
todėl katolite sumažės q_F molių H^+ jonų. Kadangi dalį elektros srovės perneš H^+ jonai, per tą patį laiką į katolitą jų atkeliaus $t_+ \cdot q_F$ molių. Rezultate katolite H^+ koncentracija sumažės:

$$q_F - t_+ \cdot q_F = q_F(1 - t_+) = q_F \cdot t_- \quad (6)$$

Lygiai toks pat anijonų (ClO_4^-) kiekis pernešdamas srovę iškeliaus iš katolito. Taigi, rūgštis kiekis katolite (Δn_K) sumažės:

$$\Delta n_K = q_F \cdot t_- \quad \text{arba} \quad t_- = \frac{\Delta n_K}{q_F} \quad (7)$$

Naudojant inertiškus elektrodus (Pt, Au), ant anodo skirsis deguonis:



todėl anolite susidarys q_F molių H^+ jonų. Dalis jų ($t_+ \cdot q_F$), pernešdami elektros srovę iškeliaus iš anolito, o vietoje jų atkeliaus $t_- \cdot q_F$ ClO_4^- jonų. Rūgštis kiekis anolite padidės

$$\Delta n_a = q_F \cdot t_- \quad \text{arba} \quad t_- = \frac{\Delta n_a}{q_F}, \quad (9)$$

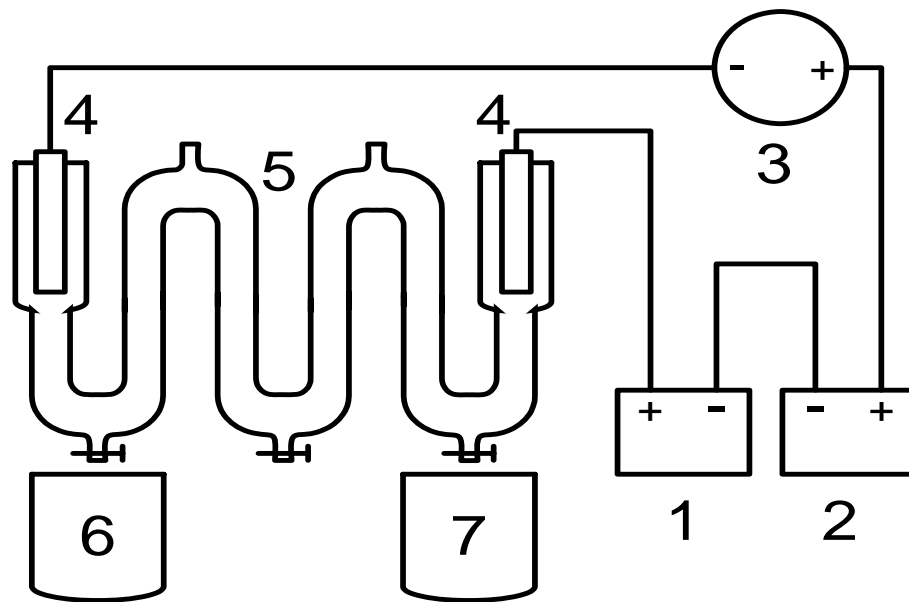
tai yra lygiai tiek pat, kiek sumažės katolite. Žinodami pratekėjusią elektros krūvį ir išmatavę Δn_K ir Δn_a galime rasti ClO_4^- jonų pernašos skaičių (t_-), o iš $t_+ + t_- = 1$, rasti H^+ pernašos skaičių.

Darbo tikslas. Nustatyti deguoninės rūgštis ($HClO_4, H_2SO_4$ arba H_3PO_4) katijonų ir anijonų pernašos skaičius.

Darbo priemonės: Pastovios elektros srovės šaltinis, srovės integratorius arba vario kulonometras, miliampermetras, laikrodis, indelis pernašos skaičiams nustatyti, 3 kolbutės, matavimo pipetė, titravimo biuretė, 0,1 mol/l NaOH arba KOH tirpalas.

Darbo eiga: Surenkama 1 pav. pavaizduota schema. Kolbutės, skirtos anolito ir katolito surinkimui, kruopščiai išplaunamos, išdžiovinamos ir

pasveriamos 0,01g tikslumu. Indelis pernašos skaičiams nustatyti perplaunamas tiriamos rūgšties tirpalu ir užpildomas ja. Į kraštines indelio atšakas įstatomi Pt elektrodai ir įjungiamas pastovios elektros srovės šaltinis (~100 V ir 20-30 mA). Procesas tęsiasi kol per indelį prabėgs maždaug 100 C elektros krūvis. Jei naudojamas srovės integratorius, elektros krūvis nustatomas pagal jo parodymus, o jei naudojamas vario kulonometras – iš miliampermetru fiksuojamo srovės stiprumo ir laiko sandaugos. Naudojant vario kulonometrą, prieš darbo pradžią jo katodas kruopščiai nuvalomas, nurielalinamas, išdžiovinamas ir pasveriamas analizinėmis svarstyklėmis. Tikslus prabėgusios elektros krūvis randamas pagal Faradėjaus dėsnį iš kulonometro katodo masės pokyčio.



1 pav. Pernašos skaičių nustatymo schema. 1 – srovės integratorius arba vario kulonometras, 2 – pastovios srovės šaltinis, 3 – miliampermetras, 4 – Pt elektrodai, 5 - indelis pernašos skaičiams nustatyti, 6 – kolbutė katolitui ir 7 – anolitui surinkti.

Išjungus srovę, katolitas ir anolitas perpilami į anksčiau pasvertas kolbutes. Dabar jos vėl pasveriamos ir randamos katolito ir anolito masės, o iš jų apskaičiuojami tūriai. Po to, paėmus po 10 ml, abu tirpalai titruojami ir nustatomos rūgšties koncentracijos katolite ir anolite, o padauginus iš atitinkamų tūrių, randami rūgšties kiekio n_K ir n_a po elektrolizės. Norint nustatyti rūgšties kiekio pokyčius Δn_K ir Δn_a , reikia nutitruoti 10 ml pradinio tirpalo ir

apskaičiavus koncentraciją bei padauginus iš katolito ir anolito tūrių, rasti pradinis kiekius n_K^0 ir n_a^0 . Tuomet

$$\Delta n_K = | n_K^0 - n_K | \quad \text{ir} \quad \Delta n_a = | n_a^0 - n_a |$$

Darbo rezultatų apdorojimas. Iš nustatytų Δn_K ir Δn_a dydžių bei q_F (rasto pagal srovės integratoriaus parodymus arba apskaičiuoto iš vario klonometro katodo masės pokyčio), pagal (7) ir (9) priklausomybes įvertinami ClO_4^- jonų pernašos skaičiai. Galutinė (t_-) reikšmė nustatoma iš gautų skaičių vidurkio. Katijonų pernašos skaičius įvertinamas pagal (3) priklausomybę, t.y.

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

Literatūra

1. Techniques of electrochemistry. Edited by E.Yeager and A.J.Salkind. Vol.2. N.Y., London, Sydney, Toronto. 1973.
2. Методы измерения в электрохимии. Под ред. Э.Егера и А.Залкинда. Т.2. Москва, Мир. 1977.
3. Практические работы по физической химии. Под ред. К.П.Мищенко и А.А.Равделя. Ленинград, Химия. 1967.

2. Elektrolitų tirpalų laidumas

Tyrimo objektas. Elektrinio laidumo matavimo metodai priskirtini patiems jautriausiems ir populiariausiems fizikiniams elektrolitų tirpalų tyrimo metodams. Jų privalumai apsprendžiami galimybe tirti plačiame temperatūrų ir slėgių intervale, naudoti įvairiausių tirpiklius bei įvairias, tame tarpe ir labai mažas elektrolito koncentracijas. Naudojant neypatingai sudėtingą tyrimo įrangą, matavimų tikslumas gali siekti 0,01%. Tuo būdu elektrinio laidumo matavimas yra vienas tiksliausių elektrocheminių metodų.

Elektrinis laidumas (L) priklauso nuo laidininko ilgio (l), skerspjūvio ploto (A) ir savitojo laidumo (χ)

$$L = \chi \frac{A}{l} \quad (1)$$

Savituoju elektriniu laidumu vadinamas 1 cm^3 tirpalo laidumas, kai atstumas tarp dviejų 1 cm^2 ploto elektrodų yra lygus 1 cm . Elektrinis laidumas matuojamas simensais [S]. Dažnai patogiau matuoti atvirkštinį laidumui dydį – elektrinę varžą (R), matuojamą omais ($\Omega = 1/S$):

$$R = \frac{1}{L} = \rho \frac{l}{A} \quad (2)$$

kur $\rho = 1/\chi$ – savitoji varža. Moliniu laidumu (λ) vadinamas tirpalo laidumas tarp dviejų lygiagrečių ir 1 cm atstumu esančių elektrodų, kurių plotas yra toks, kad erdvėje tarp jų tilptų visas duotos koncentracijos tirpalas, kuriame ištirpintas 1 molis medžiagos. Jo dimensija yra [$S \cdot \text{cm}^2 / \text{mol}$]. Tiesiogiai matuoti molinį laidumą nėra patogu, nes kiekvienos koncentracijos tirpalui tektų gaminti specialų indelį su atitinkamo dydžio elektrodais. Žymiai paprasčiau jį apskaičiuoti iš savitojo laidumo. Jei tirpalo koncentracija išreikšta mol/l, galime užrašyti

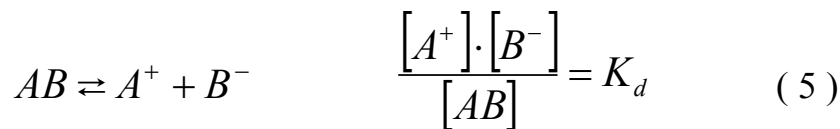
$$\lambda = \frac{\chi}{C} \cdot 1000 \quad (3)$$

Skiedžiant elektrolito tirpalą (mažinant koncentraciją) savitasis laidumas paprastai taip pat mažėja. Tuo tarpu molinis laidumas didėja, nes gerėja elektrinės disociacijos sąlygos. Anksčiau ar vėliau pasiekiamas toks praskiedimo laipsnis, kai visos molekulės pilnai disociauoja ir molinis laidumas nustoja augęs. Pastarasis dydis vadinamas "moliniu laidumu, esant begaliniam

praskiedimui” ir žymimas λ_∞ . Žinant molinį laidumą (λ), nustatytą esant konkrečiai koncentracijai ir λ_∞ , nesunkiai galime rasti disociacijos laipsnį (α), atitinkantį pasirinktą koncentraciją:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} \quad (4)$$

Silpnų elektrolitų tirpaluose visada yra nedisocijavusių molekulių (AB) bei tam tikras kiekis elektrolitinės disociacijos dėka atsiradusių katijonų (A) ir anijonų (B). Pusiausvyroje visų dalelių koncentracijų santykį apsprendžia disociacijos konstanta (K_d):



Jei pradinė (prieš disociaciją) medžiagos koncentracija buvo C_0 , o jonai A ir B tirpale gali atsirasti disocijuojant molekulėms AB , tai jų koncentracijos bus lygios ir priklausys nuo disociacijos laipsnio:

$$[A] = [B] = \alpha C_0 \quad (6)$$

Atitinkami sumažės nedisocijavusios medžiagos koncentracija

$$[AB] = C_0 - \alpha C_0 = C_0(1 - \alpha) \quad (7)$$

Įstatę (6) ir (7) išraiškas į (5) priklausomybę gausime

$$K_d = \frac{\alpha^2 C_0^2}{C_0(1 - \alpha)} = C_0 \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \quad (8)$$

arba, pasinaudoję (4) lygybe, galime susieti tirpalo laidumą su ištirpintos medžiagos disociacijos konstanta:

$$K_d = C_0 \frac{\left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^2}{1 - \frac{\lambda}{\lambda_\infty}} = \frac{C_0 \lambda^2}{\lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda)} \quad (9)$$

Molinių laidumą, esant begaliniam praskiedimui patogiau apskaičiuoti iš žinyuose pateikiamų katijonų (U_+) ir anijonų (U_-) judrumų:

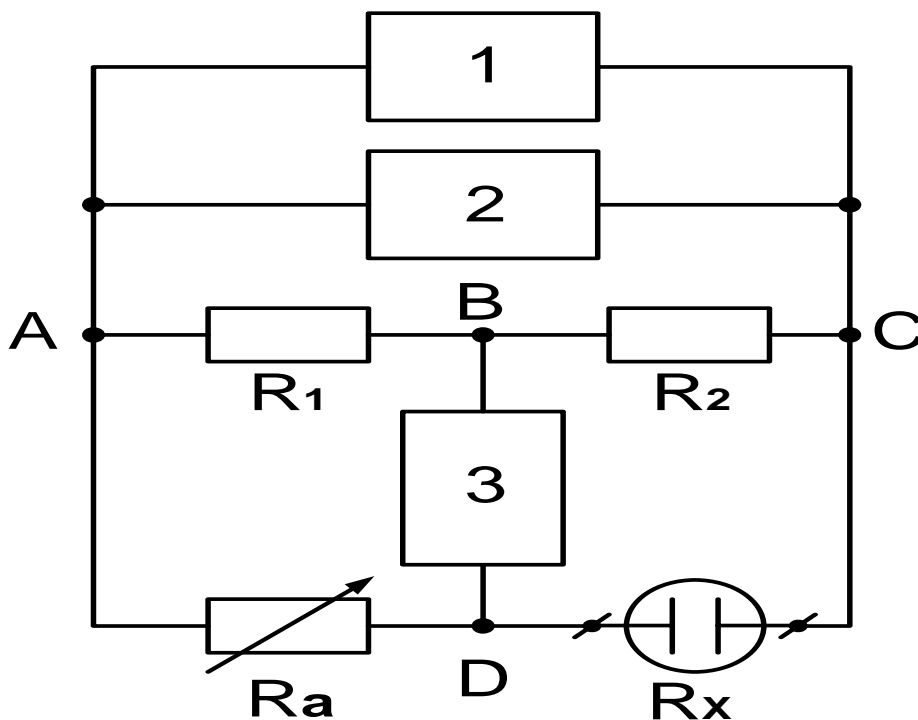
$$\lambda_{\infty} = U_+ + U_- \quad (10)$$

Pvz., H^+ jonų judrumas $349,8 \text{ Scm}^2$, o CH_3COO^- – $40,9 \text{ Scm}^2$, taigi acto rūgšties molinis laidumas, esant begaliniam praskiedimui $\lambda_{\infty} = 390,7 \text{ Scm}^2$.

Darbo tikslas. Nustatyti 5 įvairių koncentracijų ($0,01 \div 0,2 \text{ mol/l}$) vidutinio stiprumo rūgšties tirpalų savituosius laidumus kompensaciniu metodu, apskaičiuoti šių tirpalų molinius laidumus ir disocijacijos laipsnius, bei įvertinti rūgšties pirmosios disocijacijos pakopos (jei rūgštis daugiaprotonė) konstantą.

Darbo priemonės. Kompensacinis kintamos srovės tiltas arba jo sudėtinės dalys, laidumo matavimo indelis su įmontuotais elektrodais, 5 matavimo kolbutės, matavimo pipetė, stiklinėlė, standartinis KCl tirpalas.

Darbo eiga. *Kompensacinė schema.* Surenkama 2 pav. pavaizduota kompensacinė schema.



2 pav. Kompensacinio kintamos srovės tilto principinė schema.

1 – kintamos srovės generatorius, 2 – dažnintuvas, 3 – selektyvus kintamos įtampos nulio indikatorius.

Siekiant išvengti elektrolizės procesų bei su jais susijusio tyrimo duomenų iškraipymo, matavimams naudojama pakankamai aukšto dažnio (1000 – 5000 Hz) kintama srovė. Srovės dažnis nustatomas kintamos srovės generatoriumi (1) ir patikrinamas dažnimačiu (2). Iš generatoriaus tekanti kintama srovė, kurios įtampa U_{AC} , teka dviem lygiagrečiomis šakomis: 1 – per varžas R_1 ir R_2 , 2 – per kintamą varžą R_a ir tyriamą tirpalą R_x . Paprastai varžos R_1 ir R_2 parenkamos vienodos, tuomet pagal Omo dėsnį įtampos kritimas jų galuose bus taip pat vienodas, t.y. $U_{AB} = U_{BC} = \frac{1}{2}U_{AC}$. Keičiant kintamos varžos R_a dydį, visada

galima pasiekti $R_a = R_x$. Tuomet įtampos $U_{AD} = U_{DC} = \frac{1}{2}U_{AC}$. Galiojant šiom

sąlygom $U_{BD} \approx 0$, t.y. selektyvus kintamos įtampos nulio indikatorius (3) fiksuos U_{BC} minimumą. U_{BD} negali būti visiškai lygi nuliui dėl dvigubo elektros sluoksnio, susidarančio tarp platinos elektrodų ir tiriamojo elektrolito. Naudojant standartinę kintamos srovės tiltą kompensuojama ne tik elektrolito varža, bet ir dvigubo elektros sluoksnio talpa, tuomet galima tiksliai pasiekti $U_{BD} = 0$ ir matavimai tampa tikslesniais. Nulio indikatorius yra selektyvus, t.y. matuoja tik vieno konkretaus dažnio įtampą, todėl būtina jį suderinti tiksliai tokiam kintamos srovės dažniui, kuriam nustatytas generatorius (1) ir fiksuoja dažnimatis (2). Kol tiltas nėra sukompensuotas ($U_{BD} \neq 0$), nulio indikatoriaus ekrane matoma elipsė. Keičiant talpas ir varžas (laidumus), jos dydis ir forma kinta. Teisingai sukompensuota schema yra tada, kai elipsė tampa horizontalia tiese. Tuomet didinamas nulio indikatoriaus jautrumas ir patikslinamos talpos ir laidumo reikšmės. Sukompensavus tiltą esant maksimaliam nulio indikatoriaus jautrumui, užsirašoma elektrolito laidumo reikšmė.

Indelio konstanta. Jei laidumo matavimo indelyje įmontuotų elektrodų plotai būtų lygiai po 1 cm^2 , o atstumas tarp jų – lygiai 1 cm , be to, jei elektros srovė tekėtų tik per tarp elektrodų esantį tirpalą, išmatuotas kompensaciniu tiltu laidumas atitiktų elektrolito savitąjį laidumą. Deja, realiai pagalinti tokį indelį yra labai sunku. Praktiniams matavimams paprastai naudojamas kitoks elektrodų išdėstymas ir gaunamos kitokios laidumo reikšmės. Tenka nustatyti laidumo matavimo indelio konstantą (K), kuri pasako kiek kartų išmatuotas laidumas (χ) skiriasi nuo savitojo laidumo (χ'):

$$\frac{\chi'}{\chi} = K \quad \text{arba} \quad \chi = K \cdot \chi' \quad (11)$$

Praktiškai tai atliekama matuojant žinomo savitojo laidumo (pvz. KCl) tirpalo elektrinis laidumas ir iš jų santykio, pagal (11) lygtį randama K .

Laidumo matavimai. Pagaminami 5 skirtingų koncentracijų tiriamos rūgšties tirpalai: $0,01 \text{ mol/l}$, $0,02 \text{ mol/l}$, $0,04 \text{ mol/l}$, $0,08 \text{ mol/l}$ ir $0,016 \text{ mol/l}$.

Laidumo matavimo indelis ir elektrodai prieš matavimus praplaunami destiliuotu vandeniu, o po to tiriamu tirpalu. Tik po to indelis užpildomas tiriamu rūgšties tirpalu. Laidumai pirmiausia matuojami 0,01 mol/l tirpale, o po to nuosekliai pereinama prie labiau koncentruotų tirpalų.

Darbo rezultatų apdorojimas. Iš gautų elektrinio laidumo matavimo rezultatų apskaičiuojami kiekvienos koncentracijos tirpalo savitasis bei molinis laidumai ir brėžiamos grafinės priklausomybės $\chi = f(1/C)$ ir $\lambda = f(1/C)$. Po to apskaičiuojama tiriamos rūgšties disocijacijos konstanta.

Literatūra

1. Методы измерения в электрохимии. Под ред. Э.Егера и А.Залкинда. Т.2. Москва, Мир. 1977.
2. Практикум по физической и коллоидной химии. Москва,. – Просвещение, 1980.

3. Druskos tirpumo įvertinimas iš elektrinio laidumo matavimų

Tyrimo objektas. Praeito darbo aprašyme buvo minima (2.3), kad tirpalo molinis laidumas (λ) priklauso nuo jo koncentracijos (C) ir savitojo laidumo (χ). Jei druska mažai tirpi, o tirpale nėra pašalinių elektrai laidžių dalelių, tai λ reikšmė tampa gana artima moliniam laidumui, esant begaliniam praskiedimui (λ_∞). Nusistojus pusiausvyrai tarp druskos kristalų ir tirpalo, lygtį (2.3) galėsime perrašyti:

$$C = \frac{1000\chi}{\lambda_\infty}, \quad (3.1)$$

o atsižvelgus į (2.10):

$$C = \frac{1000\chi}{U_+ + U_-} \quad (3.2)$$

Dažnai net ir mažai tirpios druskos nepilnai disocijuoja į jonus, todėl reikia atsižvelgti į jų disocijacijos laipsnį (α). Tuomet

$$C = \frac{1000\chi}{\alpha(U_+ + U_-)} \quad (3.3)$$

Net ir idealiai grynas vanduo šiek tiek disocijuoja į jonus ir praleidžia elektros srovę. Jo savitasis laidumas kambario temperatūroje $\chi \approx 4,4 \cdot 10^{-8} S/cm$. Įprastinio destiliuoto vandens savitasis laidumas gali būti iki 100 kartų didesnis dėl ištirpusio CO_2 , NH_3 ir kitų priemaišų. Dėl šios priežasties gali atsirasti nemažos paklaidos, todėl darbo pradžioje reikia išmatuoti gryno vandens savitąjį laidumą (χ_{H_2O}), o po to, apdorojant matavimų duomenis, naudoti laidumų skirtumus:

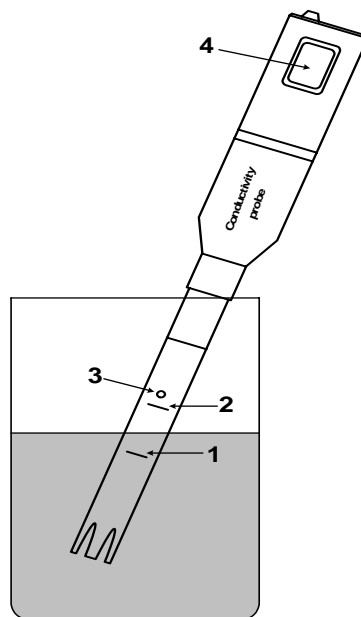
$$C = \frac{1000(\chi - \chi_{H_2O})}{\alpha(U_+ + U_-)} = \frac{1000(\chi - \chi_{H_2O})}{\alpha\lambda_\infty} \quad (3.4)$$

Darbo tikslas. Išmatuoti sotaus mažai tirpios druskos tirpalo savitąjį laidumą, apskaičiuoti jos koncentraciją ir įvertinti tirpumo sandaugą.

Darbo priemonės. Tirpalų laidumo matuoklis, magnetinė maišyklė, filtras, vandens siurblys, 25 ml talpos matavimo cilindras, stiklinėlės, du nežinomų druskų tirpalai, destiliuotas vanduo.

Darbo eiga. Nežinomi tirpalai maišant lėtai supilami į vieną 250 ml stiklinę. Iškritusi mažai tirpi druska filtre sausai nusiurbama ir vėl perkeliama į stiklinę su magnetiniu maišykliu ir užpilus 200 ml destiliuoto vandens, maišoma 10 minučių. Po to druskos ir tirpalo mišinys vėl sausai filtruojamas. Likusi druska gražinama į stiklinę ir vėl plaunama vandeniu, o 20 ml filtrato perpilama į menzurą ir matuojamas tirpalo savitasis laidumas. Šis ciklas kartojamas 4÷6 kartus, kol tirpalo laidumas nustoja mažėti.

Nustatant laidumą, matuoklį reikia kelis kartus panardinti į tiriamą tirpalą, kaip parodyta 3 pav., kad skystis būtų tarp minimalaus (1) bei maksimalaus (2) lygio atžymų ir jokių būdu nepasiektų jame esančios deaeravimo angos (3). Indikacijos langelyje (4) nusistojus pastoviai savitojo laidumo reikšmei, užrašomi prietaiso parodymai.



3 pav. Tirpalų savitojo laidumo nustatymas naudojant laidumo matuoklį.
1 – minimalus tirpalo lygis, 2 – maksimalus tirpalo lygis, 3 – deaeravimo anga, 4 – rezultatų indikacijos langelis.

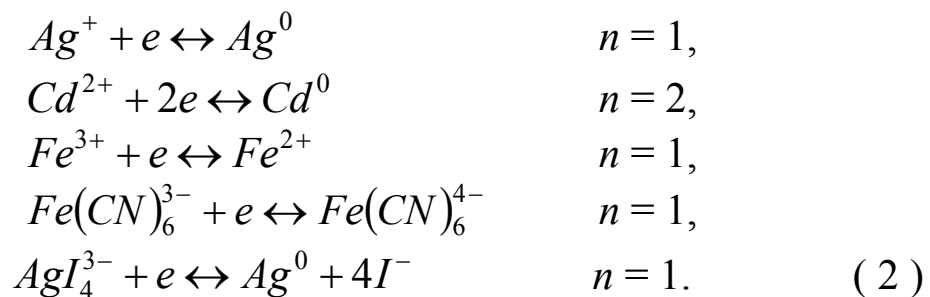
Darbo rezultatų apdorojimas. Duomenys, atspindintys χ reikšmes po kiekvieno praplovimo pateikiami lentelėje. Sužinojus iš laboranto tiriamos druskos α ir λ_{∞} , pagal (3.4) lygtį apskaičiuojama sotaus jos tirpalo koncentracija po paskutinio praplovimo. Žinant druskos stochiometriją A_xB_y , randama tirpumo sandauga $L = [A]^x \cdot [B]^y = C^{x+y}$.

4. Standartinio oksidacijos–redukcijos potencialo nustatymas

Tyrimo objektas. Yra žinama įvairių tipų elektrodų, tačiau jiems visiems yra būdinga tai, kad juose vyksta elektrinio krūvio pernešimas per fazių sąlyčio ribą. Dažniausiai nagrinėjama fazių *metalas–elektrolito tirpalas* sąlyčio riba. Vienoje jų krūvį perneša elektronai, o kitoje – jonai. Jei elektrodą sudarančiose fazėse egzistuoja tos pačios medžiagos oksiduota (*Ox*) ir redukuota (*Red*) formos, tarp jų gali vykti elektrocheminė reakcija



kur n – elektrocheminėje reakcijoje dalyvaujančių elektronų skaičius. Jis nėra betarpiškai susijęs su tirpale esančių jonų krūviu. Pvz.:



Elektrocheminės reakcijos metu pakinta sistemos laisvoji Gibso energija (ΔG) ir su ja susijęs dydis – elektrodo potencialas (E):

$$\Delta G = -nFE, \quad (3)$$

kur F – Faradėjaus skaičius (96450 C). Elektrodo potencialas priklauso nuo tik tai elektrocheminei reakcijai charakteringo standartinio potencialo (E_0) ir oksiduotos bei redukuotos formų aktyvumų ir aprašomas Nernsto lygtimi:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}. \quad (4)$$

Jei tiriamas elektrodas yra sudarytas iš metalo, esančio savo jonų tirpale (pvz. Ag strypelis vandeniniame $AgNO_3$ tirpale), tuomet oksiduota forma bus Ag^+ jonai, o redukuota – metalinis sidabras. Grynos metalinės fazės aktyvumas prilyginamas vienetu. Tai negalima taikyti amalgamoms ar lydiniams. Tuomet Nernsto lygtis sidabriniam elektrodai

$$E = E_0^{Ag/Ag^+} + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{Ag^+}{Ag^0} \right] = E_0^{Ag/Ag^+} + \frac{RT}{F} \ln [Ag^+], \quad (5)$$

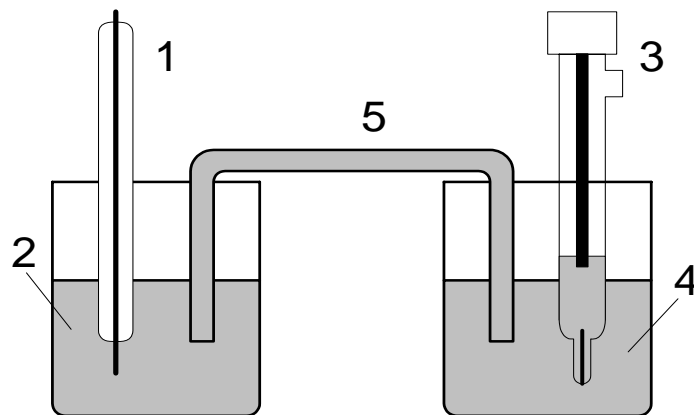
t.y. sidabrinio elektrodo potencialas priklausys nuo absoliutaus sidabro jonų aktyvumo dydžio. Situacija keičiasi, jei elektrodą sudarančios oksiduota ir redukuota formos yra tirpalo fazėje, o metalinė fazė tėra krūvio pernešėja (pvz. *Au* strypelis vandeniniame $K_3Fe(CN)_6$ ir $K_4Fe(CN)_6$ tirpale). Šiuo atveju elektrodo potencialas

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{Fe(CN)_6^{3-}}{Fe(CN)_6^{4-}} \right] \quad (6)$$

priklausys ne nuo absoliučių aktyvumų dydžių, o tik nuo jų santykio. Jei abi kompleksines druskas turintį tirpalą sukonsultuosime ar praskiesime, aktyvumų santykis nepakis. Atitinkamai nepakis ir elektrodo potencialas. Jis nepriklauso ir nuo metalinės fazės prigimties. Svarbu, kad elektrodą sudarantis metalas būtų maksimaliai inertiškas elektrolito atžvilgiu, t.y. nereaguotu su tirpalą sudarančiais komponentais, todėl paprastai naudojamas auksas arba platina.

Betarpiskai išmatuoti vieno elektrodo potencialą techniškai yra neimanoma, todėl yra naudojama dviejų elektrodų sistema, vadinama elektrocheminiu elementu. Antruoju (palyginamuoju) elektrodu pasirenkamas gerai ištirtas ir turintis tiksliai žinomą bei gerai atsikartojantį potencialą elektrodas. Šiuo požiūriu labai patogus yra *sidabro–sidabro chloridinis* (*Ag/AgCl*) elektrodas. Jis sudarytas iš sidabro chloridu padengtos sidabrinės vielos, esančios kalio chlorido tirpale. *Ag/AgCl* elektrodo potencialas priklauso nuo *KCl* koncentracijos. Paprastai naudojamas sotus *KCl* tirpalas, tuomet kambario temperatūroje šio palyginamojo elektrodo potencialas labai artimas +0,200 V. Jei elektrocheminio elemento, sudaryto iš tiriamojo elektrodo ir sotaus *Ag/AgCl* elektrodų išmatuotas potencialų skirtumas (ΔE) yra 0,000 V, tai reiškia, kad tiriamojo elektrodo potencialas $E = \Delta E + 0,200 = 0,200$ V. Atitinkamai, jei $\Delta E = -0,650$ V, tai $E = -0,450$, o jei $\Delta E = 0,125$ V, tai $E = 0,325$ V ir t.t.

Galimi du elektrocheminio elemento tipai: *a)* kai dvi skirtingos metalinės fazė yra sąlytyje su tuo pačiu tirpalu (elementas be pernašos); *b)* kai kiekviena metalinė fazė yra sąlytyje su individualiu tirpalu (elementas su pernaša). Pastaruoju atveju elektrinio kontakto užtikrinimui abu tirpalai sujungiami elektrolitiniu raktu (4 pav.). Elektrolitinis raktas (paprastai \sqcap formos stiklinis vamdelis) užpildomas kuo didesnės koncentracijos elektrolito tirpalu. Tiksliesni elektrodo potencialo matavimai gaunami naudojant elektrocheminius elementus be pernašos, tačiau ne visada lengva parinkti palyginamąjį elektrodą, kuris visiškai nesąveikautų su tiriamo tirpalo komponentais.



4 pav. Elektrocheminis elementas su pernaša. 1 – tiriamasis elektrodas, 2 – tiriamo elektrodo tirpalas, 3 – palyginamasis Ag/AgCl elektrodas, 4 – sotus KCl tirpalas, 5 – elektrolitinis raktas.

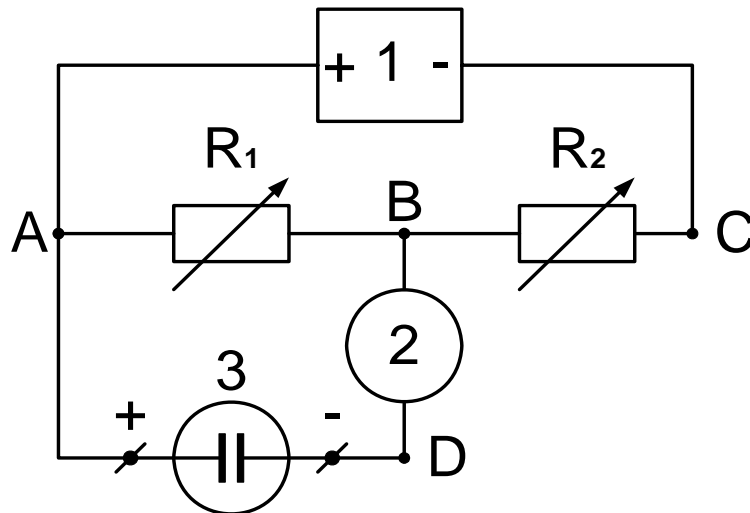
Pvz., jei tirdami elektrocheminės reakcijos $Fe^{3+} + e \Leftrightarrow Fe^{2+}$ potencialus į tiriamą tirpalą įpilsime KCl ir įmerksime palyginamąjį Ag/AgCl elektrodą, jo paviršiuje pradės vykti reakcija $Fe^{3+} + Ag + Cl^- \rightarrow Fe^{2+} + AgCl$ ir palyginamojo elektrodo potencialas taps teigiamesniu (elektrodas poliarizuosis). Be to, šios reakcijos pasekoje ims kisti Fe^{3+} ir Fe^{2+} koncentracijos. Kadangi elektrocheminiams elementams su pernaša panašios problemos atsirasti negali, šiam darbui naudojamas 4 pav. pateiktas elementas. Daugeliui elektrocheminių elementų būdingos didelės vidinės varžos, todėl jų potencialų skirtumo matavimui gali būti naudojami arba aukštaominiai (su labai didele įėjimo varža) voltmetrai, arba kompensacinės schemas.

Darbo tikslas. Kompensaciniu būdu išmatuoti elektrocheminio elemento potencialų skirtumus, esant skirtingiems oksiduotos ir redukuotos formų santykiams bei apskaičiuoti tiriamo elektrodo potencialus. Nustatyti tiriamos oksidacinės-redukcinės reakcijos standartinį potencialą.

Darbo priemonės. Du varžynai, galvanometras, pastovios įtampos šaltinis, tiriamasis ir palyginamasis elektrodai, Vestono elementas, jungiamieji laidai, stiklinėlės, elektrolitinis raktas.

Darbo eiga. *Schemas kalibravimas.* Surenkama 5 pav. pavaizduota kompensacinė potencialų skirtumo matavimo schema. Pastovios įtampos šaltinis (1) apytiksliai nustatomas $U_{AC} \approx 3V$. Per varžynus R_1 ir R_2 tekančią srovę (I) galima apskaičiuoti pasinaudojus Omo dėsnium:

$$I = \frac{U_{AC}}{R_1 + R_2} \quad (7)$$



5 pav. Kompensacinė potencialų skirtumo matavimo schema.
 1 – pastovios įtampos šaltinis, 2 – galvanometras, 3 – tyrimo objektas, R_1 ir R_2 – varžynai.

Dėl riboto pastovios įtampos šaltinio (1) tikslumo U_{AC} reikšmė nustatoma naudojant Vestono elementą, sudarytą iš Hg bei Cd amalgamos elektrodų ir pasižymintį ypatingai dideliu $\Delta E = 1,018$ V stabilumu. Vestono elementas prijungiamas prie tyrimo objektui (5 pav., 3) numatytų gnybtų. Kompensacinė schema kalibruojama taip, kad per varžynus R_1 ir R_2 tekėtų 1 mA srovė. Tuomet kiekvienas varžyno R_1 omas atitiks 1 mV įtampos kritimą varžyno galuose (U_{AB}). Tuo tikslu varžyne R_1 surenkama 1018 Ω reikšmė, kad tekant 1 mA srovei U_{AB} atitiktų Vestono elemento potencialų skirtumą (U_{AD}). Srovės stiprumą grandinėje galima keisti, parenkant R_2 reikšmę. Kol $I > 1$ mA (atitinkamai $U_{AB} > U_{AD}$), galvanometras fiksuos tarp taškų B ir D tekančią srovę. Didinant R_2 – srovė mažės. Anksčiau ar vėliau pasiekiamą tokią R_2 reikšmę, kai galvanometras srovės nefiksuoja. Tai reiškia, kad $U_{AB} = U_{AD}$, o $I = 1$ mA. Tuo kompensacinės schemos kalibravimas baigiamas. $R_1 + R_2$ suma omis tiksliai atitinka pastovios įtampos šaltinio (1) sukuriamą įtampą U_{AC} milivoltais. Vėlesnių matavimų metu negalima keisti nei U_{AC} nei R_1 ir R_2 sumos, nes priešingu atveju srovė grandinėje vėl nukryps nuo 1,000 mA reikšmės. Padidinus (sumažinus) R_1 tam tikru omų skaičiumi, būtinai reikia tiek pat sumažinti (padidinti) R_2 reikšmę.

Potencialų matavimai. Pasigaminami 0,1 mol/l (jei dėstytojas nenurodo kitos koncentracijos) tiriamos elektrocheminės sistemos oksiduotos ir redukuotos formų tirpalai (po 100 ml), o iš jų gaminami mišiniai (po 20 ml) su skirtingu Ox/Red santykiu: 1:9; 2:8; 3:7; ...8:2; 9:1. Surenkamas 4 pav. pavaiduotas elektrocheminis elementas ir prijungiamas prie kompensacinės schemos tyrimo objekto (5 pav., 3) gnybtų, prieš tai atjungus Vestono elementą. Negalima supainioti jungimo poliaringumo, nes priešingu atveju sukompensuoti

nepavyks: jei numatomi tiriamo elektrodo potencialai teigiamesni nei +0,200 V, palyginamasis $Ag/AgCl$ elektrodas jungiamas prie “-“ gnybto, o jei neigiamesni – prie “+”. Indelis tiriamo elektrodo tirpalui prieš kiekvieną matavimą išplaunamas destiliuotu vandeniu. Užpildžius indelį tirpalu su žinomu Ox/Red santykiu, schema kompensuojama keičiant R_1 ir R_2 reikšmes ($R_1 + R_2 = \text{const !}$), kol galvanometras nerodo tekančios srovės. Sukompensavus schemą, pasižymima R_1 reikšmė. Tai atliekama su visais pagamintais tirpalais.

Darbo rezultatų apdorojimas. Iš nustatytų R_1 reikšmių nustatomi elektrocheminio elemento potencialų skirtumai $\Delta E = R_1/1000$, o iš jų randamos tiriamo elektrodo potencialo reikšmės $E = \Delta E + 0,200$. Po to pagal (4) lygtį iš kiekvieno matavimo apskaičiuojama E_0 reikšmė ir randama vidutinė E_0 reikšmė ($E_0^{vid.}$). Matavimo paklaidos įvertinamos pagal lygtį $\frac{E_0 - E_0^{vid.}}{E_0^{vid.}} \cdot 100\%$. Gauti rezultatai pateikiami lentelėje:

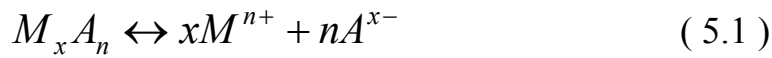
<i>Ox/Red</i>	R_1, Ω	$\Delta E, V$	E, V	E_0, V	$E_0^{vid.}$	<i>Paklaida, %</i>
1 : 9						
2 : 8						

Literatūra

1. Techniques of electrochemistry. Edited by E.Yeager and A.J.Salkind. Vol.2. N.Y., London, Sydney, Toronto. 1973.
2. Методы измерения в электрохимии. Под ред. Э.Егера и А.Залкинда. Т.2. Москва, Мир. 1977.
3. Практические работы по физической химии. Под ред. К.П.Мищенко.

5. Potenciometrinis antros eilės elektrodo tyrimas

Tyrimo objektas. Praeitame darbe buvo nagrinėjami pirmos eilės elektrodai: oksiduota forma buvo tirpalo fazėje, o redukuota – arba elektrodo metalinė fazė, arba ištirpinta kartu su oksiduota forma. Antros eilės elektrodas – elektrocheminė sistema, kurioje elektrodo metalinė fazė padengta jos mažai tirpios druskos (arba oksido) sluoksniu, o tirpale yra šios druskos anijonų (oksidams – OH^- jonų). Tokiame elektrode oksiduota forma yra druska (oksidas), o redukuota – metalas ir anijonas. Net ir mažai tirpi druska M_xA_n šiek tiek tirpsta ir disocijuoja į metalo jonus ir anijonus:



Kiekybiškai tokios druskos tirpumą apibūdina jos tirpumo sandauga (L):

$$L_{MA_x} = [M^{n+}]^x \cdot [A^{x-}]^n \quad (5.2)$$

Jei metaline faze yra sidabras ($n=1$), tai nesunku išsireikšti laisvų sidabro jonų aktyvumą:

$$[Ag^+] = \left(\frac{L_{Ag_xA}}{[A^{x-}]} \right)^{1/x} \quad (5.3)$$

Įstatę šią išraišką į Nernsto lygtį (4.5), gausime

$$E = E_0^{Ag/Ag^+} + \frac{RT}{nF} \ln[Ag^+] = E_0^{Ag/Ag^+} + \frac{RT}{xF} \ln L_{Ag_xA} - \frac{RT}{xF} \ln[A^{x-}] \quad (5.4)$$

Tirpumo sandauga konkrečiai druskai yra pastovus dydis, todėl galima įvesti antros eilės elektrodo standartinio potencialo (E_0^{M/MA_x}) sąvoką:

$$E_0 + \frac{RT}{xF} \ln L_{MA_x} = const = E_0^{Ag/Ag_xA} \quad (5.5)$$

ir dar kartą perrašyti Nernsto lygtį:

$$E = E_0^{Ag/Ag_xA} - \frac{RT}{xF} \ln[A^{x-}] \quad (5.6)$$

Akivaizdu, kad antros eilės elektrodo potencialas priklauso tik nuo anijono aktyvumo. Kol anijono koncentracija (C_A) yra nedidelė, galioja $[A^{x-}] \approx C_A$, vėliau gali atsirasti pastebimi nukrypimai. Antros eilės elektrodų potencialai dažnai būna ypatingai stabilūs, todėl naudojami palyginamaisiais elektrodais:

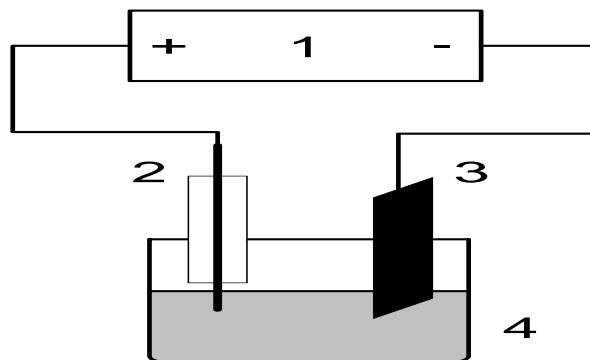
Sidabro chloridinis	$AgCl + e \leftrightarrow Ag + Cl^-$	$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln[Cl^-]$
Kalomelio	$Hg_2Cl_2 + 2e \leftrightarrow 2Hg + 2Cl^-$	$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln[Cl^-]$
Gyvsidabrio oksido	$Hg_2O + H_2O + 2e \leftrightarrow 2Hg + 2OH^-$	$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln[OH^-]$

(5.7)

Darbo tikslas. Pagaminti antros eilės elektrodą; nustatyti jo potencialo priklausomybę nuo anijono koncentracijos; apskaičiuoti elektrodą sudarančios mažai tirpios druskos tirpumo sandaugą ir elektrodo standartinį potencialą.

Darbo priemonės. Pastovios srovės šaltinis, aukštaomis voltmetras, laikrodys, titravimo biuretė, sočiu KCl tirpalu užpildytas palyginamasis $Ag/AgCl$ elektrodas, magnetinė maišyklė, Cu plokštelė ir Ag viela, stiklinė, elektrolitinis raktas, 1 mol/l koncentracijos anijono tirpalas, 1 mol/l KNO_3 tirpalas.

Darbo eiga. *Antros eilės elektrodo gaminimas.* Surenkama 6 pav.

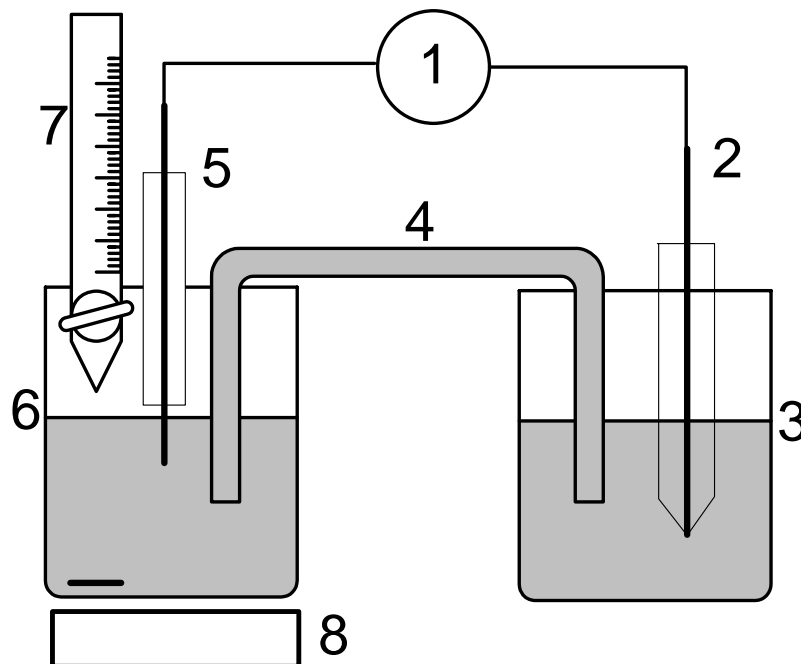


6 pav. Elektrocheminė grandinė antros eilės elektrodo gamybai.

1 – pastovios srovės šaltinis, 2 – sidabrinė viela, 3 – varinė plokštelė, 4 – elektrolizės indelis.

pavaizduota grandinė, sudaryta iš pastovios srovės šaltinio (1), sidabrinės vielos(2), varinės plokštelės (3) ir elektrolizės indelio (4), kuris užpildomas 1 mol/l koncentracijos anijono tirpalu. Prieš darbą *Ag* viela ir *Cu* plokštelė nuvalomos mechaniškai ir nuriebalinamos. Srovės šaltinyje nustatoma 5 mA srovė ir 2 minutes vykdoma elektrolizė. Pabaigus elektrolizę, dabrinė viela, pasidengusi mažai tirpios *Ag* druskos sluoksniu, nuplaunama tekančio vandens srovėje, o po to – destiliuotu vandeniu (liesti pirštais ar kitaip mechaniškai pažeisti pasidengusį paviršių – negalima !!!).

Potenciometrinis elektrodo tyrimas. Paruoštas sidabro antros eilės elektrodas įjungiamas į 7 pav. pavaizduotą grandinę. Į tiriamo elektrodo indelį įpilama 20 ml 1 mol/l koncentracijos KNO_3 tirpalo, o į titravimo biuretę – 20 ml 1 mol/l koncentracijos anijono tirpalas. Pastoviai maišomas tiriamojo elektrodo tirpalas titruojamas matuojant elektrocheminio elemento potencialų skirtumą (ΔE). Titravimo pradžioje (1 ml) ΔE reikšmės fiksuojamos kas 0,1 ml, vėliau (iki 5 ml) – kas 0,4 ml, o pabaigoje (iki 20 ml) – kas 1,0 ml.



7 pav. Elektrocheminis elementas potenciometriniam antros eilės elektrodo tyrimui. 1 – aukštaomis voltmetras, 2 – palyginamasis *Ag/AgCl* elektrodas, 3 – sočiu *KCl* tirpalu užpildytas palyginamojo elektrodo indelis, 4 – sočiu KNO_3 tirpalu užpildytas elektrolitinis raktas, 5 – tiriamas antros eilės elektrodas, 6 – indelis tiriamojo elektrodo tirpalui, 7 – titravimo biuretė, 8 – magnetinė maišyklė.

Darbo rezultatu apdorojimas. Kaip ir praeitame darbe iš elektrocheminio elemento ΔE randami tiriamojo elektrodo potencialai. Anijono koncentracijos tiriamojo elektrodo tirpale randamos iš titravimo metu sulašinto tirpalo kiekio:

$$C_A = \frac{C_1 V_1}{V_0 + V_1}, \quad (5.8)$$

kur C_1 – biuretėje buvusio tirpalo koncentracija, V_1 – sulašinto tirpalo tūris, V_0 – pradinis KNO_3 tirpalo tūris. Brėžiama grafinė priklausomybė $E - \ln C_A$. Iš priklausomybės tiesinės atkarpos (mažų koncentracijų srityje) randama mažai tirpios druskos stochiometrija:

$$\frac{\partial E}{\partial \ln[A^{x-}]} = \frac{RT}{xF} \quad (5.9)$$

arba

$$x = 0,025 \left(\frac{\partial E}{\partial \ln[A^{x-}]} \right)^{-1}. \quad (5.10)$$

Žinant, kad $E_0^{Ag/Ag^+} = +0,799$ V ir suradus x reikšmę, iš bet kurio priklausomybės tiesinės atkarpos taško pagal (5.4) priklausomybę nustatoma tirpumo sandauga, o pagal (5.5) – standartinis antros eilės elektrodo potencialas.

6. Elektrocheminio elemento termodinamika

Tyrimo objektas. Elektrocheminio elemento potencialų skirtumas yra susijęs (4.3) su elemente vykstančios cheminės reakcijos laisvąja Gibso energija:

$$\Delta E = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (6.1)$$

Jei Gibso-Helmholco lygtyje

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H + T \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \quad (6.2)$$

laisvasias energijas pakeisime elektrocheminio elemento potencialų skirtumais, galėsime užrašyti

$$\Delta E = -\frac{\Delta H}{nF} + T \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T} \right)_p. \quad (6.3)$$

Taigi, elemente vykstančios cheminės reakcijos entalpiją galima įvertinti iš potencialų skirtumo temperatūrinės priklausomybės:

$$\Delta H = -nF \left[\Delta E - T \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T} \right)_p \right]. \quad (6.4)$$

Pasinaudojus (6.2) ir (6.3) lygtimis, nesunku rasti dar vienos termodinaminės savybės – entropijos išraišką:

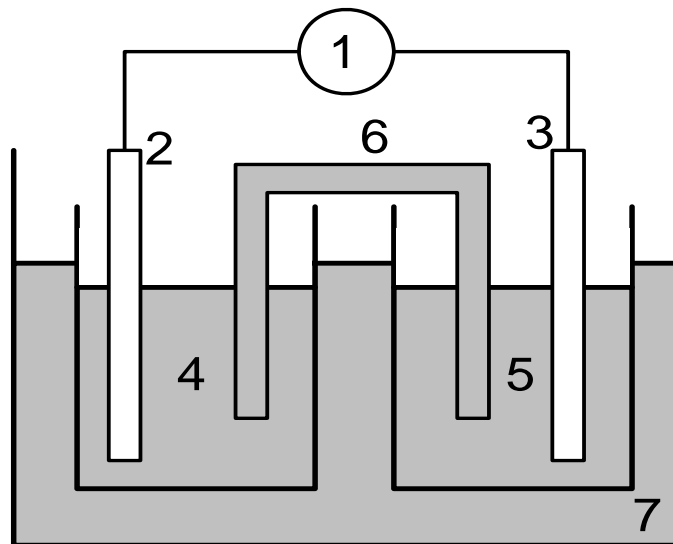
$$\Delta S = nF \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T} \right)_p \quad (6.5)$$

Iš pateiktų lygčių matosi, kad išmatavus elektrocheminio elemento potencialų skirtumą, esant kelioms skirtingoms temperatūrom ir nustačius jo temperatūrinę $\partial \Delta E / \partial T$, galima apskaičiuoti elemente vykstančios reakcijos laisvąją Gibso energiją, entalpiją bei entropiją. Naudojant atvirą (nehermetišką) elektrocheminį elementą, slėgis jame bus lygus atmosferiniam, t.y. reikalavimas $p = \text{const}$ bus tenkinamas savaime.

Darbo tikslas. Išmatuoti elektrocheminio elemento potencialų skirtumą, esant 5 skirtingoms temperatūrom 20–45°C ribose. Įvertinti ΔE temperatūrinę priklausomybę. Apskaičiuoti elektrocheminiame elemente vykstančios reakcijos ΔG , ΔH ir ΔS , esant 30°C temperatūrai.

Darbo priemonės. Elektrocheminio elemento sudedamosios dalys, tikslus skaitmeninis voltmetras, jungiamieji laidai.

Darbo eiga. Surenkamas 8 pav. pavaizduotas elektrocheminis elementas.



8 pav. Elektrocheminio elemento termodinaminių savybių tyrimo schema.

1 – voltmetras, 2,3 – elektrodų metalinės fazės, 4,5 – stiklinės su atitinkamų elektrolitų tirpalais, 6 – KNO_3 tirpalu užpildytas elektrolitinis raktas, 7 – termostatas.

Elektrodų metalus ir abiejų tirpalų sudėtis nurodo dėstytojas. Elementas įstatomas į termostatą ir prijungiamas skaitmeninis voltmetras. Kai kurių elektrocheminių elementų temperatūrinės priklausomybės yra nedidelės, todėl matavimus reikia atlikti ne mažesniu nei 0,1 mV tikslumu. Termostatas nustatomas 20°C temperatūrai, kuriai nusistojus palaukiama dar 5 minutes ir užrašomas elektrocheminio elemento potencialų skirtumas. Po to nustatoma

aukštesnė temperatūra ir tokiu pat būdu matuojamas elemento potencialų skirtumas. Analogiški matavimai atliekami ir esant kitoms temperatūroms.

Darbo rezultatų apdorojimas. Iš gautų eksperimentinių duomenų brėžiama grafinė ΔE priklausomybė nuo temperatūros ir nustatoma $\left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T}\right)_p \approx \frac{\Delta(\Delta E)}{\Delta T}$. Pasinaudojus (6.1), (6.4) ir (6.5) lygtimis apskaičiuojamos laisvosios Gibso energijos, entalpijos ir entropijos reikšmės 30°C temperatūroje.

7. Druskų tirpumo sandaugų nustatymas potenciometrinio titravimo metodu

Tyrimo objektas. Mažai tirpi druska M_xA_y paprastai gali būti gaunama sumaišius dviejų tirpių druskų tirpalus. Pvz., $AgBr$ susidarys maišant $AgNO_3$ ir KBr tirpalus. Jei į kalio bromido tirpalą įmerksime sidabrinę plokštelę ar vielą ir jį titruosime sidabro nitrato tirpalu, susidarys $AgBr$ nuosėdos. Sidabrinio elektrodo potencialas priklausys nuo Ag^+ koncentracijos pagal Nernsto lygtį:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln[Ag^+]. \quad (7.1)$$

Kadangi $AgBr$ nėra absoliučiai netirpus, tai tirpdamas jis visuomet užtikrins tam tikrą Ag^+ koncentraciją, kuri priklausys nuo tirpumo sandaugos

$$L_{AgBr} = [Ag^+] \cdot [Br^-] \quad (7.2)$$

bei laisvų Br^- jonų koncentracijos:

$$[Ag^+] = \frac{L_{AgBr}}{[Br^-]} \quad (7.3)$$

Atitinkamai ir sidabrinio elektrodo potencialas priklausys nuo šių dviejų dydžių:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln L_{AgBr} - \frac{RT}{F} \ln[Br^-]. \quad (7.4)$$

arba bendru atveju (mažai tirpiam junginiui AgX):

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln L_{AgX} - \frac{RT}{F} \ln[X^-]. \quad (7.5)$$

Eksperimento pradžioje, kol turime Ag elektrodą, įmerktą į KBr tirpalą, jo potencialas nėra griežtai apibrėžtas ir skaičiavimams nėra tinkamas. Vėliau, pradėjus titruoti, jis ima klausyti (7.4) priklausomybės. Titravimo metu susidaro vis didesnis $AgBr$ kiekis, todėl mažėja laisvų Br^- jonų koncentracija, o sidabrinio elektrodo potencialas palaipsniui (pagal (7.4) lygtį) teigiamėja. Tai

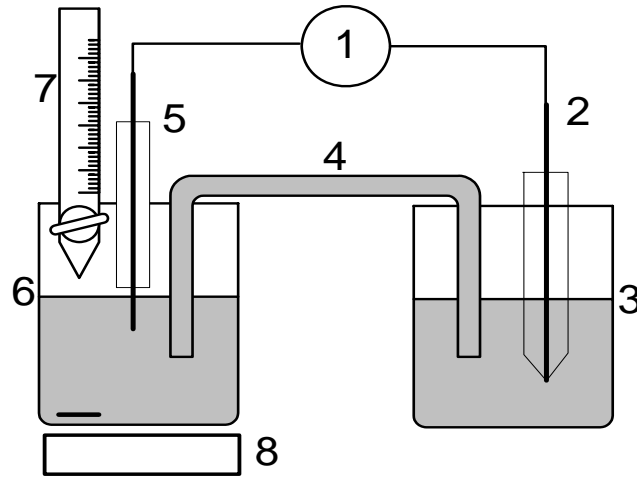
tesiasi kol sureaguoja visas elektrocheminiame elemente buvęs Br^- kiekis. Kai $[Br^-] \rightarrow 0$, atitinkamai $-\frac{RT}{F} \ln[Br^-] \rightarrow \infty$, t.y. stebimas staigus potencialo šuolis į teigiamą pusę. Realiai šis šuolis nėra begalinis, nes atsiradus Ag^+ jonų pertekliui, elektrodo potencialas nustoja priklausyti nuo $AgBr$ tirpumo sandaugos ir toliau kinta pagal (7.1) lygtį. Bet kuriuo atveju stebimas potencialo šuolis yra pakankamai didelis, todėl tiksliai nustatyti ekvivalentinį tašką nėra sunku.

Jei pradiniam tirpale yra dviejų anijonų, sudarančių su Ag^+ jonais mažai tirpius junginius mišinys, potenciometrinio titravimo kreivėje bus stebimi du potencialo šuoliai. Pradžioje titruosis mažai tirpų junginių sudarantis anijonas, o kai jo koncentracija labai sumažės ir kreivėje išryškės potencialo šuolis – pradės titruotis antrasis anijonas. Pakankamai ryškūs ir tinkami duomenų apdorojimui potencialo šuoliai stebimi tik tuo atveju, kai abiejų mažai tirpių junginių tirpumo sandaugos skiriasi ne mažiau nei 1000 kartų. Toks pat reikalavimas galioja ir 3 anijonų mišiniui. Šiuo atveju potenciometrinio titravimo kreivėje stebimi 3 potencialo šuoliai (10 pav.). Jei pradiniam tirpale yra KJ , KBr ir KCl mišinys ($L_{AgJ} \ll L_{AgBr} \ll L_{AgCl}$), tai nuo kreivės pradžios iki taško A titruosis KJ , nuo taško A iki B – KBr , o nuo taško B iki C – KCl . Kiekvieno šių atkarpų (nepriklausomai nuo likusių) aprašoma (7.5) lygtimi, jei $[X^-]$ naudosime atitinkamo anijono koncentraciją, o L_{AgX} – atitinkamos sidabro druskos tirpumo sandaugą.

Darbo tikslas. Nustatyti nežinomo anijonų mišinio potenciometrinio titravimo sidabro nitrato kreivę ir rasti jo sudėtį. Apskaičiuoti susidariusių mažai tirpių sidabro junginių tirpumo sandaugas.

Darbo priemonės. Aukštaomis voltmetras, titravimo biuretė, sočiu KCl tirpalu užpildytas palyginamasis $Ag/AgCl$ elektrodas, magnetinė maišyklė, indikatorinis Ag elektrodas, stiklinėlė, elektrolitinis raktas, žinomos koncentracijos $AgNO_3$ tirpalas, sotus KNO_3 tirpalas.

Darbo eiga. Mechaniškai nuvalytas, nuriebalintas ir praplautas destiliuotu vandeniu indikatorinis Ag elektrodas įjungiamas į 9 pav. pavaizduotą grandinę. Į indikatorinio elektrodo indelį įpilamas žinomas kiekis (V_0) tiriamo anijonų mišinio, o į titravimo biuretę – 20 ml žinomos koncentracijos (C_0) sidabro nitrato tirpalo. Anijonų mišinio tirpalas, pastoviai maišant tirtuojamas sidabro nitrato. Elektrocheminio elemento potencialų skirtumas (ΔE) fiksuojamas kas 0,2 ml. Artėjant prie ekvivalentinio taško dėl nepilnai išsilyginusių koncentracijų indelyje, gali susidaryti santykinai tirpesnės sidabro druskos nuosėdų dar nepilnai sureagavus mažiau tirpų junginių sudarantiems anijonams. Dėl šios priežasties gali būti iškraipyti matavimų duomenys, todėl



9 pav. Potenciometrinio titravimo schema.

1 – aukštaomis voltmetras, 2 – palyginamasis Ag/AgCl elektrodas, 3 – sočiu KCl tirpalu užpildytas palyginamojo elektrodo indelis, 4 – sočiu KNO_3 tirpalu užpildytas elektrolitinis raktas, 5 – indikatorinis Ag elektrodas, 6 – indikatorinio elektrodo indelis, 7 – titravimo biuretė, 8 – magnetinė maišyklė.

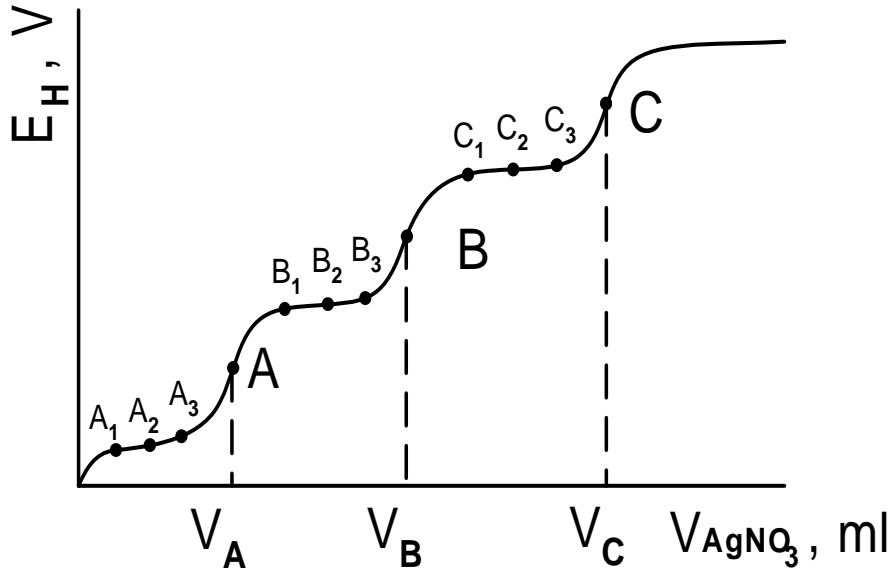
sulašinus į indelį kiekvieną 0,2 ml $AgNO_3$ porciją, reikia tirpalą maišyti 1 minutę ir tik po to užrašyti voltmetro parodymus.

Darbo rezultatų apdorojimas. Atsižvelgiant į tai, kad palyginamojo Ag/AgCl elektrodo potencialas sočiame KCl tirpale artimas +0,200 V, iš eksperimentiškai išmatuotų ΔE reikšmių randami indikatorinio Ag elektrodo potencialai $E = \Delta E + 0,2$ V ir brėžiama potenciometrinio titravimo kreivė. Priklausomai nuo kreivėje stebimų potencialo šuolių skaičiaus, nustatoma iš kelių komponentų buvo sudarytas anijonų mišinys ir randama jo sudėtis (mol/l). Jei mišinys sudarytas iš 3 anijonų (10 pav.), tai pradinės kiekvieno iš jų koncentracijos:

$$[X(1)] = \frac{C_0 V_A}{V_0}, \quad [X(2)] = \frac{C_0 (V_B - V_A)}{V_0}, \quad [X(3)] = \frac{C_0 (V_C - V_B)}{V_0}, \quad (7.6)$$

Mažiausiai tirpaus junginio $L_{AgX(1)}$ apskaičiuojama taškuose A_1 , A_2 ir A_3 . Šiam tikslui reikia nustatyti laisvų anijonų koncentracijas atitinkamuose potenciometrinio titravimo kreivės taškuose. Kreivės pradžioje ši koncentracija,

pagal (7.6) lygtį yra $\frac{C_0 V_A}{V_0}$. Kiekviename tolimesniame taške ši koncentracija mažėja dėl dviejų priežasčių: a) tam tikras anijono kiekis susinaudoja mažai tirpus junginio susidarymui, b) titravimo metu tūris didėja ir tirpalas skiedžiasi.



10 pav. Pilna potenciometrinio titravimo kreivė.

Sulašinus tam tikrą kiekį (V_i) sidabro nitrato tirpalo, anijono koncentracija (C_i) šiame taške bus:

$$C_i = \frac{C_0(V_A - V_i)}{V_0 + V_i} \quad (7.7)$$

Patogiausia taškus A_1, A_2 ir A_3 pasirinkti taip, kaip parodyta 11 pav., t.y.

$V_{A_1} = \frac{1}{4}V_A, V_{A_2} = \frac{1}{2}V_A, V_{A_3} = \frac{3}{4}V_A$. Tuomet taške A_1 anijono koncentracija

$$C_1 = \frac{C_0 \left(V_A - \frac{1}{4}V_A \right)}{V_0 + \frac{1}{4}V_A} = \frac{3C_0 V_A}{4V_0 + V_A} \quad (7.8)$$

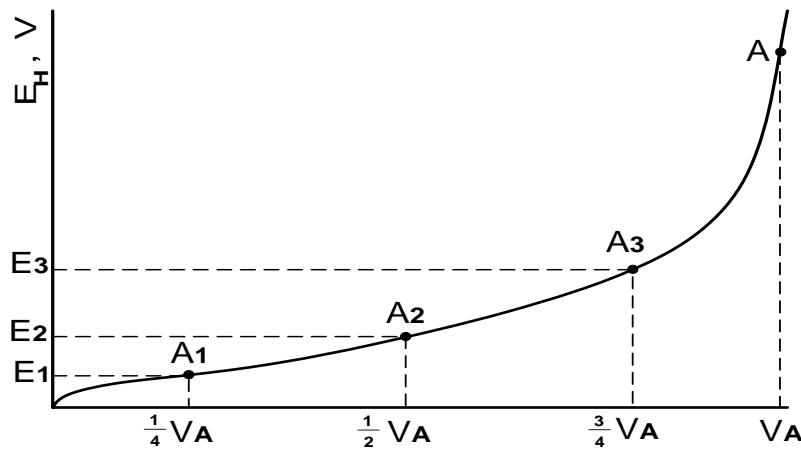
Taip pat randamos koncentracijos ir taškuose A_2 bei A_3 . Tuomet, pasinaudojus (7.5) lygtimi ir eksperimentine potenciometrinio titravimo kreive (11 pav.), randama tirpumo sandauga:

$$\ln L_{AgX(1)} = \ln C_1 + \frac{F}{RT}(E_1 - E_0) \quad (7.9)$$

arba

$$L_{AgX(1)} = C_1 \exp\left[\frac{F}{RT}(E_1 - E_0)\right] \quad (7.10)$$

Analogiškai $L_{AgX(1)}$ randamos taškuose A_2 (naudojant C_2 ir E_2) bei A_3 (naudojant C_3 ir E_3) ir apskaičiuojama vidutinė tirpumo sandaugos reikšmė. Sidabro jonų turinčiame tirpale $E_0 = +0,799$ V.



11 pav. Eksperimentinė potenciometrinio titravimo kreivė.

Jei anijonų mišinyje buvo du komponentai, tuomet taškuose B_1 , B_2 ir B_3 (pasirinktuose pagal tą patį principą kaip ir A_1 , A_2 , A_3) apskaičiuojamos antro anijono koncentracijos pagal (7.7) lygtį, tik vietoje V_A naudojant V_B reikšmę, o antro junginio tirpumo sandauga $L_{AgX(2)}$ apskaičiuojama pagal tą pačią (7.10) lygtį, įstatant taškus B_1 , B_2 ir B_3 atitinkančias koncentracijas ir elektrodo potencialus. Tuo pačiu keliu randama (jei buvo mišinyje) ir trečio mažai tirpus sidabro junginio vidutinė tirpumo sandaugos reikšmė. Apart potenciometrinio titravimo kreivės, duomenys pateikiami lentelėje:

Taškas	Anijono konc., mol/l	Potencialas, V	L	$L_{vid.}$
A_1				
A_2				
A_3				
B_1				

1A. ELEKTROCHEMINIO IMPEDANSO METODAS

Tyrimo objektas. Metodo esmė – elektrocheminės sistemos atsako į kintamos srovės ar įtampos poveikį tyrimas. Jei sistema išvedama iš pusiausvyros kintama srove, atsaku tra įtampa (matuojama pilnutinė sistemos varža – impedansas) ir, atvirkščiai, – jei tarp elektrodų sukuriama potencialų skirtumas, atsaku tampa grandinėje tekanti srovė (matuojamas sistemos laidumas – admitansas). Naudojant mažų amplitudžių srovės bei įtampas, priklausomybė tarp jų yra tiesinė, t.y. jų santykis nepriklauso nuo amplitudės.

Paprastai elektrocheminė sistema sužadinama leidžiant per ją srovę, kintančią laike pagal sinuso dėsnį.

$$I = I_0 \cdot \sin(\omega t), \quad \omega = 2\pi f, \quad (1)$$

čia I_0 – kintamos srovės amplitudė (modulis), f – dažnis, t – laikas.

Natūralu, jog atsakas (darbinio elektrodo potencialo pokytis $\Delta\varphi$) kinta laike tuo pačiu dažniu:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_0 \cdot \sin(\omega t + \alpha), \quad (2)$$

čia $\Delta\varphi_0$ – potencialo kitimo amplitudė (modulis), α – fazės postūmis tarp potencialo ir srovės kitimų. Kaip matyti iš (1) ir (2) priklausomybių (žinant I_0 reikšmę), elektrodo impedansas

$$Z = \frac{\Delta\varphi(t)}{I(t)} \quad (3)$$

gali būti aprašomas impedanso moduliui

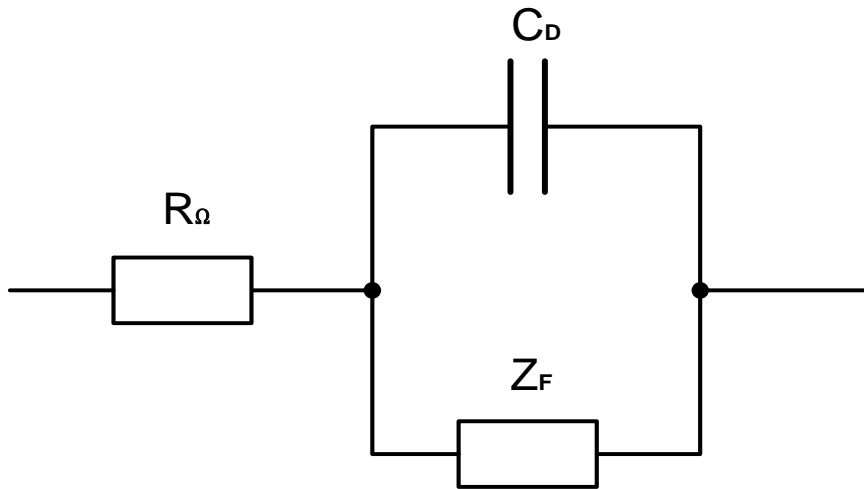
$$|Z| = \frac{\Delta\varphi_0}{I_0} \quad (4)$$

bei fazės postūmis (α). Kadangi nuosekliai sujungtos talpa (C_s) ir varža (R_s), esant fiksuotam dažniui, taip pat vienareikšmiškai išreiškiamas impedanso moduliui bei faze, tai bet kurios elektrocheminės sistemos impedansas (esant bet kuriam fiksuotam dažniui) gali būti aprašytas parametrais (R_s) ir (C_s) arba impedanso realia (R_s) bei menama ($1/\omega C_s$) dalimis. Šie parametrai taip susiję su impedanso moduliui ir faze:

$$|Z| = \sqrt{R_s^2 + (1/\omega C_s)^2} \quad , \quad \operatorname{tg} \alpha = (\omega C_s R_s)^{-1} \quad (5)$$

Taigi elektrocheminės sistemos impedanso tyrimo tikslas – nustatyti impedanso realios ir menamos dalies priklausomybes nuo dažnio.

Realios elektrocheminės sistemos ekvivalentinė schema susideda iš elektrolito varžos (R_Ω), dvigubo elektros sluoksnio talpos (C_D) ir elektrodinių reakcijų impedanso (Z_F). Pastarasis dydis vadinamas faradėjiniu impedansu, nes yra sąlygojamas medžiagos pernešimo per fazių sąlyčio ribą. Idealiai poliarizuojamo elektrodo impedansas ($Z_F = \infty$) sąlygojamas tik elektrolito varžos bei dvigubo elektros sluoksnio talpos ir vadinamas nefaradėjiniu impedansu. Elektrocheminės sistemos faradėjinis impedansas priklauso nuo elektrodinę reakciją limituojančių stadijų: krūvio pernešimo pro fazių sąlyčio ribą, medžiagos (ar medžiagų) adsorbcijos greičio bei adsorbuotos medžiagos kiekio priklausomybės nuo elektrodo potencialo, difuzinių procesų (Varburgo impedansas), prieš krūvio pernešimą vykstančių heterogeninių ar homogeninių cheminių reakcijų (Gerišerio impedansas), pasyvumo reiškinių.



1 pav. *Elektrocheminės sistemos ekvivalentinė schema.*

Jei elektrodinės reakcijos greitį limituoja tik lėtas krūvio pernešimas per fazių sąlyčio ribą, turime gryną perėjimo viršvoltažį:

$$Z_F = \frac{RT}{nFi_0} = R_F \quad , \quad (6)$$

čia i_0 – elektrodinės reakcijos mainų srovė. Kadangi šiuo atveju faradėjinis impedansas nėra kompleksinis dydis, jis vadinamas krūvio pernešimo varža ir žymimas R_F . Minėto tipo elektrocheminės sistemos ekvivalentinė schema sutampa su 1 pav. pavaizduota, tik vietoje neapibrėžto dydžio (Z_F) atsiranda elektrodinės reakcijos mainų srovei atvirkščiai proporcingas dydis R_F . Užrašant pilną elektrocheminės sistemos impedansą, reikia atsiminti, kad du nuosekliai arba lygiagrečiai sujungti impedansai sumuojami taip:

$$Z = Z_1 + Z_2 \quad \frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2}, \quad (7)$$

o nuosekliai sujungtų talpos ir varžos impedansas

$$Z = R_s - \frac{j}{\omega C_s}, \quad j = \sqrt{-1}. \quad (8)$$

Jungtinis elektrocheminės sistemos impedansas

$$Z = R_\Omega + \frac{1}{\frac{1}{-j/\omega C_D} + \frac{1}{R_F}} \quad (9)$$

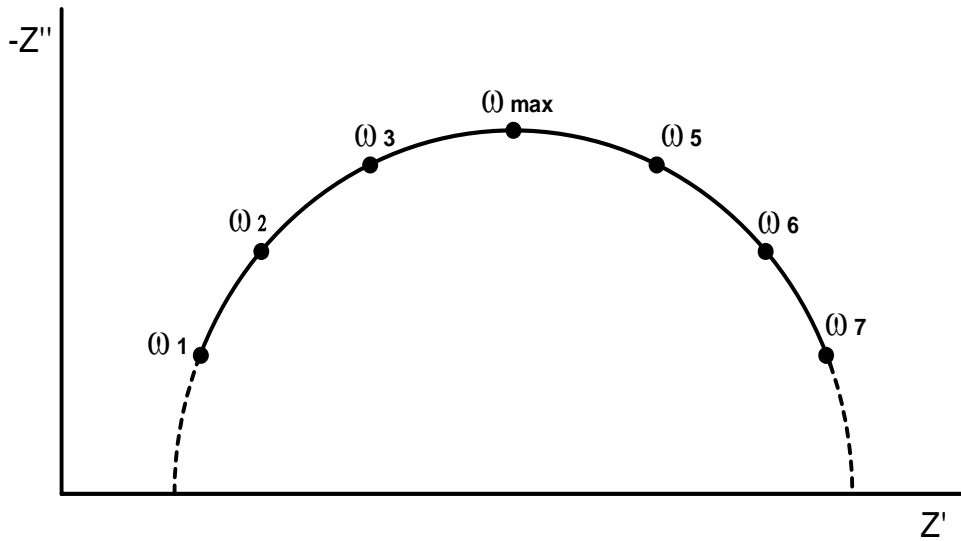
Atlikę kai kuriuos pertvarkymus, iš (9) gauname

$$Z = R_\Omega + \frac{R_F}{1 + \omega^2 C_D^2 R_F^2} - j \frac{\omega C_D R_F^2}{1 + \omega^2 C_D^2 R_F^2}. \quad (10)$$

Pasinaudoję (8) lygtimi, galime išskirti realią ir menamą impedanso dalis pagal (10):

$$R_s = R_\Omega + \frac{R_F}{1 + \omega^2 C_D^2 R_F^2}, \quad \frac{1}{\omega C_s} = \frac{\omega C_D R_F^2}{1 + \omega^2 C_D^2 R_F^2} \quad (11)$$

Iš (11) pateiktų (R_s) ir ($1/\omega C_s$) priklausomybių nesunkiai galime rasti labai paprastą impedanso analizės būdą: jei grafiškai atidėsime menamos impedanso dalies priklausomybę nuo realios dalies, esant įvairiems srovės dažniams, gausime pusapskritimą (2 pav.), kurį ekstrapoliuojant į begalinių dažnių sritį, atkertama R_Ω reikšmė, o ekstrapoliacija žemų dažnių link duoda $R_\Omega + R_F$.

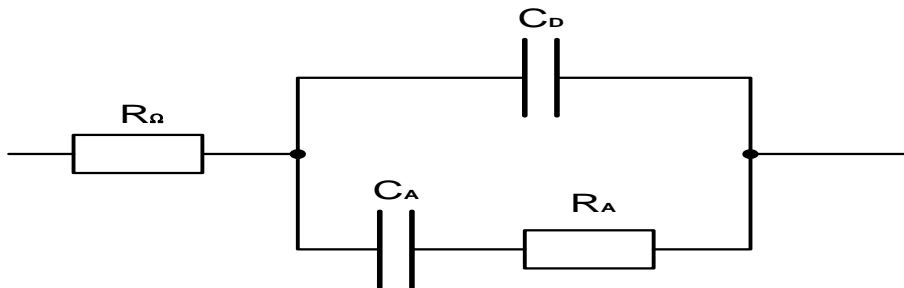


2 pav. Elektrocheminės sistemos, kurioje elektrodinė reakcija limituojama lėtu krūvio pernešimu per fazių sąlyčio ribą, analizės kompleksinėje plokštumoje pavyzdys.

Dvigubo elektros sluoksnio talpą galime rasti, nustatę R_F ir dažnį (ω_{\max}), kuris atitinka maksimalią menamos dalies reikšmę:

$$C_D = \frac{1}{\omega_{\max} \cdot R_F} \quad (12)$$

Kiek sudėtingesnės impedanso priklausomybės adsorbcijos atveju, nes (Z_F) tampa kompleksiniu dydžiu. Jis gali būti išreikštas kaip nuosekliai sujunta adsorbcijos talpa (C_A) ir adsorbcijos varža (R_A), kurios atitinkamai charakterizuoja adsorbuotos medžiagos kiekio priklausomybę nuo elektrodo potencialo bei adsorbcijos-desorbcijos proceso greitį. Ekvivalentinė tokios elektrocheminės sistemos schema pateikta 3 pav.



3 pav. Elektrocheminės sistemos, kurioje vyksta tik medžiagos adsorbcija, ekvivalentinė schema.

Jos impedansą užrašome remdamiesi tais pačiais principais:

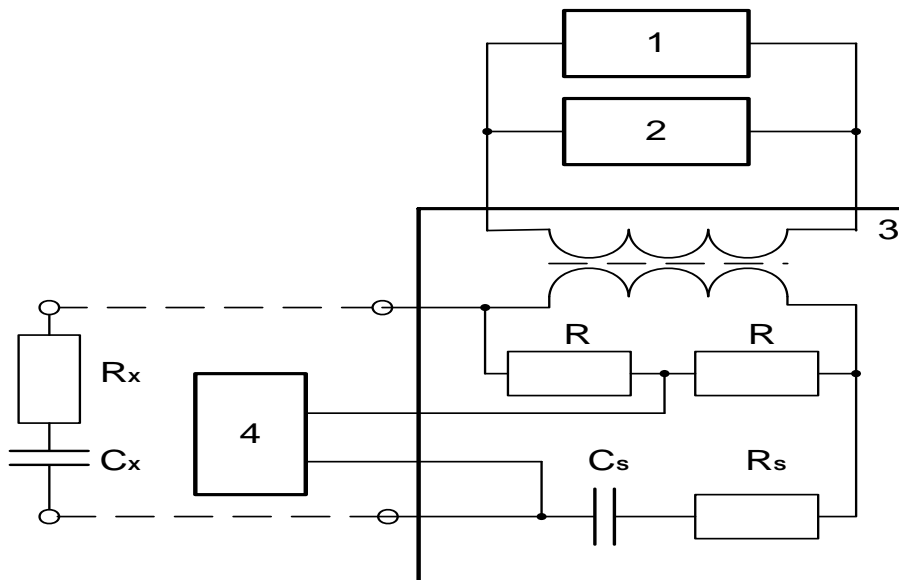
$$Z = R_{\Omega} + \frac{1}{\frac{1}{-j/\omega C_D} + \frac{1}{R_A - j/\omega C_A}} \quad (13)$$

Analogiškai (12) galima pertvarkyti į pavidalą $A - jB$ ir užrašyti realią bei menamą dalis.

Darbo tikslas. 1. Nustatyti idealiai poliarizuojamo elektrodo ir elektrodinės reakcijos (limituojamos krūvio pernešimu ar medžiagos adsorbcija) ekvivalentinių schemų impedanso realios ir menamos dalių priklausomybes nuo dažnio bei apskaičiuoti parametrus. 2. Nustatyti nežinomos sistemos ekvivalentinę schemą; išvesti lygtį, išreiškiančią jos impedanso sudedamųjų dalių priklausomybę nuo parametrų bei dažnio; naudojantis ESM, rasti jos parametrus.

Darbo priemonės. Generatorius, kintamos srovės tiltas, nulio indikatorius, dažniamatis, ekvivalentinės schemos, jungiamieji laidai.

Darbo eiga. Sistemos impedanso reali ir menama dalys nustatomos kompensaciniu būdu. Surenkama 4 pav. pavaizduota schema ir prijungiamas



4 pav. Kompensacinė impedanso matavimo schema:

1 – generatorius, 2 – dažniamatis, 3 – kintamos srovės tiltas,
4 – nulio indikatorius, C_x - R_x – tiriamas objektas.

tyrimo objektas. Generatoriumi suformuojama norimo dažnio (100-5000 Hz) kintamos srovės, pagal dažniamačio parodymus užrašoma tiksli f reikšmė, o nulio indikatorius suderinamas su tuo pačiu dažniu (maksimalus spindulio atsilenkimas).

Pakaitomis keičiant kintamos srovės tilte esančias talpas ir varžos (arba laidumo) reikšmes, pasiekama, kad nulio indikatoriaus oscilografo ekrane elipsė virstų horizontalia tiese, po to padidinamas nulio indikatoriaus jautrumas ir tuo pačiu būdu patikslinamos C_s ir R_s skaitinės reikšmės. Matavimai atliekami esant 15 skirtingų dažnio reikšmių. Pakeitus tyrimo objektą, kartojami tie patys matavimai. Jei matavimo metu nepavyksta sukompensuoti tilto, jis perjungiamas į paraleliai sujungtos talpos C_p ir varžos R_p matavimo režimą, o rezultatai perskaičiuojami į C_s ir R_s :

$$R_s = \frac{R_p}{1 + \omega^2 C_p^2 R_p^2}, \quad C_s = C_p + \frac{1}{\omega^2 R_p^2 C_p} \quad (14)$$

Gauti rezultatai analizuojami kompleksinėje plokštumoje (elektrodinė reakcija limituojama lėto krūvio pernešimu) arba optimizacijos būdu (adsorbcijos impedansas), panaudojant ESM.

Darbo rezultatų apdorojimas. Teorinėje dalyje nubraižomos tirtos ekvivalentinės schemos ir apskaičiuojamos teorinės (R_s) bei ($1/\omega C_s$) priklausomybės nuo kintamos srovės dažnio. Eksperimentinėje dalyje kiekvienai tirtai ekvivalentinei schemai pateikiama lentelė: $f, \omega, C_p, R_p, C_s, R_s, 1/\omega C_s$ (C_p ir R_p pateikiamos, jei matuota paralelinio jungimo schemoje). Lėto krūvio pernešimo ekvivalentinei schemai pateikiama grafinė ($1/\omega C_s$) priklausomybė nuo (R_s). Adsorbcijos impedanso ekvivalentinei schemai – ESM rezultatai. Nurodomos visų tirtų objektų apskaičiuotos parametrų reikšmės. Nežinomi ekvivalentinei schemai pateikiami visi matavimo ir skaičiavimo rezultatai, įgalinę iššifruoti jos schemą bei parametrus.

Literatūra.

1. Графов Б.М., Укше Е.А. Электрохимические цепи переменного тока. – М: "Наука", 1973. –128 с.
2. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. – М: "Высшая школа, 1983. –400 с.
3. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М: "Химия", 1967. –856 с.
4. Методы измерения в электрохимии (под ред. Егера Э., Залкинда А.). – М: "Мир", т.1, 1977. –585 с.

2A. DIFUZIJOS IMPEDANSO TYRIMAS

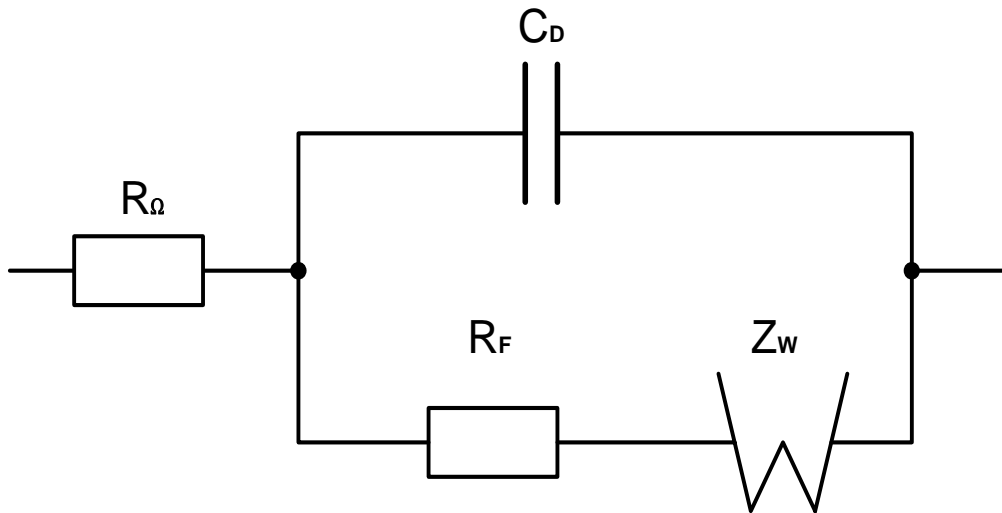
Tyrimo objektas. Bet kurioje elektrocheminėje sistemoje faradėjiniai procesai (oksidacija-redukcija, adsorbcija) yra susiję su koncentracijų pokyčiais paviršiniame tirpalo sluoksnyje. Nenuostabu, kad koncentracijų pokyčiai (koncentracinės bangos) sukelia tam tikrą difuzijos impedansą.

Jei elektrocheminės reakcijos greitis limituojamas tik medžiagų difuzijos, faradėjinio impedanso reali ir menama dalys sutampa:

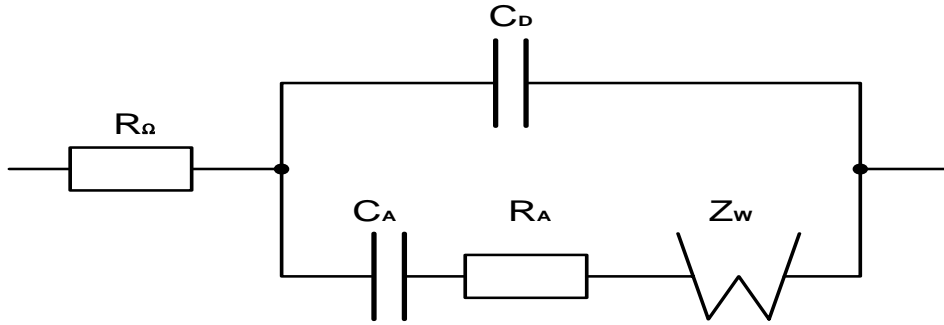
$$R_s = \frac{1}{\omega C_s} = \frac{W}{\sqrt{\omega}}, \quad C_s = \frac{1}{W\sqrt{\omega}} \quad (1)$$

čia W – Warburgo konstanta. Kaip matyti iš (1) priklausomybės, difuzijos talpa ir varža (priešingai $R_\Omega, C_D, R_F, R_A, C_A$) priklauso nuo dažnio, t.y. jos atitinka radijo detalių įvaizdį tik esant kuriam nors fiksuotam dažniui. Pakeitus kintamos srovės dažnį toje pačioje sistemoje, difuzijos talpa ir varža įgis kitas skaitines reikšmes, todėl elektrocheminės sistemos ekvivalentinėje schemoje difuzijos impedansas žymimas ne RC grandimi, o simboliu $-W-$.

Realioje elektrocheminėje sistemoje difuzijos impedansas paprastai būna kartu su krūvio pernešimo (5 pav.) arba adsorbcijos (6 pav.) impedansais.



5 pav. Elektrocheminės sistemos, kurios elektrodinis procesas limituojamas krūvio pernešimu ir medžiagų difuzija, ekvivalentinė schema.



6 pav. Elektrocheminės sistemos, kurios elektrodinis procesas limituojamas adsorbicija ir medžiagų difuzija, ekvivalentinė schema.

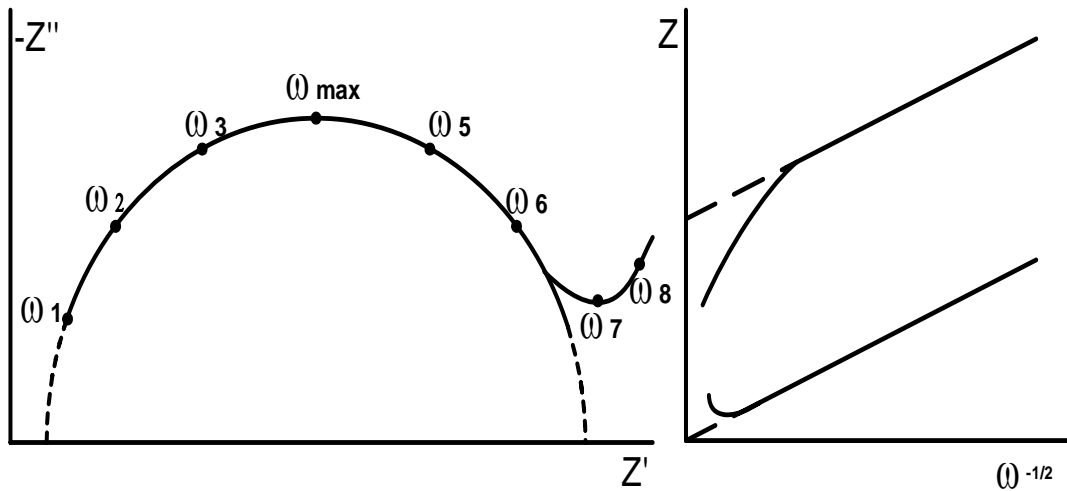
Šiame darbe bus nagrinėjama 5 pav. pavaizduota elektrocheminė sistema. Jos faradėjinio impedanso reali ir menama dalys gali būti užrašytos taip:

$$R_s = R_F + \frac{W}{\sqrt{\omega}}, \quad \frac{1}{\omega C_s} = \frac{W}{\sqrt{\omega}} \quad (2)$$

Jei elektrocheminės sistemos impedansas esant pakankamai aukštiems dažniams $\left(\frac{W}{\sqrt{\omega}} \rightarrow 0\right)$, difuzijos impedansas praktiškai nepastebimas, ir sistema gali būti analizuojama kompleksinėje plokštumoje (7a pav.). Nukrypimas nuo pusapskritinžmio pasitaiko tik žemų dažnių srityje. Atvirkščiai, jei dažnis pakankamai žemas (srovė pro C_D artima nuliui), grafinės priklausomybės $R_s = f(\omega^{-1/2})$ ir $1/\omega C_s = f(\omega^{-1/2})$ yra tiesinės. R_s ekstrapoliacija į begalinį dažnį $(\omega^{-1/2} \rightarrow 0)$ atkerta elektrolito varžos ir krūvio pernešimo varžos sumą (7b pav.), o abiejų impedanso sudedamųjų nuolinkio kampas įgalina rasti sistemos Warburgo konstantą:

$$\frac{\partial R_s}{\partial \omega^{-1/2}} = \frac{\partial \frac{1}{\omega C_s}}{\partial \omega^{-1/2}} = W \quad (3)$$

Žinodami Warburgo konstantą, galime rasti medžiagų difuzijos koeficientus, tūrinės koncentracijas, kompleksų koordinacinių skaičių, aktyvų elektrodo plotą.



7 pav. Elektrocheminės sistemos, kurios elektrodinis procesas limituojamas krūvio pernešimu ir medžiagų difuzija, analizė kompleksinėje plokštumoje (a); R_s ir $1/\omega C_s$ priklausomybė nuo $\omega^{-1/2}$ (b).

Jei turime paprasčiausią sistemą Me/Me^{n+} , jos Varburgo konstanta priklauso nuo Me^{n+} difuzijos koeficiento (D) ir koncentracijos (C):

$$W = \frac{RT}{n^2 F^2 c \sqrt{2D}} \quad (4)$$

Kiek sudėtingesnė W išraiška oksidacijos-redukcijos sistemai:

$$W = \frac{RT}{n^2 F^2 \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C_0 \sqrt{D_0}} + \frac{1}{C_R \sqrt{D_R}} \right) \quad (5)$$

čia C_0 , D_0 ir C_R , D_R – oksiduotos bei redukuotos formų koncentracijos ir difuzijos koeficientai. Dar sudėtingesnė Varburgo konstantos išraiška gaunama sistemai "metalas-metalo kompleksai" (ypač atsižvelgus į dažnai tokiose sistemose pasitaikantį dalinį paviršiaus pasyvumą):

$$W = \frac{RT}{n^2 F^2 (1-\theta) \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C_M \sqrt{D_M}} + \frac{\nu^2}{C_L \sqrt{D_L}} \right) \quad (6)$$

čia θ – paviršiaus blokavimo laipsnis, C_M , D_M ir C_L , D_L – kompleksų bei laisvų ligandų koncentracijos ir difuzijos koeficientai, ν – kompleksų koordinacinis skaičius. Šis skaičius gali būti nustatytas pagal materialinio balanso lygtis arba

išmatuotas eksperimentiškai pagal pusiausvyros potencialo priklausomybę nuo laisvų ligando jonų $[L]$ koncentracijos:

$$v = \frac{nF}{RT} \cdot \frac{\partial \varphi_0}{\partial \ln[L]} \quad (7)$$

Darbo tikslas. 1. Nustatyti konkrečių elektrocheminių sistemų realios ir menamos dalių dažnumines priklausomybes. 2. Apskaičiuoti šių sistemų Varburgo konstantas ir, remiantis (priklausomai nuo tirtos sistemos tipo) (4)-(6) priklausomybėmis, nustatyti dėstytojo nurodytas konstantas.

Darbo priemonės. Elektrocheminė celė, reagentai, generatorius, kintamos srovės tiltas, nulinis indikatorius, dažniamatis, jungiamieji laidai.

Darbo eiga. Pagaminami dėstytojo nurodyti elektrolitai. Jei numatoma tirti sistemas Me/Me^{n+} arba $Me/Me(L)_x$, darbinis platinos elektrodas padengiamas $10\mu Me$ sluoksniu. Suenkama schema (1 darbas, 4 pav.) ir, prijungus celę, išmatuojamos reali bei menama impedanso dalys $20 \div 5000$ Hz ($15 - 20$ taškų) dažnių intervale. Matavimai atliekami visoms tiriamoms elektrocheminėms sistemoms. Naudojantis $500 - 5000$ Hz intervale gautais rezultatais, atliekama analizė kompleksinėje plokštumoje ir preliminariai įvertinama elektrolito varža, dvigubo elektros sluoksnio talpa bei krūvio pernešimo varža. Iš $20 - 500$ Hz intervale gautų R_S priklausomybių nuo dažnio įvertinama Varburgo konstanta. Gautos preliminarios parametrų reikšmės (A_i) panaudojamos ieškomų parametrų režiams (intervalui, kuriame yra tiksli reikšmė) nustatyti:

$$A_i^{\min} = 0,5A_i \quad , \quad A_i^{\max} = 2A_i \quad . \quad (8)$$

Nustatyti režiai bei eksperimentinės R_S ir $1/\omega C_S$ reikšmės, esant konkrečiam dažniui, įvedamos į ESM ir optimizacijos metodi apskaičiuojami visi sistemos impedanso (5 pav.) parametrai. Gautos Varburgo konstantų reikšmės panaudojamos dėstytojo nurodytiems dydžiams nustatyti.

Darbo rezultatų apdorojimas. Teorinėje dalyje išvedamos 5 pav. pavaizduotos elektrocheminės sistemos realios ir menamos impedanso dalių priklausomybės nuo dažnio, atsižvelgiant į konkrečios sistemos Varburgo konstantos išraišką. Eksperimentinėje dalyje pateikiamos lentelės su matavimo ir tarpinių skaičiavimų rezultatais: $R_S, C_S, 1/\omega C_S, \omega, \omega^{-1/2}$, grafinės priklausomybės $1/\omega C_S = f(R_S)$ bei $R_S = f(\omega^{-1/2})$, pasirinkti ieškomų

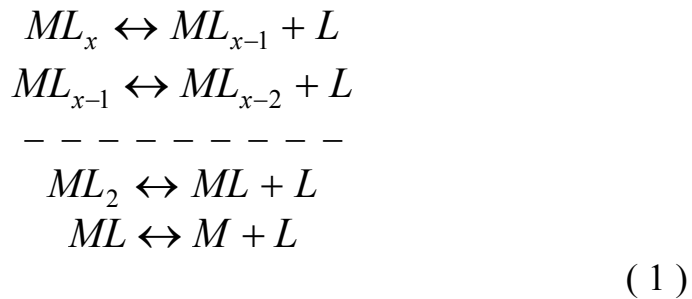
parametų režiiai ir ESM rastos parametų reikšmės. Taip pat pateikiama dėstytojo nurodytų sistemos parametų skaičiavimo eiga bei rezultatai.

Literatūra

1. Графов Б.М., Укше Е.А. Электрохимические цели переменного тока. – М: "Наука", 1973.- 128 с.
2. Методы измерения в электрохимии (под ред. Егера Э., Залкинда А.), - М: "Мир", т. 1, 1977. – 585 с.
3. Феттер К. Электрохимическая кинетика. –М: "Химия", 1967. –856 с.

3A. KOMPLEKSINIŲ JUNGINIŲ DISOCIACIJOS KONSTANTŲ NUSTATYMAS POTENCIOMETRINIŲ METODU

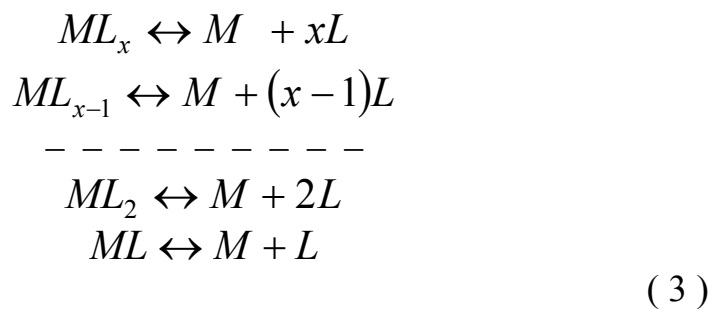
Tyrimo objektas. Bet kuris kompleksinis junginys ML_x gali disocijuoti pakopomis iki laisvų metalo (M) ir ligando (L) jonų (čia ir toliau trumpumo dėlei praleidžiami jonų krūviai):



Kiekviena iš pateiktų pusiausvyrų apibūdinama atitinkamo komplekso pakopine disociacijos konstanta. Tačiau paprastai, siekiant palengvinti skaičiavimus, naudojamos kiekvieno kompleksinio junginio pilnos disociacijos konstantos (K_x):

$$\begin{array}{l}
 K_x = \frac{[M] \cdot [L]^x}{ML_x}, \\
 K_{x-1} = \frac{[M] \cdot [L]^{x-1}}{ML_{x-1}} \\
 \text{ir t.t.},
 \end{array}
 \tag{2}$$

kurios atitinka pusiausvyras:



Pusiausvyroje metalinio elektrodo, esančio savo jonų tirpale, potencialas išreiškiamas Nernsto lygtimi:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \gamma + \frac{RT}{nF} \ln[M] \quad (4)$$

čia φ_0 – standartinis M/M^{n+} sistemos potencialas; γ – aktyvumo koeficientas, priklausantis nuo tiriamo elektrolito joninės jėgos. Jei visame tiriamame elektrolito sudėčių intervale vyrauja tik vieno koordinacinio skaičiaus kompleksai (pvz., ML_x), Nernsto lygtį kompleksinei sistemai pagal (2) ir (4) galime užrašyti taip:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} (\ln \gamma + \ln[ML_x] + \ln K_x - x \ln[L]), \quad (5)$$

čia $[ML_x]$ – kompleksų koncentracija (paprastai labai artima bendrai metalo koncentracijai), o $[L]$ – laisvų ligandų koncentracija, randama iš bendros ligando koncentracijos (C_L):

$$[L] = C_L - x[ML_x] \quad (6)$$

Nesunkiai galime rasti elektrodo potencialo priklausomybę nuo laisvo ligando koncentracijos. Siekiant rasti patogią būsimam tyrimui priklausomybės išraišką, lygtį (5) diferencijuojame pagal $\ln[L]$:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \ln[L]} = - \frac{xRT}{nF} \quad (7)$$

Matome, kad, tirpaluose vyraujant tik vieno tipo kompleksams, būna tiesinė priklausomybė tarp matuojamo potencialo ir laisvo ligando koncentracijos logaritmo. Eksperimentiškai nustatčius šią priklausomybę, nesunkiai pagal (7) galima rasti vyraujančių kompleksų koordinacinį skaičių x , o po to pagal (5) – ir šių kompleksų disociacijos konstantą.

Dažnai realiose sistemose keičiant ligando koncentraciją, kinta ir kompleksų su skirtingais koordinaciniais skaičiais santykis, t.y., esant mažai koncentracijai, gali vyrėti vieno tipo kompleksai, o padidinus – kito. Tokiu atveju tiesinės priklausomybės tarp φ ir $\ln[L]$ negausime. Be to, keičiantis santykiui tarp skirtingų kompleksų, nėra lengva rasti ir $[L]$.

Nagrinėjant sudėtingas kompleksines sistemas, reikia spręsti materialinio balanso lygtis. Tarkime, mūsų sistemoje egzistuoja įvairaus koordinacinio

skaičiaus kompleksai su dviejų tipų ligandais ML_i ir MA_j (abiejų kompleksų maksimalus koordinacijos skaičius – 6, disociacijos konstantos – K_i ir G_j). Taip pat sistemoje gali susidaryti rūgštys HL ir H_2A (disociacijos konstantos – α ir β_1, β_2). Materialinio balanso lygtys tokiai sistemai užrašomos taip:

$$\begin{aligned}
 [M] + \sum_{i=1}^6 [ML_i] + \sum_{j=1}^6 [MA_j] &= C_M, \\
 [L] + \sum_{i=1}^6 i \cdot [ML_i] + [HL] &= C_L, \\
 [A] + \sum_{j=1}^6 j \cdot [MA_j] + [HA] + [H_2A] &= C_A, \\
 \frac{[M] \cdot [L]^i}{[ML_i]} &= K_i, \quad \frac{[M] \cdot [A]^j}{[MA_j]} = G_j, \quad \frac{[H] \cdot [L]}{[HL]} = \alpha, \\
 \frac{[H] \cdot [A]}{[HA]} &= \beta_1, \quad \frac{[H]^2 \cdot [A]}{[H_2A]} = \beta_2
 \end{aligned}
 \tag{8}$$

Žinodami bendras metalo (C_M), pirmojo (C_L) bei antrojo (C_A) ligandų koncentracijas įvairių sudėčių tirpaluose, išmatavę (arba apskaičiavę) $[H]$, pagal (4) priklausomybę iš eksperimentinių duomenų radę $[M]$ reikšmes, optimizacijos keliu galime gauti visas mus dominčias disociacijos konstantas. Uždavinys labai palengvėja, jei žinomos rūgščių ir kurio nors tipo kompleksų disociacijos konstantos. Duomenų tikslumas labai priklauso nuo tirpalų sudėties keitimo intervalo.

Darbo tikslas. 1. Nustatyti elektrodo potencialo priklausomybę nuo bendros ligando koncentracijos. 2. Apskaičiuoti susidarančių kompleksų disociacijos konstantas. 3. Rasti visų susidarančių kompleksų koncentracijas tirtuose elektrolituose.

Darbo priemonės. Tiriamas elektrodas, palyginamasis (Ag/AgCl) elektrodas, celė, skaitmeninis voltmetras, jungiamieji laidai, biuretė, tirpalai.

Darbo eiga. Pasigaminami minimalios ir maksimalios C_L tirpalai. pH reikšmė abiejuose tirpaluose – viena ir ta pati. Tokiu atveju galima maišyti tirpalus bet kuriuo santykiu ir C_M nekis. Minimalios ligando koncentracijos

tirpalas pilamas į celą su abiem elektrodais, o maksimalios koncentracijos tirpalas – į biuretę. Išmatuotos potencialo reikšmės užrašomos po kiekvieno 1 ml pastarojo tirpalo pridėjimo į celą. Gauti rezultatai perskaičiuojami į priklausomybę $\varphi = f(C_L)$. Jei nustatoma, kad tirpale vyrauja tik vieno tipo ir koordinacinio skaičiaus kompleksas, tai apskaičiuojamas jo koordinacinis skaičius ir disociacijos konstanta. Jei gauta priklausomybė nėra tiesinė, skaičiavimo mašina randamos kompleksų disociacijos konstantos (naudojantis materialinio balanso lygtimis). Remiantis nustatytais konstantomis, apskaičiuojamos kompleksų ir laisvo ligando koncentracijos, esant 6 skirtingoms C_L reikšmėms.

Darbo rezultatų apdorojimas. Teorinėje dalyje užrašomos materialinio balanso lygtys konkrečiai tiriamai sistemai. Išvedamos lygtys, įgalinančios, žinant disociacijos konstantas ir $[M]$, rasti kiekvieno komplekso koncentraciją. Formuluojamas konkretus darbo tikslas, aprašoma tiksli darbo metodika. Eksperimentinėje dalyje pateikiama lentelė su potenciometrinio titravimo rezultatais, priklausomybės $\varphi = f(C_L)$ grafikas, nustatytos kompleksų koordinacinių skaičių reikšmės ir jas atitinkančios disociacijos konstantos. Pateikiama grafinė kompleksų bei laisvų ligandų koncentracijų priklausomybė nuo C_L .

Literatūra

1. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М: "Химия", 1967. –856 с.
2. Кравцов В.И., Красиков Б.С., Цвентарный Е.Г. Руководство к практическим работам по электрохимии. Л: изд. ЛУ, 1979, -216 с.
3. Бек М., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. –М: "Мир", 1989. –411 с.

4A. METALŲ ELEKTRONUSODINIMO TYRIMAS

Tyrimo objektas. Metalo elektronusodininimo procesas gali būti charakterizuojamas keliais aspektais: dangų savybėmis (blizgesiu, kietumu, vidiniu įtempimu, lydinio sudėtimi, kontaktine ir specifine varža), katodinio proceso ypatumais (elektrodo poliarizacija, viršvoltažio prigimtimi, ribinės srovės tankiu, katodinės reakcijos naudingumo koeficientu), elektrolito savybėmis (laidumu, stabilumu laike), elektrocheminės sistemos sklaidomąja geba (priklausančia tiek nuo elektrolito, tiek ir nuo katodinio proceso savybių ir kt.).

Galvaninės dangos storis įvairiose sudėtingos konfigūracijos detalės vietose būna nevienodas, nes priklauso nuo katodinės srovės pasiskirstymo ir elektrocheminės reakcijos naudingumo koeficiento (išeigos pagal srovę). Galvaninės dangos storio pasiskirstymą ant detalės paviršiaus priklausomai nuo konkretaus jos taško nuotolio iki anodo charakterizuoja sklaidomoji geba. Jai įvertinti žinoma keletas būdų, tačiau labiausiai paplitęs yra Haringo ir Bliumo metodas. Šio metodo esmė tokia: elektrocheminėje sistemoje naudojamas vienas anodas ir du skirtingai nuo jo nutolę katodai. Katodų atstumai nuo anodo gali būti įvairūs. Tačiau paprastai santykis tarp tolimojo ir artimojo katodo nuotolių imamas 10:1 arba 5:1. Sklaidomajai gebai matuoti paprastai naudojama Hitlio pasiūlyta formulė:

$$T = \frac{K - M}{K - 1} \cdot 100\%, \quad M = \frac{M_a}{M_t}, \quad (1)$$

čia T – sklaidomoji geba, K – tolimo ir artimo katodų nuotolių nuo anodo santykis, M_a ir M_t – metalo, nusėdusio ant artimo ir tolimo katodo, masė. Jei dangos storis nepriklauso nuo konkretaus detalės taško nuotolio iki anodo ($M = \frac{M_a}{M_t} = 1$), gauname šimtaprocentinę sklaidomąją gebą ($T = 100\%$) ir, atvirkščiai, jei sklaidomoji geba lygi nuliui, dangos storių (metalo masių) santykis bus lygus atstumų iki anodo santykiui.

Metalo, nusodinto ant artimo ir tolimo katodų, mases galime apskaičiuoti remdamiesi Faradėjaus dėsnium:

$$M_a = i_a \cdot t \cdot q \cdot \eta_a, \quad M_t = i_t \cdot t \cdot q \cdot \eta_t, \quad (2)$$

čia i_a ir i_t yra srovių, tekančių per artimąjį ir tolimąjį katodą, stiprumai, η_a ir η_t – metalo elektronusodininimo reakcijos naudingumo koeficientai ant

atitinkamų katodų, t – elektrolizės laikas, q – metalo elektrocheminis ekvivalentas. Tuomet

$$M = \frac{M_a}{M_t} = \frac{i_a \cdot \eta_a}{i_t \cdot \eta_t} \quad (3)$$

Kadangi srovės. Tekančios per katodus, proporcingos varžoms tarp anodo ir atitinkamo katodo, užrašome jų išraiškas:

$$R = R_\Omega + \frac{d\varphi_a}{d \cdot i}, \quad R_t = KR_\Omega + \frac{d\varphi_t}{d \cdot i} \quad (4)$$

čia R_Ω – elektrolito tarp ertimo katodo ir anodo varža, φ_a ir φ_t – atitinkamų katodų potencialai tekant srovei i , $d\varphi/di$ – elektrodo potencialo (polarizacijos) priklausomybė nuo srovės tankio (elektrocheminės reakcijos varža pastoviai srovei).

Pagal Omo dėsnį

$$i_a = \frac{U}{R_a}, \quad i_t = \frac{U}{R_t}, \quad (5)$$

čia U – įtampa tarp anodo ir katodų. Sutarę, kad elektrocheminės reakcijos varža tiriamame srovių intervale pastovi, gauname

$$\frac{i_a}{i_t} = \frac{U \cdot R_t}{R_a \cdot U} = \frac{KR_\Omega + d\varphi/di}{R_\Omega + d\varphi/di} \quad (6)$$

Tuomet sklaidomoji geba

$$T = \left[K \frac{(KR_\Omega + d\varphi/di)\eta_a}{(R_\Omega + d\varphi/di)\eta_t} \right] \cdot 100\% / (K - 1) \quad (7)$$

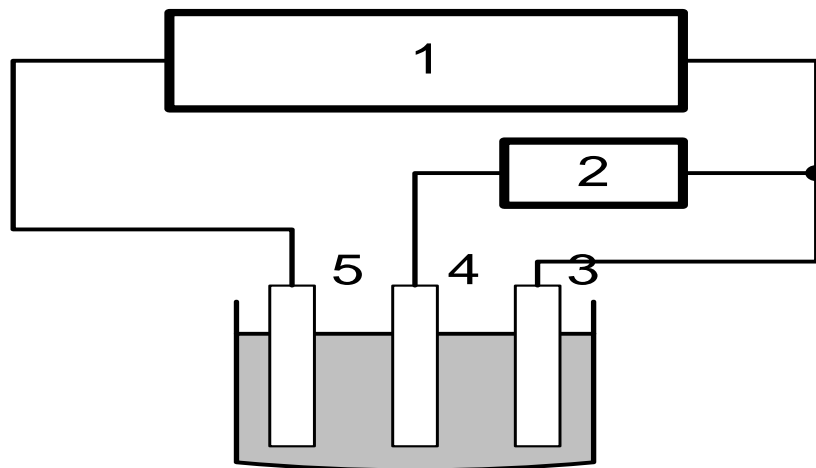
Taigi, žinodami elektrolito varžą (arba laidumą), elektrocheminės reakcijos varžą bei jos naudingumo koeficientus, galime apskaičiuoti tiriamos elektrocheminės sistemos sklaidomąją gebą.

Darbo tikslas. 1. Nustatyti konkrečios metalo elektronusodrinimo sistemos polarizacinę kreivę, elektrolito varžą ir nusodinimo reakcijos naudingumo koeficientų priklausomybę nuo srovės tankio. 2. Iš gautų rezultatų

apskaičiuoti tirtos sistemos sklaidomąją gebą. 3. Tiesiogiai išmatuoti tirtos sistemos sklaidomąją gebą ir palyginti gautus duomenis.

Darbo priemonės. Galvanostatuojantis pastovios srovės šaltinis, kintamos srovės generatorius, kintamos ir pastovios srovės voltmetras, srovės integratorius, analitinės svarstyklės, AgCl palyginamasis elektrodas, elektrolizeris.

Darbo eiga. Sistemos katodinė poliarizacinė kreivė nustatoma remiantis 8 pav. pateikta schema.



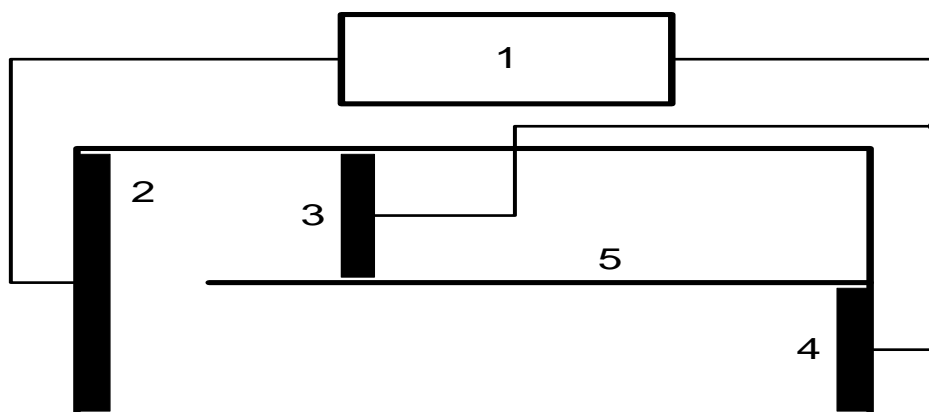
8 pav. Katodinės poliarizacinės kreivės nustatymo schema:
 1 – galvanostatas, 2 – voltmetras, 3 – katodas, 4 – AgCl
 palyginamasis elektrodas, 5 – anodas, 6 – elektrolitas.

Keičiant srovę galvanostatu, užrašomos voltmetro rodymo elektrodo potencialo reikšmės. Srovė didinama iki ribinės srovės ir vandenilio skyrimosi pradžios.

Metalo elektronusodinimo naudingumo koeficientui nustatyti nuosekliai į grandinę įjungiamas srovės integratorius. Nusodinus maždaug 20 mg metalo, esant pasirinktam srovės tankiui, užrašomi integratoriaus parodymai bei tiksliai pasveriamą gautą dangą (elektrodo masės skirtumas po ir prieš elektrolizę) ir, naudojantis Faradėjaus dėsnio, randamas naudingumo koeficientas.

Elektrolito varža randama leidžiant per sistemą aukšto dažnio (5 kHz) kintamą srovę. Kadangi elektrodinės reakcijos varža, esant tokiam dažniui, artima nuliui (srovė teka pro dvigubo elektros sluoksnio kondensatorių), iš įtampos tarp elektrodų ir kintamos srovės santykio randame elektrolito varžą.

Tiesiogiai sklaidomajai gebai nustatyti naudojamas specialus elektrolizeris (9 pav.) su dviem katodais. Padengus maždaug 100 mg metalo (iš viso), tiksliai nustatomas abiejų katodų masių padidėjimas ir pagal Hitlio formulę (1) randama sistemos sklaidomoji geba.



9 pav. *Schema tiesioginei sklaidomajai gebai nustatyti:
1 – galvanostatas, 2 – anodas, 3 – artimasis katodas,
4 – tolimesis katodas, 5 – pertvara elektrolizeryje.*

Darbo rezultatų apdorojimas. Pateikiama: 1) metalo elektronusodiniimo poliarizacinė kreivė bei elektrodinės reakcijos varžos priklausomybė nuo srovės tankio; 2) lentelė su katodinės reakcijos naudingumo koeficientais, esant keturioms-penkioms srovės tankio reikšmėms; 3) elektrolito varžos priklausomybė nuo atstumo tarp elektrodų; 4) apskaičiuojama sistemos sklaidomoji geba; 5) tiesioginio sklaidomosios gebos nustatymo rezultatai. Komentuojamas galimas T reikšmių nesutapimas, nustatant abiem būdais sklaidomąją gebą.

Literatūra

1. Jankauskas T. ir kt. Elektrochemijos laboratoriniai darbai. –Vilnius: VU, 1977.
2. Каданер Л.И. Равномерность гальванических покрытий. –Харьков: 1961.
3. Практикум по прикладной электрохимии (под ред. Кудрявцева Н.Т., Вячеславова П.М.). –Л: ”Химия”, 1980.

5A. CHRONOPOTENCIOMETRIJA

Tyrimo objektas. Metodo esmė – elektrocheminės sistemos atsako (elektrodo poliarizacijos) į pastovios srovės impulso poveikį tyrimas.

Krūvio pernešimo per dviguną elektros sluoksnų viršvoltažis (η_p) su srovės tankiu (i) susijęs taip:

$$i = i_0 \left(\exp \frac{\alpha F}{RT} \eta_p - \exp \frac{(\alpha - 1) F}{RT} \eta_p \right) \quad (1)$$

čia i_0 – mainų srovės tankis, α – pernešimo koeficientas. Jei per fazių sąlyčio ribą teka pakankamai stipri srovė, sukianti $\eta_p \gg RT/nF$, (1) priklausomybė supaprastėja:

$$\eta_p = \frac{RT}{\alpha n F} (\ln i_0 + \ln i) \quad (2)$$

Priešingu ribiniu atveju, kada teka pakankamai silpna srovė, sukianti $\eta_p \ll RT/nF$, (1) priklausomybė tampa dar paprastesnė:

$$\eta_p = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{i}{i_0} \quad (3)$$

Remiantis šiais dviem ribiniais atvejais, yra skiriama didelių amplitudžių (2) ir mažų amplitudžių (3) chronopotenciometrija.

Tekant per fazių sąlyčio ribą pastoviai srovei, kinta priepaviršinės elektroaktyvių medžiagų koncentracijos, t.y. atsiranda difuzijos viršvoltažis (η_d). Sistemoje metalas-metalo jonai difuzijos viršvoltažis priklauso nuo laiko:

$$\eta_d = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{2i}{nFC_0} \sqrt{\frac{t}{\pi D}} \right) \quad (4)$$

čia C_0 – tūrinė metalo jonų koncentracija, D – jų difuzijos koeficientas, t – laikas. Jei teka pakankamai silpna srovė arba procesas vyksta pakankamai trumpai ($\frac{2i}{nFC_0} \sqrt{\frac{t}{\pi D}} \ll 1$), difuzijos viršvoltažio priklausomybė nuo laiko supaprastėja:

$$\eta_d = -\frac{2TRi}{n^2 F^2 C_0} \sqrt{\frac{t}{\pi D}} \quad (5)$$

Tekant sistemoje pastoviai srovei, dėl riboto elektrolito laidumo atsiranda ominė poliarizacija (η_Ω), kurios reikšmė lygi srovės bei varžos tarp tiriamojo ir palyginamojo elektrodų sandaugai. Priešingai likusiai poliarizacijai, ominė poliarizacija nėra šuntuojama dvigubo elektros sluoksnio talpa, todėl pirmu laiko momentu po srovės įjungimo ($t \leq 10^{-6}$ s) matuojama tik ominė poliarizacija. Bendra elektrodo poliarizacija, tekant per fazių sąlyčio ribą pastoviai srovei:

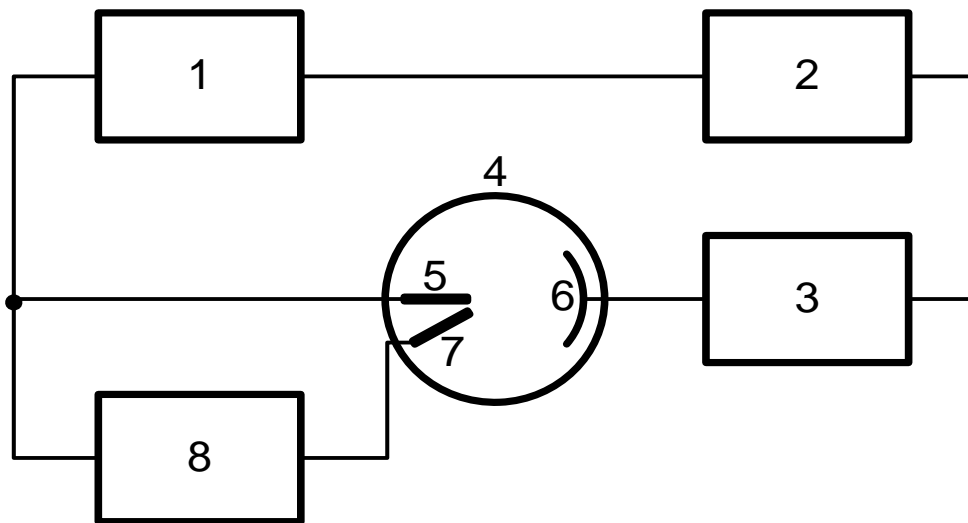
$$\eta = iR_\Omega + \eta_p + \frac{2RTi}{n^2 F^2 C_0} \sqrt{\frac{t}{\pi D}} \quad (6)$$

Darbo tikslas. Nustatyti elektrocheminės sistemos metalas-metalo jonai mainų srovės ir pernešimo koeficiento bei metalo jonų difuzijos koeficiento priklausomybę nuo tirpalo sudėties.

Darbo priemonės. Pastovios įtampos šaltinis, varžynas, komutacijos ir sinchronizacijos įrenginys, oscilografas, elektrocheminė ceļ, jungiamieji laidai.

Darbo eiga. Tiriamo elektrodo poliarizacijos kitimas laike nustatomas remiantis 12 pav. pavaizduota schema. Varžynu nustatomos pasirinktas srovės stiprumas ir komutaciniu įrenginiu suformuojamas galvanostatinis impulsas. Oscilografo ekrane užrašomas potencialo kitimas oer pirmąsias 2-3 mikrosekundes ir apskaičiuojama R_Ω reikšmė.

Po to nustatomos $\eta - t$ priklausomybės per 100 ms, keičiant pastovios srovės stiprumą (4-5 taškai, tenkinantys (2), ir 6-7 taškai, tenkinantys (3) priklausomybių reikalavimus). Analogiškai matavimai atliekami visuose dėstytojo nurodytų sudėčių tirpaluose.



12 pav. Chronopotenciogramų nustatymo schema:

1 – pastovios įtampos šaltinis, 2 – komutacijos ir sinchronizacijos įrenginys, 3 – varžynas, 4 – elektrocheminė celė, 5 – darbinis elektrodas, 6 – pagalbinis elektrodas, 7 – palyginamasis elektrodas, 8 – oscilografas.

Darbo rezultatų apdorojimas. Teorinėje dalyje pateikiamos lygtys, aprašančios konkrečios elektrocheminės sistemos elektrodo poliarizacijos priklausomybes nuo laiko. Eksperimentinėje dalyje kiekvienai tirtai elektrocheminei sistemai pateikiama $i, \eta, t, t^{1/2}$ lentelė. Brėžiamos grafinės $\eta - t^{1/2}$ priklausomybės, iš jų nuolinkio kampo apskaičiuojami difuzijos koeficientai, o ekstrapoliuojant priklausomybes į $t = 0$ bei atsižvelgiant į η_{Ω} reikšmes, apskaičiuojamos η_p reikšmės. Brėžiamos grafinės $\eta_p - \lg i$ priklausomybės ir apskaičiuojamos i_0 bei α reikšmės. Pateikiama tirpalo sudėtis, D, i_0, α lentelė.

Literatūra

3. Захаров М.С., Баканов В.И., Пнев В.В. Хронопотенциометрия. –М: ”Химия”, 1978. –199 с.
4. Феттер К. Электрохимическая кинетика. –М: ”Химия”, 1967. –856 с.
5. Методы измерения в электрохимии (под ред. Егера Э., Залкинда А.). – М: ”Мир”, т.1, 1977.-585 с.

6A. CHRONOAMPEROMETRIJA

Tyrimo objektas. Metodo esmė – elektrocheminės sistemos atsako (srovės tankio) į nekintančios laike elektrodo poliarizacijos poveikį tyrimas.

Staigiai įjungus elektrodo poliarizaciją vyksta dvigubo elektros sluoksnio persikrovimas, kurio greitį limituoja elektrolito varža. Pirmu laiko momentu (priklausomai nuo konkrečių R_{Ω} ir C_D reikšmių 1–100 μ s) stebima praktiškai tik talpuminė srovė. Po kurio laiko ima dominuoti faradėjinė srovė, kurios tankis priklauso nuo elektrodo reakcijos kinetinių parametrų bei difuzijos greičio. Praslinkus nuo poliarizacijos pradžios ≥ 10 ms daugumoje realių sistemų srovės tankis kontroliuojamas difuzine kinetika (ypač, jei poliarizacijos reikšmės didelės). Paprastų jonų tirpaluose difuzijos srovės tankio kitimas laike aprašomas Kotrelio lygtimi:

$$i = nF \sqrt{\frac{D}{\pi t}} C_0 \left[\exp\left(\frac{nF}{RT} \eta_d\right) - 1 \right] \quad (1)$$

Kompleksinių tirpalų atveju srovės tankio išraiška sudėtingesnė ir priklauso ne tik nuo kompleksinio jono koncentracijos bei difuzijos koeficiento, bet ir nuo atitinkamų laisvo ligando parametrų bei koordinacinio skaičiaus.

Tačiau esant didelėms katodinės poliarizacijos reikšmėms ($\exp\left[\frac{nF}{RT} \eta_d\right] \ll 1$)

(1) lygtis tampa daug paprastesnė ir vienodai sėkmingai galioja paprastų ir kompleksinių jonų tirpalams:

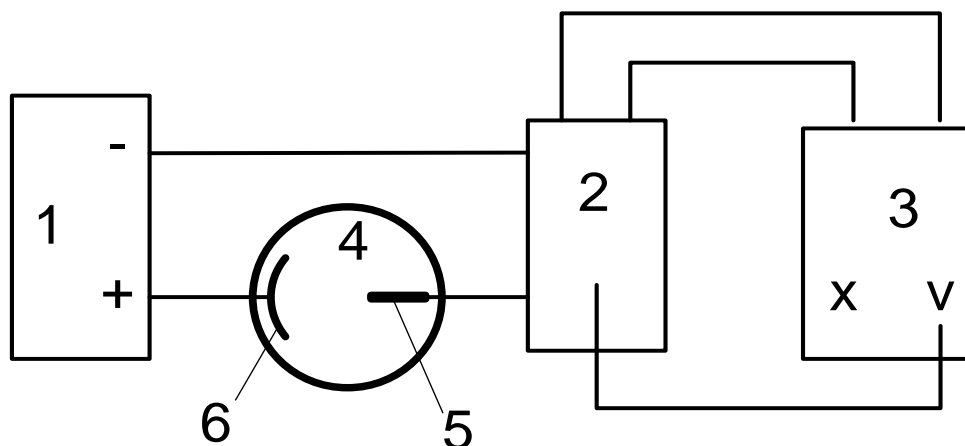
$$i = -nFC_0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (2)$$

Darbo tikslas. Nustatyti elektrochemiškai aktyvių paprastų arba kompleksinių jonų difuzijos koeficiento priklausomybę nuo tirpalo sudėties.

Darbo priemonės. Pastovios įtampos šaltinis, potenciostatavimo bei sinchronizavimo įrenginys, greitaėgis saviraštis, elektrocheminė celė, jungiamieji laidai.

Darbo eiga. Tiriamoje elektrocheminėje sistemoje tekančios srovės stiprumo kitimas laike nustatomas remiantis 13 pav. pavaizduota schema. Pastovios įtampos šaltiniu nustatoma busimos katodinės poliarizacijos reikšmė. Saviraščio laiko skleistinės blokas nustatomas maksimaliam greičiui (0,25

s/cm), o srovės stiprumą fiksuojantis blokas – 1 mV/cm. Potenciostatavimo bei sinchronizacijos įrenginiu įjungiamą tiriamo elektrodo poliarizacija bei paleidžiamas saviraščio laiko skleistinės blokas. Nubraižius $I - t$ priklausomybę poliarizacija išjungiamą. Esant reikalui didinamas srovę fiksuojančio bloko jautrumas. Katodinės poliarizacijos reikšmė didinama, kol srovės kitimas laike ima sutapti su prieš tai buvusiu.



13 pav. Chronoamperogramų nustatymo schema.

1 – pastovios įtampos šaltinis, 2 – potenciostatavimo ir sinchronizacijos įrenginys, 3 – greitaeigis saviraštis, 4 – elektrocheminė celė, 5 – darbinis elektrodas (katodas), 6 – pagalbinis elektrodas (anodas).

Darbo rezultatų apdorojimas. Teorinėje dalyje pateikiamos reikalingos priklausomybės bei dėstytojo nurodyta konkrečioms sistemoms tyrimo eiga. Eksperimentinėje dalyje kiekvienai tirtai elektrocheminei sistemai pateikiama $\eta, i, t, t^{-1/2}$ lentelė. Brėžiamos $i - t^{-1/2}$ priklausomybės, o iš jų nuolinkio kampo apskaičiuojami difuzijos koeficientai. Brėžiama grafinė difuzijos koeficiento priklausomybė nuo keičiamo tirpalo sudėties komponento koncentracijos.

Literatūra

1. Феттер К. Электрохимическая кинетика. –М: ”Химия”, 1967. –856 с.
2. Методы измерения в электрохимии (под ред. Егера Э., Залкинда А.). – М: ”Мир”, т.1, 1977.-585 с.
3. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. – М: ”Высшая школа, 1983. –300 с.

7A. DIFUZINIAI POTENCIALAI

Tyrimo objektas. Elektrodo potencialų matavimui naudojamos elektrocheminės grandinės su pernešimu arba be jo. Pirmu atveju tyrimasis ir palyginamasis elektrodai yra skirtinguose tirpaluose, o elektrinis kontaktas tarp jų užtikrinamas vienokios ar kitokios konstrukcijos elektrolitiniu tilteliu. Antru atveju abu elektrodai yra tame pačiame tirpale. Tyrimams pastarasis variantas yra nepalyginamai patogesnis, nes matavimo metu iškatro nustatomas abiejų elektrodo potencialų skirtumas. Tačiau daugeliu atvejų panaudoti elektrochemines grandines be pernešimo yra neįmanoma: palyginamojo elektrodo grįžtamumą užtikrinantys anijonai gali sąveikauti su tiriamojo elektrodo metalu, ar tirpale esančiomis medžiagomis, todėl dažniausiai tenka naudoti elektrochemines grandines su pernešimu.

Elektrocheminės grandinės su pernešimu turi ne tik fazių sąlyčio metalas-tirpalas ribas, tačiau ir fazių sąlyčio ribą tirpalas-tirpalas. Atitinkamai atsiranda ir galvani-potencialų šuolis šioje riboje, kuris sumuojasi su abiejų elektrodo potencialų skirtumu. Šio potencialų šuolio (difuzinio potencialo) išvengti neįmanoma, nes elektrocheminę grandinę sudarantys tirpalai yra skirtingose skystose fazėse. Difuzinio potencialo atsiradimas mažina matavimų tikslumą, nes tiksliai jį įvertinti sunku, o panaikinti (ar sumažinti) ne visuomet leidžia eksperimento sąlygos. Difuzinių potencialų atsiradimą dviejų elektrolitų sąlyčio riboje sąlygoja skirtingi elektrolitų jonų judrumai bei tų jonų aktingumų gradientai. Esant jonų aktingumų gradientams, prasideda difuzijos procesas. Kadangi daugumoje atvejų jonų difuzijos koeficientų ir aktingumų gradientų sandaugos nėra lygios, tai vykstant difuzijai teigiamų ir neigiamų jonų krūviai nekompensuoja vieni kitų. Vykstant tokiai difuzijai, elektrolitų sąlyčio riboje teka srovė ir, judant krūviams, susidaro elektrinis laukas, kuris palengvina vienų ir apsunkina kitų jonų judėjimą. Potencialų skirtumas įgija pastovią reikšmę, kai teigiamų ir neigiamų jonų perėjimo greičiai per elektrolitų sąlyčio ribą susilygina. Tada suminė srovės reikšmė pasidaro lygi nuliui, o stacionarinis potencialų skirtumas vadinamas difuziniu potencialu (E_D).

Difuzinio potencialo reikšmę apytikriai galima apskaičiuoti pasinaudojant Hendersono lygtimi:

$$E_D = \varphi_1 - \varphi_2 = \frac{\sum \frac{u_j}{z_j} (c_{j,2} - c_{j,1}) \frac{RT}{F} \ln \frac{\sum u_j c_{j,2}}{\sum u_j c_{j,1}}}{\sum u_j (c_{j,2} - c_{j,1})}, \quad (1)$$

čia u_j – jonų judrumai, z_j – jonų krūviai, c_j – jonų koncentracijos.

Vykiant elektrocheminius tyrimus palyginamaisiais elektrodais dažniausiai vartojami Ag/AgCl arba Hg/Hg₂Cl₂ elektrodai, užpildyti sočiu KCl tirpalu. Tirpaluose, kur yra pakankamai foninio elektrolito, pH intervale nuo 2 iki 13 difuzinis potencialas paprastai neviršija 1 mV. Tačiau stipriai šarminėje ir stipriai rūgščioje terpėje tarp tiriamų tirpalų ir sotaus KCl tirpalo, tekančio iš palyginamojo elektrodo, susidaro žymūs (iki kelių dešimčių mV) difuziniai potencialai.

Darbo tikslas. Apskaičiuoti teoriškai ir nustatyti eksperimentiškai difuzinių potencialų, atsirandančių fazių sąlyčio riboje, reikšmes.

Darbo priemonės. Pastovios srovės voltmetras, gamyklinis Ag/AgCl/KCl elektrodas, indelis Hg/HgO/KOH elektrodo paruošimui.

Darbo eiga. Paruošiamas specialios konstrukcijos Hg/HgO/KOH elektrodas ir užpildomas nurodytos koncentracijos KOH tirpalu. Ag/AgCl/KCl elektrodas įmerkiamas į Hg/HGO/KOH elektrode esantį KOH tirpalą ir 30 minučių bėgyje matuojamas potencialų skirtumas tarp šių elektrodų. Analogiški tyrimai atliekami esant kitoms KOH tirpalo koncentracijoms.

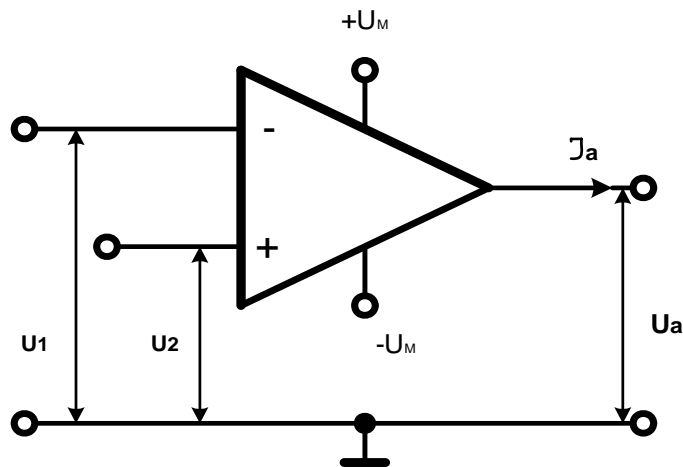
Darbo rezultatų apdorojimas. Teorinėje dalyje pagal lygtį apskaičiuojamos difuzinių potencialų, atsirandančių įvairios koncentracijos KOH ir sotaus KCl tirpalų sąlyčio riboje reikšmės, pateikiama skaičiavimų eiga. Taip pat apskaičiuojamos Hg/HgO/KOH ir Ag/AgCl/KCl elektrodų potencialų reikšmės. Eksperimentinėje dalyje pateikiamos išmatuotų potencialų skirtumų tarp Hg/HgO/KOH ir Ag/AgCl/KCl elektrodų reikšmės bei iš tų duomenų eksperimentiškai nustatytos difuzinių potencialų reikšmės. Aptiriamas eksperimentinių duomenų atitinkamas teoriškai apskaičiuotiems.

Literatūra

1. Феттер К. Электрохимическая кинетика. –М: "Химия", 1967. –856 с.
2. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. –М: "Химия", 1966. –576 с.
3. Справочник по электрохимии. –Л: Химия, 1981. – 488 с.
4. Добош Д. Электрохимические константы. –М: Мир, 1980. –366 с.
5. Справочник химика, т.3. –М: "Химия", 1964. –1006 с.

8A. POTENCIOSTATO MONTAVIMAS IR VOLTAMPERINIŲ PRIKLAUSOMYBIŲ NUSTATYMAS

Tyrimo objektas. *1. Potenciostatas.* Elektrocheminių sistemų tyrimui dažnai nepakanka dviejų elektrodų (tiriamojo ir pagalbinio) grandinės ir tenka naudoti trijų elektrodų (tiriamojo, palyginamojo bei pagalbinio) grandines. Šiuo atveju gerokai sumažėja reikalavimai palyginamajam elektrodai – visiškai nebereikia, kad pradėjus grandine tekėti srovei jo potencialas išliktų nepakitęs. Antrą vertus, valdyti tokia elektrocheminę grandinę tampa žymiai sudėtingiau ir neišvengiamai tenka naudoti potenciostatą. Potenciostatu vadinamas įrenginys, įgalintis suteikti tiriamam elektrodai pasirinktą potencialą palyginamojo elektrodo atžvilgiu, nukreipdamas elektrocheminėje grandinėje atsirandančią elektros srovę nuo tiriamojo link pagalbinio elektrodo. Per palyginamąjį elektrodą srovė praktiškai neteka, todėl jo potencialas išlieka pastovus ir nepriklauso nuo grandinėje atsiradusios elektros srovės. Potenciostatai paprastai montuojami operacinio stiprintuvo (1 pav.) pagrindu, todėl verta aptarti kai kurias jo savybes.



1 pav. Operacinis stiprintuvas. $\pm U_m$ – maitinimo įtampa, U_1 – invertuojančio įėjimo įtampa, U_a – išėjimo įtampa, I_a – išėjimo srovė.

Operacinis stiprintuvas turi du įėjimus ir vieną išėjimą. Ženklu “–” pažymėtas invertuojantis įėjimas. Prie jo prijungus $+U_1$ (“žemės” atžvilgiu), stiprintuvo išėjime susiformuoja $-U_a$, t.y. tam tikrą skaičių kartų paaukštinta arba pažeminta, tačiau priešingo ženklo įtampa. Ženklu “+” pažymėtas

neinvertuojantis įėjimas. Prie jo prijungus tam tikrą įtampą U_2 , išėjime susifruoja to paties ženklo įtampa U_a . Šiam darbui bene svarbiausia operacinio stiprintuvo savybė yra ta, kad įjungus jį į grandinę ir prijungus prie neinvertuojančio įėjimo tam tikrą įtampą U_2 , stiprintuvas sukurs tokią išėjimo srovę I_a , kad invertuojantį įėjimą pasiektų ta pati įtampa U_2 . Ši savybė ir sudaro potencio stato veikimo principą. Prie išėjimo (kaip tai pavaizduota 2 pav. dešinėje esančiame operaciniame stiprintuve) prijungiamas pagalbinis elektrodas, prie invertuojančio įėjimo – palyginamasis elektrodas, o tiriamasis elektrodas – įžeminamas. Jei tarp neinvertuojančio įėjimo ir “žemės” sukursime tam tikrą įtampą ar potencialų skirtumą $\Delta E = U_2$, tai iš operacinio stiprintuvo išėjimo link “žemės” ims tekėti srovė I_a , t.y. ji ims tekėti tarp pagalbinio ir tiriamojo elektrodų. Atsiradusi srovė stiprės tol, kol potencialų skirtumas tarp palyginamojo ir tiriamojo elektrodų (tarp invertuojančio įėjimo ir “žemės”) sutaps su mūsų pasirinktu (bei suformuotu tarp neinvertuojančio įėjimo ir “žemės”) potencialų skirtumu $\Delta E = U_2$. Tarp operacinio stiprintuvo išėjimo ir pagalbinio elektrodo nuosekliai įjungus rezistorių R_2 , visa elektrocheminėje grandinėje atsiradusi srovė tekės ir per jį. Matuojant rezistoriaus galuose atsiradusią įtampą, galėsime pagal Omo dėsnį sužinoti srovės stiprį:

$$I_x = \frac{U_x}{R_2} \quad (1)$$

kur I_x – grandinė tekančios srovės stipris, U_x – įtampa rezistoriaus galuose, R_2 – rezistoriaus varža.

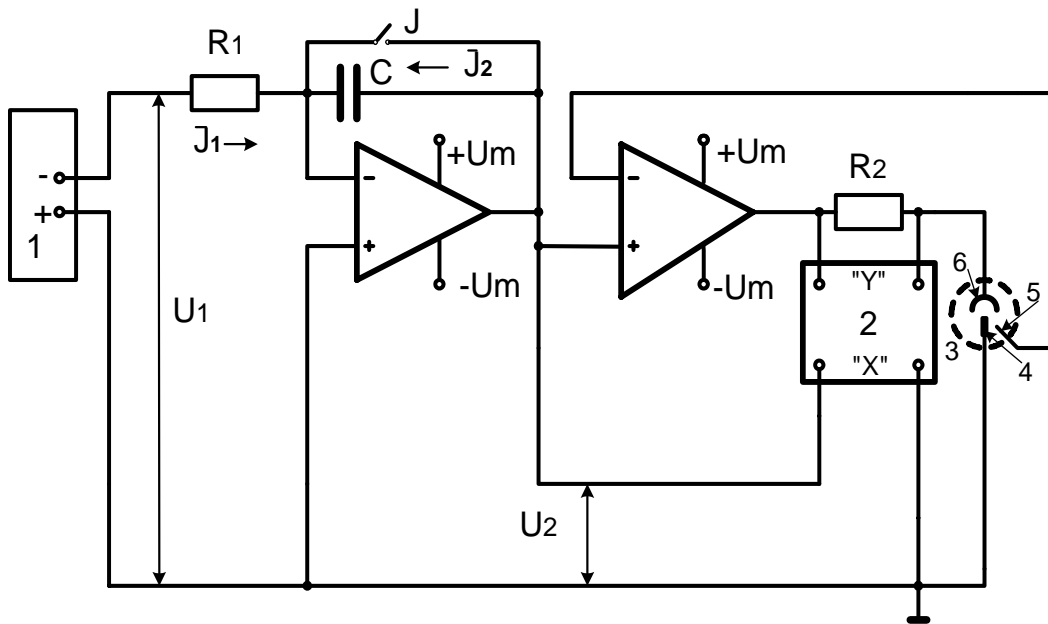
Keičiant $\Delta E = U_2$, nuo pusiausvyrinio potencialo į teigiamą ar neigiamą pusę fiksuotais (pvz. kas 10 mV) potencialo šuoliukais, galima nustatyti anodinę arba katodinę voltamperinę priklausomybę. Šiuo būdu nustatant priklausomybes, reikia po kiekvieno U_2 perjungimo palaukti 30 s ir tik tuomet užrašyti srovės stiprį. Dėl šios priežasties nustatymas trunka gana ilgai. Be to, šis būdas neleidžia nustatyti nepusiausvyrinių voltamperinių priklausomybių, kurios daugeliu atvejų yra žymiai informatyvesnės. Minėtus trūkumus nesunku apeiti, vietoje šuoliško potencialo keitimo naudojant tolygų potencialo skleidimą laiko bėgyje. Tuo tikslu papildomai reikia sumontuoti pastovios srovės integratorių, kuris sumontuojamas panaudojus dar vieną operacinį stiprintuvą (2 pav. kairėje), pastovios įtampos šaltinį I , galvanostatuojantį rezistorių R_1 bei integruojantį kondensatorių C . Operacinio stiprintuvo neinvertuojantis įėjimas sujungtas su “žeme”, todėl ir invertuojančio įėjimo įtampa visą laiką bus lygi nuliui. Tai įmanoma tik vienu atveju: kai iš pastovios įtampos šaltinio per rezistorių R_1 atitekanti į invertuojantį įėjimą srovė bus tokio pat stiprio bet priešingos krypties nei srovė per kondensatorių C atitekanti iš stiprintuvo išėjimo, t.y.

$$I_2 = -I_1 = -\frac{U_1}{R_1} \quad (2)$$

Tuo būdu integratoriaus išėjime formuosis įtampa

$$U_2 = \int_0^t -\frac{U_1}{R_1 C} dt = -\frac{U_1}{R_1 C} \int_0^t dt = -\frac{U_1 t}{R_1 C} \quad (3)$$

Kaip matyti iš (3) priklausomybės, U_2 pirmu laiko momentu bus lygi nuliui, o po to tiesiškai augs laiko bėgyje.



2 pav. Potenciostato su tiesine potencialo skleistine principinė schema.

1 – pastovios įtampos šaltinis, **2** – dvikoordinatis saviraštis, **3** – elektrocheminė celė, **4** – tiriamasis elektrodas, **5** – palyginamasis elektrodas, **6** – pagalbinis elektrodas. R_1 – galvanostatuojantis rezistorius, C – integruojantis kondensatorius, R_2 – srovės stiprio “nuskaitymo” rezistorius.

Potencialo skleidimo greitis priklauso ne tik nuo pasirinktų R_1 ir C , bet ir nuo U_1 . Keičiant šaltinio I įtampą paprastai ir nustatomas reikalingas potencialo skleidimo greitis V :

$$V = \frac{dE}{dt} = \frac{dU_2}{dt} = -\frac{U_1}{R_1 C} \quad (4)$$

2. Voltamperometrija. Voltamperinėse priklausomybėse stebimas srovės tankis sudeda iš faradėjinės srovės (j_F) ir dvigubo elektros sluoksnio (C_D) įkrovimo srovės.

$$j = j_F + C_D \frac{dE}{dt} = j_F + C_D V \quad (5)$$

Dvigubo elektros sluoksnio talpa priklauso nuo elektrodo potencialo. Todėl įkrovimo srovė nėra pastovi ir išskirti abi srovės komponentes yra gana sudėtinga. Tačiau ši problema aktualiausia tiriant adsorbcinius procesus, kuomet faradėjinės ir įkrovimo srovių tankiai yra palyginami. Tiriant oksidacijos-redukcijos ar metalų elektronusodrinimo-tirpimo procesus pakankamai koncentruotuose ($>0,01$ M) elektrolituose ir naudojant nedidelius potencialo skleidimo greičius ($V \leq 1$ V/s), įkrovimo srovė paprastai esti daug kartų mažesnė už faradėjinę, t.y. $j \approx j_F$. Jei tiriamos elektrocheminės reakcijos krūvio pernešimo stadija yra visiškai grįžtama (jos mainų srovės tankis $j_0 \rightarrow \infty$), katodinėje voltamperinėje priklausomybėje stebimas srovės tankio maksimumas (j_m), kurio dydis priklauso nuo oksiduotos formos koncentracijos (C_0), jos difuzijos koeficiento (D_0) ir potencialo skleidimo greičio (V):

$$j_m = 0,447 C_0 \sqrt{\frac{n^3 F^3 D_0 V}{RT}} \quad (6)$$

Srovės maksimumo padėtis voltamperinėje kreivėje priklauso tik nuo elektrocheminės reakcijos pusiausvyrinio potencialo (E_0), oksiduotos ir redukuotos formų difuzijos koeficientų, tačiau visiškai nepriklauso nuo potencialo skleidimo greičio:

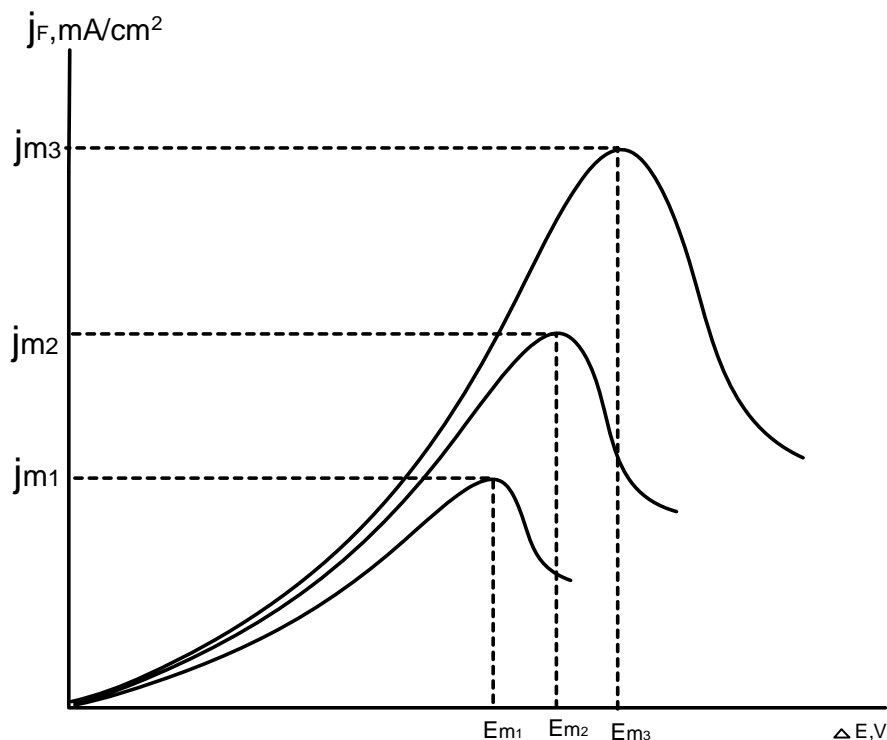
$$E_m = E_0 + \frac{RT}{2nF} \ln \frac{D_R}{D_0} - 1,1 \frac{RT}{nF} \quad (7)$$

Jei krūvio pernešimo stadija nėra pilnai grįžtama, srovės tankio maksimumo padėtis E_m ima pastebimai priklausyti nuo elektrodo potencialo skleidimo greičio (3 pav.), todėl ši priklausomybė dažnai naudojama krūvio pernešimo stadijos grįžtamumo kriterijumi. Negrįžtamos elektrodinės reakcijos atveju E_m priklausomybę nuo V apsprendžia katodinio proceso pernešimo koeficientas (α):

$$\frac{\partial E_m}{\partial V} = - \frac{RT}{2\alpha nF} \quad (8)$$

Šiuo atveju pakinta ir j_m priklausomybė nuo V :

$$j_m = 0,493 n C_0 \sqrt{\frac{\alpha F^3 D_0 V}{RT}} \quad (9)$$



3 pav. Voltamperinės priklausomybės, kai elektrodinė reakcija yra negrįžtama. Katodinės srovės tankio maksimumai (j_{m1} , j_{m2} , j_{m3}) ir jų potencialai (E_{m1} , E_{m2} , E_{m3}) atitinka skirtingus ($V_3 > V_2 > V_1$) potencialo skleidimo greičius.

Kaip matyti iš (6) ir (9) lygčių, abiem atvejais stebimos tiesinės j_m priklausomybės nuo \sqrt{V} , skiriasi tik nuolinkio koeficientai. Tam tikrą E_m priklausomybę nuo V , net ir pilnai grįžtamai elektrodinei reakcijai sukelia tirpalo elektrinė varža, todėl būtina užtikrinti kuo didesnę laidumą (pridedant foninio elektrolito) bei pagal galimybes sumažinti atstumą tarp tiriamojo ir palyginamojo elektrodų.

Darbo tikslas. Sumontuoti turintį tiesinę potencialo skleistinę potenciostatą. Nustatyti 6 elektrocheminės reakcijos katodines voltamperines priklausomybes. Įvertinti krūvio pernešimo stadijos grįžtamumą ir apskaičiuoti oksiduotos formos difuzijos koeficientą.

Darbo priemonės. Du operaciniai stiprintuvai, jų maitinimo šaltinis ($\pm U_m$), galvanostatuojantis ir srovės nuskaitymo rezistoriai, integruojantis kondensatorius, pastovios įtampos šaltinis, saviraštis, voltmetras, chronometras, jungiamieji laidai, elektrocheminė celė su elektrodais, reagentai.

Darbo eiga. Sumontuojamas 2 pav. pavaizduotas potenciostatas ir matuojant voltmetru įtampą U_2 patikrinamas potencialo skleidimo greitis: pasirinkus $R_I = 10 \text{ M}\Omega$ ir $C = 10 \text{ }\mu\text{F}$, bei nustačius I šaltinio įtampą $U_I = 1 \text{ V}$, skleidimo greitis pagal (4) lygtį turėtų būti 10 mV/s , atitinkamai $U_I = 10 \text{ V}$ turėtų apspręsti $V = 0,1 \text{ V/s}$ ir t.t. Prijungus prie potenciostato elektrocheminę

celeį ir dvikoordinatį saviraštį, nustatomos 6 katodinės voltamperinės priklausomybės, keičiant potencialo skleidimo greitį nuo 0,2 V/s iki 0,01 V/s. Saviraščio 2 “X”(potencialo) koordinatės jautrumas nustatomas 0,05 V/cm, o “Y” (srovės) parenkamas taip, kad srovės maksimumo momentu (esant 0,2 V/s skleidimo greičiui) saviraštis išnaudotų 50-100% srovės registravimui skirto aukščio. Tokiu būdu parinkus “Y” koordinatės jautrumą A (V/cm), apskaičiuojamas srovės tankio mastelis:

$$Y = \frac{A}{R_2 S} \quad (10)$$

kur S – tiriamojo elektrodo plotas. Jei parinkta $A = 0,5$ V/cm, o naudoto elektrodo $S = 0,15$ cm², tai esant $R_2 = 2$ k Ω gausime $Y = 1,67 \frac{\text{mA/cm}^2}{\text{cm}}$, t.y. kiekvienas cm “Y” koordinatėje atitiks 1,67 mA/cm² srovės tankį. Sugradavus saviraščio koordinates “mA/cm²” ir “V”, paruošiamas tiriamojo elektrodo paviršius ir nustatomos visos voltamperinės priklausomybės.

Darbo rezultatų apdorojimas. Jei nustatytos E_m reikšmės nepriklauso nuo elektrodo potencialo skleidimo greičio, arba ši priklausomybė nežymi (iki 50 mV), priimama, kad tirtos elektrocheminės reakcijos krūvio pernešimo stadija yra grįžtama ir oksiduotos formos difuzijos koeficientas apskaičiuojamas pagal (6) lygtį. Jei E_m stipriau priklauso nuo V , tai pirmiausiai pagal (8) lygtį įvertinamas α dydis, o D_0 apskaičiuojamas panaudojus (9) lygtį. Darbo aprašyme pateikiamos visos voltamperinės priklausomybės, o taip pat iš jų nustatytos $E_m - V$ ir $j_m - V^{1/2}$ priklausomybės.

Literatūra

1. U.Tietze, Ch.Schenk. Halbleiter – Schaltungstechnik // Springer – Verlag, Berlin–New York. 1980.
2. Методы измерения в электрохимии (под ред. Егера Э., Заклинда А.) // Мир, Москва, 1977.
3. В.И.Кравцов. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов // Химия, Ленинград, 1985.

T U R I N Y S

1. Pernašos skaičiai	3
2. Elektrolitų tirpalų laidumas	7
3. Druskos tirpumo įvertinimas iš elektrinio laidumo matavimų	12
4. Standartinio oksidacijos-redukcijos potencialo nustatymas	14
5. Potenciometrinis antros eilės elektrodo tyrimas	19
6. Elektrocheminio elemento termodinamika	22
7. Druskų tirpumo sandaugų nustatymas potenciometrinio titravimo metodu	25
1A. Elektrocheminio impedanso metodas	30
2A. Difuzijos impedanso tyrimas	36
3A. Kompleksinių junginių disociacijos konstantų nustatymas potenciometrinio metodu	41
4A. Metalų elektronusodinimo tyrimas	45
5A. Chronopotenciometrija	49
6A. Chronoamperometrija	52
7A. Difuziniai potencialai	54
8A. Potenciostato montavimas ir voltamperinių priklausomybių nustatymas	56