

УДК 544.653+543.257.2

Д.К. Мендалиева, *З.Х. Кунашева, Г.И. Утепкалиева

Западно-Казахстанский государственный университет им. М. Утемисова, Казахстан, г. Уральск

*E-mail: Kunasheva@mail.ru**Электроаналитические свойства молибденового электрода и термодинамические характеристики электродных процессов на границе раздела фаз**

Выбраны оптимальные условия для применения молибденового электрода в качестве индикаторного электрода при потенциометрических измерениях. Для сопоставления полученных результатов применялся промышленный платиновый электрод. Установлены основные электроаналитические свойства электрода в растворах солей металлов. Выявлено, что изученные ионы металлов обладают схожими электродными функциями и чувствительность исследуемого электрода выше, чем на платиновом электроде. Определены температурные коэффициенты электродвижущей силы на молибденовом электроде. Рассчитаны термодинамические характеристики электродной реакции.

Ключевые слова: электрод, потенциал, молибден, функция, потенциометрия, энергия Гиббса, энтальпия, энтропия.

D.K.Mendaliyeva, Z.Ch.Kunasheva, G.I.Utepkaliev

Electro-analytical properties of molybdenum electrode and the thermodynamics characteristics of electrode processes at the interfaces

The optimal terms for application of molybdenum electrode as an indicator electrode at the potentiometer measuring were defined. For comparison an industrial platinum electrode was used. Basic electro-analytical properties of electrode in metal salts solutions were found. The ions of metals possess similar electrode functions. The sensitiveness of the investigated electrode is higher than on a platinum electrode. The temperature coefficients of electromotive force on molybdenum electrode were determined. Thermodynamic characteristics of electrode reaction were calculated.

Keywords: electrode, potential, molybdenum, function, potentiometry, energy of Gibbs, enthalpy, entropy.

Д.К. Мендалиева, З.Х. Кунашева, Г.И. Утепкалиева

Молибден электродының электроаналитикалық қасиеттері және фазалар бөліну шекарасындағы электродтық үрдістердің термодинамикалық сипаттамалары

Потенциометрлік өлшеулерде молибден электродын индикаторлық ерітінді ретінде қолдану үшін қолайлы жағдайлар таңдалды. Алынған нәтижелерді салыстыру үшін өнеркәсіптік платина электроды қолданылды. Электродтың металдардың тұздары ерітінділеріндегі негізгі электроаналитикалық қасиеттері орнықтырылды. Зерттелген металл иондарының электродтық функциялары ұқсас және зерттелген электродтың сезгіштігі платина электродына қарағанда жоғары екендігі айқындалды. Молибден электродындағы электрқозғаушы күшінің температуралық коэффициенті анықталды. Электродтық реакцияның термодинамикалық сипаттамалары есептелді.

Түйін сөздер: электрод, потенциал, молибден, функция, потенциометрия, Гиббс энергиясы, энтальпия, энтропия.

Введение

Одним из направлений электрохимии, а также электроаналитической химии является поиск новых материалов для создания индикаторных

электродов. Металлические индикаторные электроды в большинстве своем обладают высокой электропроводностью, химической и термической стабильностью, удобством в изготовлении, эксплуатации и хранении.

В ряде обзорных работ [1] и монографий [2] обобщаются результаты исследований по разработке электродов различной природы, определяющие интенсивное развитие вольтамперометрии и потенциометрии.

Эксперимент

В качестве индикаторного электрода для изучения электрохимических реакций, протекающих на границе раздела фаз, использован металлический молибденовый электрод. Для сопоставления полученных результатов применялся также широко используемый в электрохимической практике платиновый электрод. Для изготовления электрода использовался металлический молибден (99,95%).

Проволока из молибдена диаметром 0,1 см помещалась в цилиндрический стержень из плотного молибденового стекла, конец стержня запаивался, полировался. Токоотводом служила свободная часть проволоки. Перед использованием электрод выдерживался в воде в течение суток, для проверки плотности прилегания стержня к металлической проволоке и герметичности конструкции. Непосредственно перед экспериментом поверхность, контактирующая с раствором, зачищалась до зеркального блеска с применением полировочных суспензий (Leco Corporation, USA) с размерами частиц: 3,0; 1,0; 0,05 микрон. В качестве полировочной основы применяли специальные нейлоновые полировочные диски (Leco Corporation, USA) промывали дистиллированной водой и протирали фильтровальной бумагой. Для сравнения использовали платиновый электрод заводского изготовления. Электродом сравнения во всех случаях служил хлорсеребрянный электрод ЭВЛ-1МЗ.

Измерения проводили при помощи иономера универсальный ЭВ-74 и иономера Анион-4000, снабженных термодатчиками, электролитическим ключом и термостатируемой ячейкой.

При проведении исследований необходимо выполнение ряда условий, обеспечивающих надежность результатов. Функционирование электрода зависит от активности ионов, в связи с этим поддерживалась постоянная ионная сила растворов, в качестве фоновой раствора

использован 1,0 М KNO_3 . Сохранение постоянного значения рН является существенным с точки зрения оптимизации параметров электродной функции и сохранения химической формы потенциалоопределяющих ионов. рН растворов поддерживались добавлением 0,1 моль/л HNO_3 и KOH .

Значения рН растворов измерялись с помощью рН-метра Mettler Toledo. Калибровка осуществлялась с применением стандартных буферных растворов и стеклянного электрода ЭСЛ-63-07.

Соблюдение постоянства температуры не менее важно при проведении потенциометрических исследований, т.к. температура влияет не только на величину электродного потенциала, но и на степень гидратации (сольватации) потенциалоопределяющих ионов, их форму нахождения. Термостатирование осуществлялось при помощи цифрового термостата TW-2.02 ($T=298\text{K}$).

Для проведения прямых потенциометрических измерений в качестве солей исследуемых металлов выбраны нитраты, т.к. это исключает возможность образования твердой фазы на границе раздела фаз.

Результаты и обсуждение

Измерение электродвижущей силы и установление электродной функции электродов к различным ионам позволяет сделать вывод о возможности применения их в качестве индикаторных в вариантах потенциометрии. Одним из важных факторов определяющих возможность использования того или иного материала в качестве индикаторного электрода является время установления стабильного потенциала, свидетельствующее о скорости установления обратимого электрохимического процесса на границе раздела фаз.

Кинетические кривые установления электродного потенциала на молибденовом электроде показывают, что время установления электродного потенциала находится в интервале 1,0-1,5 мин и с увеличением концентрации потенциалоопределяющих ионов время установления стабильного потенциала уменьшается (рис. 1), воспроизводимость результатов составляет ± 2 мВ.

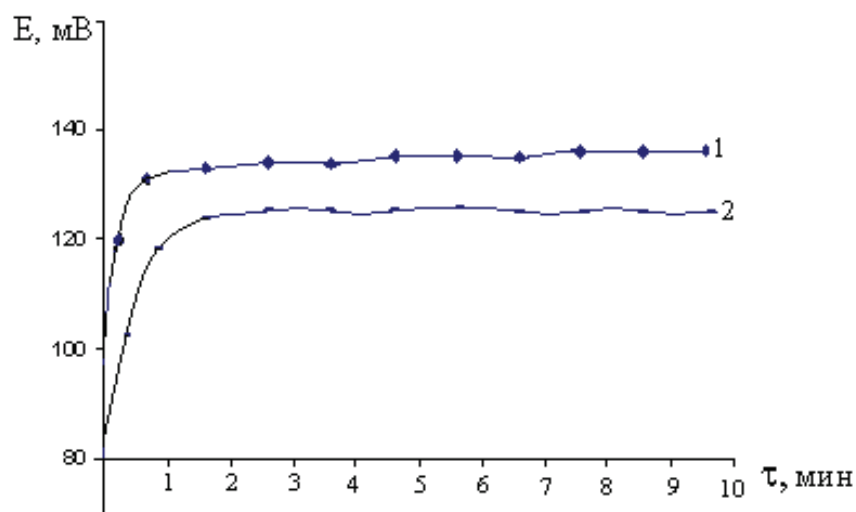


Рисунок 1 – Кинетические кривые электродного потенциала молибденового электрода в растворах ионов хрома (III) концентрации $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л (1) и $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л (2)

Для выявления pH-зависимости измерены потенциалы молибденового электрода в растворах с pH 2-8, которые поддерживались добавлением 0,1 моль/л HNO_3 или KOH в фоновой электролит. Результаты измерений электродного потенциала в зависимости от значения pH пред-

ставлены на рисунке 2, где полученные результаты сопоставлены со стеклянным электродом. Учитывая pH-зависимость потенциала молибденового электрода, прямые потенциометрические исследования проводились при постоянном значении pH равном 6,5.

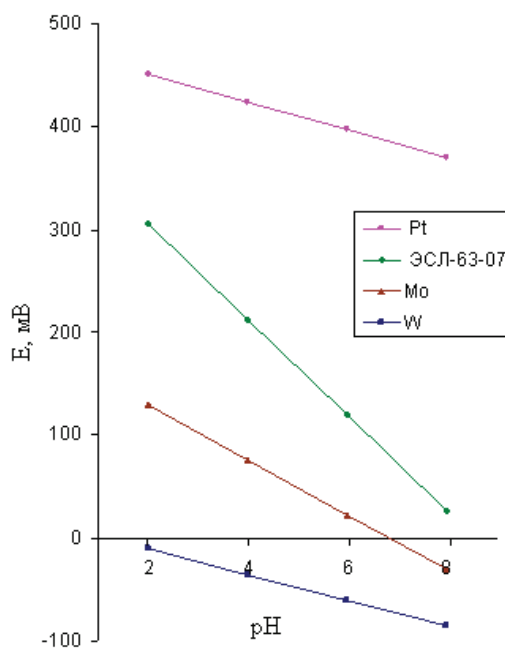


Рисунок 2 – Зависимость потенциала молибденового и вольфрамового электродов от pH в сравнении с платиновым и стеклянным электродами

Для выяснения электродной функции к ионам металлов выбраны ряд катионов d-элементов (Cr^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) p – элементов (Pb^{2+}), s – элементов (Sr^{2+}).

На рисунках 3, 4 приведены зависимости электродной функции молибденового электрода и сравнительные данные электродной функции Pt-электрода. Приведенные результаты показы-

вают, что для d-элементов область функционирования молибденового электрода лежит в интервале концентраций $1,0 \cdot 10^{-6}$ – $1,0 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Линейность электродной функции сохраняется во всем исследуемом диапазоне концентраций. Для p и s – элементов отклик имеет место при всех концентрациях, линейность наблюдается в интервале концентраций $1,0 \cdot 10^{-4}$ – $1,0 \cdot 10^{-1}$ моль/л.

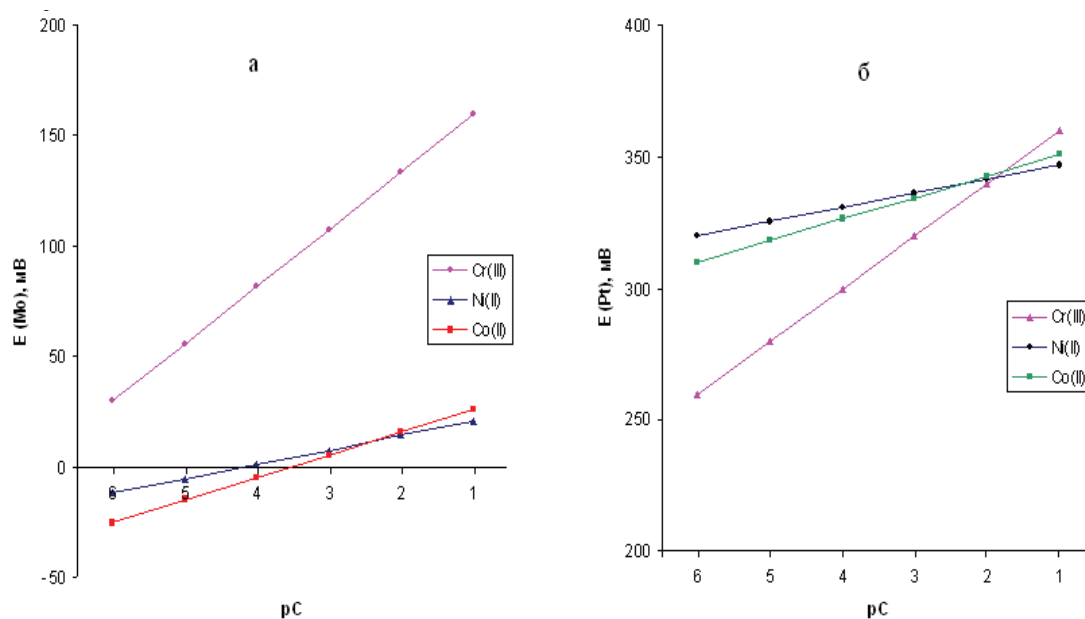


Рисунок 3 – Электродные функции молибденового (а) и платинового (б) электродов в растворах Cr^{3+} , Co^{2+} и Ni^{2+}

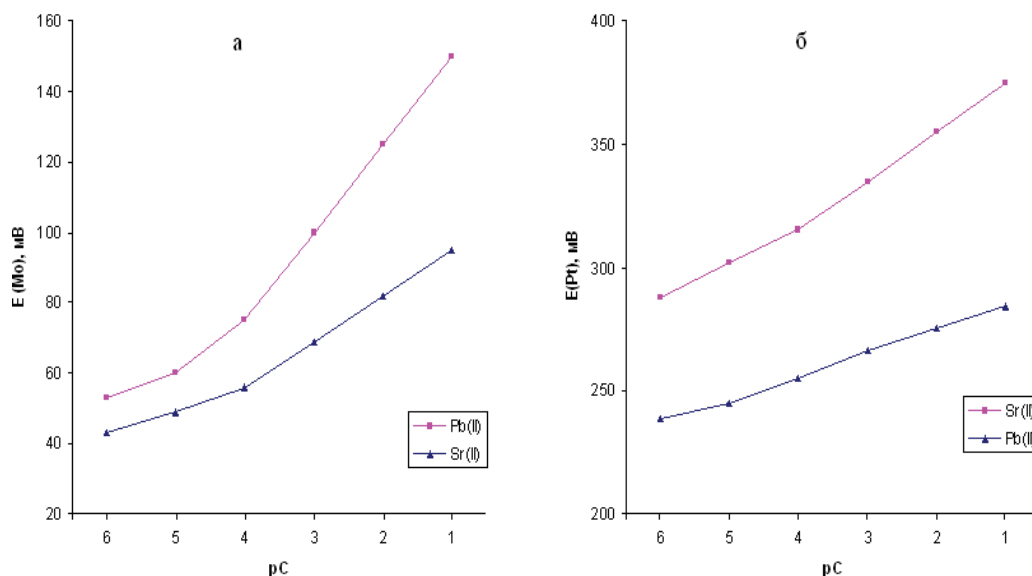


Рисунок 4 – Электродные функции молибденового (а) и платинового (б) электродов в растворах солей Pb^{2+} и Sr^{2+}

Некоторые электродные характеристики молибденового электрода в сравнении с платиновым приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Электрохимические характеристики молибденового электрода

Определяемый ион		Cr ³⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Sr ²⁺
Время отклика	Mo	не более 1,5 минут							
	Pt	30-40 секунд							
Среднее значение Δ	Mo	26	10	7	29	11	11	25	12
	Pt	20	9	6	22	9	10	20	9

Как видно из таблицы, время установления стабильного потенциала для молибденового электрода во всех исследованных растворах солей не превышает 1,5 мин, что положительно характеризует молибденовый электрод. Значения $\Delta E/\Delta pC$, т.е. чувствительность молибденового электрода к изученным катионам выше аналогичных для платинового электрода. Следует отметить, наибольшую чувствительность молибденовый электрод к ионам хрома (III), меди (II), свинца (II), причем значение крутизны для ионов хрома (III) выше нернстовской в 1,3 раза. Полученные результаты показывают,

что изученные ионы обладают схожими электродными функциями, однако во всех случаях чувствительность молибденового электрода к изученным ионам выше, чем на платиновом электроде.

Измерение ЭДС обратимых электрохимических цепей при различной температуре позволяет определить термодинамические характеристики электрохимических реакций, протекающих на границе раздела фаз.

На рисунке 5 приведены зависимости потенциала молибденового электрода от концентрации ионов Cd²⁺ при различной температуре.

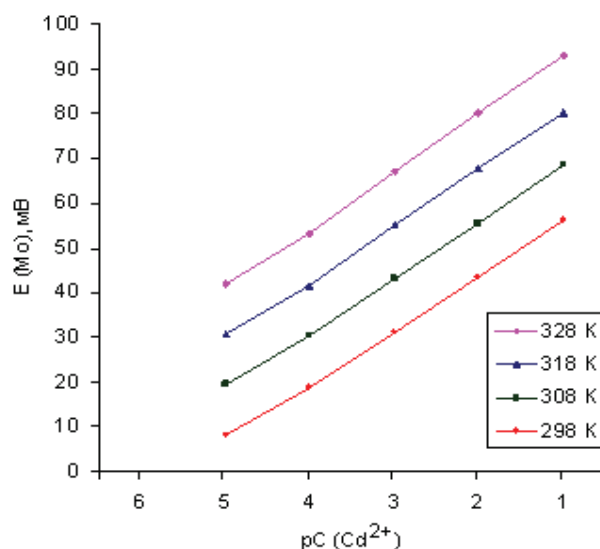


Рисунок 5 – Зависимость потенциала Мо-электрода от концентрации ионов Cd²⁺ при различной температуре

Из рисунка следует, что потенциал молибденового электрода меняется линейно с изменением концентрации в интервале $1,0 \cdot 10^{-5}$ –

$1,0 \cdot 10^{-1}$ моль/л при всех исследованных температурах. Чувствительность электрода к ионам Cd²⁺ практически не меняется. Из проведенных

исследований рассчитаны температурные коэффициенты (таблица 2), которые имеют положительные значения. Знание температурного

коэффициента позволили рассчитать термодинамические характеристики электродной реакции (таблица 3).

Таблица 2 – Температурные коэффициенты ЭДС электродных процессов на Мо электроде в растворах Cd^{2+} при различной концентрации

$pC [\text{Cd}^{2+}]$		1	2	3	4	5
$\frac{dE}{dT}$	Мо	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$

Таблица 3 – Термодинамические функции электродных процессов на Мо электроде в растворах Cd^{2+} при различной температуре

T, K	$pC [\text{Cd}^{2+}]$	1	2	3	4	5
$\Delta_r G, \text{кДж/моль}$						
298		-9,8	-8,4	-5,9	-3,6	-1,6
308		-13,2	-10,7	-8,3	-5,9	-3,8
318		-15,8	-13,1	-10,6	-8,1	-5,9
328		-17,9	-15,4	-12,9	-10,2	-8,1
$\Delta_r S, \text{Дж/моль} \cdot K$						
298		237,1	235,4	231,5	218,1	216,1
308		237,3	235,4	231,5	218,3	216,1
318		237,4	235,4	231,5	218,3	216,1
328		237,4	235,4	231,6	218,3	216,1
$\Delta_r H, \text{кДж/моль}$						
298		59,9	61,8	63,1	61,4	62,8
308		59,9	61,8	63,1	61,4	62,8
318		59,9	61,8	63,1	61,4	62,8
328		59,9	61,8	63,1	61,4	62,8

Изменение энергии Гиббса определяется энтальпийным и энтропийным факторами. Поскольку значения энтальпии имеют положительные значения, это свидетельствует о превалировании энтропийного фактора в процессе установления равновесия, т.к. $T\Delta S > \Delta H$, и как следствие этого $\Delta G < 0$. Полученные данные показывают, что процесс установления равновесия с повышением температуры и увеличением концентрации потенциалопределяющих ионов облегчается.

Электродная функция достаточно воспроизводима, это дает возможность использования молибденового электрода в качестве индикаторного в потенциометрическом титровании.

В потенциометрическом титровании электрод, используемый для индикации, должен быть чувствительным либо к определяемому иону, либо к титранту.

Известно [3], что комплексон III ($\text{Na}_2\text{ЭДТА}$) широко применяется в качестве титранта при потенциометрическом титровании ионов меди

(II), свинца (II) и др. учитывая, это было проведено потенциометрическое ионов меди (II), свинца (II), цинка на металлическом молибденовом электроде.

Концентрация модельных растворов и титранта варьировалась в пределах $1,0 \cdot 10^{-2}$ – $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, pH титруемого раствора поддерживалась 6,5. Наилучшие результаты получены при концентрации катионов $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л и титранта – 0,025 моль/л (рис. 6).

Кривые титрования характеризуются четко

выраженными скачками титрования. В случае ионов свинца (II) кривая титрования имеет скачок в области потенциалов 61–181 мВ (величина скачка 120 мВ). В случае ионов меди (II) величина скачка составляет 50 мВ (85–135 мВ); ионы цинка оттитровываются со скачком титрования в области потенциалов (–112)–(–82) мВ. Величина скачка потенциала составляет 30 мВ. Кривые титрования изученных ионов согласуются с экспериментальными данными прямой потенциометрии.

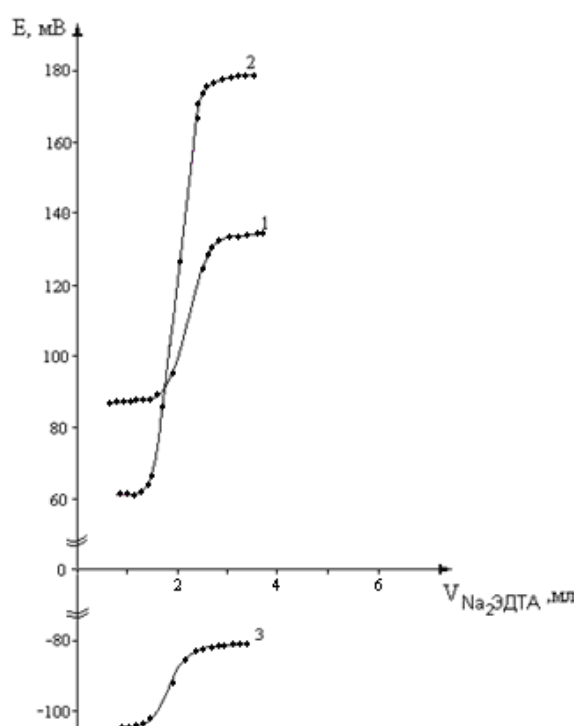


Рисунок 6 – Кривые потенциометрического титрования $1,0 \cdot 10^{-3}$ М растворов Cu^{2+} (1), Pb^{2+} (2) и Zn^{2+} (3) раствором $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ на молибденовом электроде

Выводы

В результате проведенных исследований обоснованы и определены рабочие условия функционирования молибденового электрода; определены основные электродные характеристики (электродная функция, интервал концентраций потенциалопределяющих ионов, время установления стабильного потенциала) в растворах солей d-, p-, s- элементов. Показано, что равновесие устанавливается самопроизвольно и

определяющим является энтропийный фактор. Полученные результаты дают предпосылки для использования молибденового электрода в качестве индикаторного в комплексонометрическом потенциометрическом титровании.

Исследования выполнены в рамках государственного заказа по бюджетной подпрограмме «Грантовое финансирование научных исследований».

Литература

- 1 Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Шайдарова Л.Г. Наукометрический анализ публикаций по электрохимическим методам анализа // Матер. межд. науч. конф. «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий». Томск, 2006. – Т. 1. – С. 95 – 100.
- 2 Будников Г.К., Майстренко В.Н., Муринов Ю.И. Вольтамперометрия с модифицированными и ультраэлектродами. – М.: Наука, 1994. – 240 с.
- 3 Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование М.: Химия, 1970. – 360 с.

References

- 1 Budnikov G.K., Evtjugin G.A., Shajdarova L.G. Scientometric analysis of publications on electrochemical methods of analysis. [*Naukometricheskij analiz publikacy po jelectrohimicheskim metodam analiza*]. Mater. mezhd. nauch. konf. «Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology at the Turn of the Millennium». Tomsk, 2006. 1. P. 95 – 100.
- 2 Budnikov G.K., Maystrenko V.N., Murinov Yu.I. Voltammetry with modified and ultraelektrodami. [*Vol'tamperometrija s modifizirovannyimi i ul'trajelektrodami*]. Moscow: Nauka, 1994. 240 p.
- 3 Shvarcenbah G., Flashka G. Complexometric titrations. [*Kompleksonometricheskoe titrovanie*] Moscow: Khimiya, 1970. 360 p.