

# Электрохимические эффекты

Автор: Калдыбаев Рауан

Редактор: Олжабаев Асылбек

Электрохимические эффекты - неизвестное мне пока явление, которое я буду исследовать в этой статье. Я приведу некоторые свои наблюдения и выдвину несколько гипотез. Вероятно, многие из вас, химики, уже знают то, о чем здесь будет написано. Но даже если знаете, все равно почитайте. Эксперимент никогда не сходится с теорией. И так, начнем. Сначала уясним, что я имею в виду под электрохимическими эффектами. Недавно я заметил, что если погрузить два металлических электрода в раствор электролита, на них появляется небольшое напряжение. Появление напряжения из-за взаимодействия электродов с жидкостью я и буду называть электрохимическим эффектом. Возможно, в остальном мире под словосочетанием «электрохимический эффект» понимается что-то другое. Не обращайте на это внимания.

Для того чтобы наблюдать электрохимический эффект, подготовьте раствор щелочи, кислоты или соли - неважно. Затем опустите в него два металлических электрода и подсоедините к ним вольтметр. Вы заметите, что между контактами есть напряжение в несколько милливольт. При малейшей тряске напряжение на контактах будет по непонятным причинам изменяться.

Это явление удивило меня, и я решил изучить его поподробнее. Для этого измерения необходимо проводить с некоторой точностью. **Температура поддерживается постоянной и равной 0 градусов Цельсия. Давление атмосферное. Для уменьшения вибрации вся установка ставится на пол.**

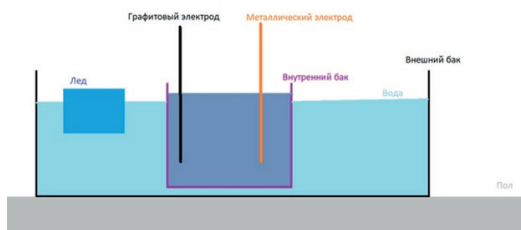


Схема используемой установки приведена выше. Следует отметить её невероятную чувствительность к тряске. Если пройти в нескольких метрах от нее, можно заметить изменение напряжения в десять милливольт.

## Приступим к измерениям

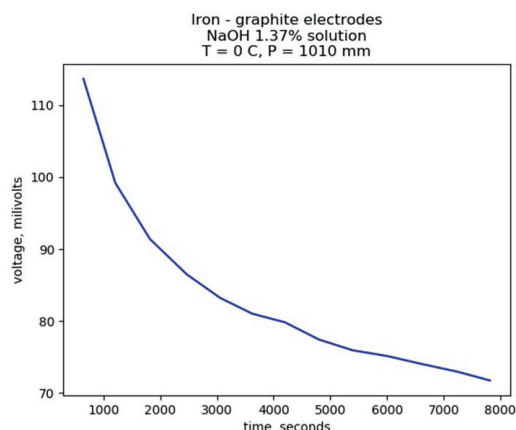
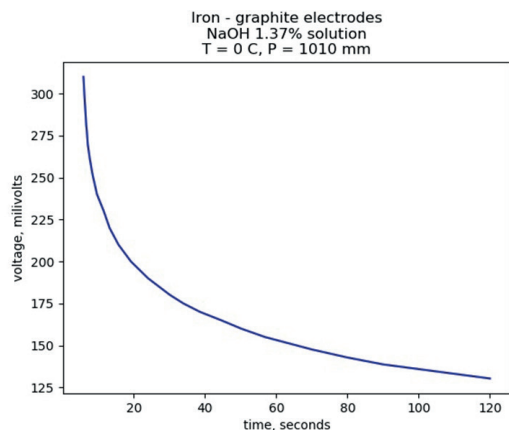
Для начала, измерим зависимость напряжения от времени в случае отсутствия вибрации и других внешних факторов. Будем использовать железный электрод вместе с графитовым. **Важное предположение: графит не создает напряжение и никак не реагирует с раствором.** Данное предположение подтверждается экспериментом. В качестве электролита будем использовать гидроксид натрия NaOH. Выбран именно этот химикат просто потому, что его у меня очень много.

**Перед экспериментом гвоздь зачищался с помощью дрели и наждачной бумаги.**

Для измерения напряжения будем использовать цифровой мультиметр DT838, очень дешевый и известный за свои неправдоподобные показания. Однако в данном случае

погрешностью мультиметра можно пренебречь, так как едкий натр всё равно довольно грязный, технического качества.

Вот результаты измерений.



Как видите, первый график получился довольно ровным. Во втором случае, вероятно, следовало бы взять больше экспериментальных точек.

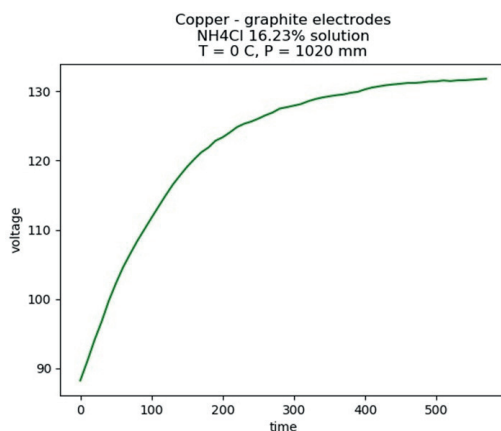
## Немного теории

Как видите, график убывает. Вероятно, это связано с нерастворимостью гидроксида железа в воде. Гидроксид железа остается на гвозде в виде корочки и мешает протеканию реакции. Видно, что график довольно близко похож на график показательной функции. Это как раз подтверждает мою теорию. Однако точно сказать нельзя, так как было проведено недостаточно экспериментов. Проведем еще.

## Проведем еще эксперименты

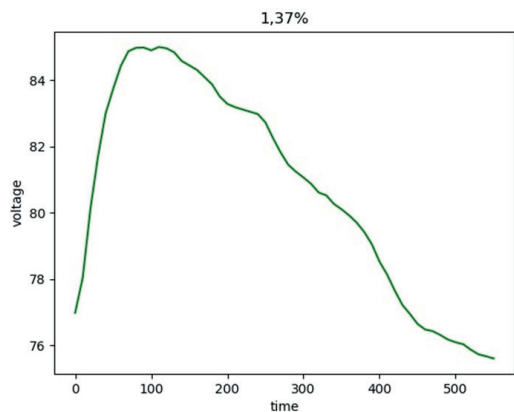
Так как гидроксиды железа и меди нерастворимы в воде, они усложняют эксперимент. Возьмем лучше нашатырь  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . При реакции с медью и железом образуется соответствующий хлорид и аммиак. Хлориды обоих металлов в воде растворимы. Выделяющимся аммиаком, вероятно, можно пренебречь. Сначала получим график для максимальной возможной концентрации раствора.

Так как в этой части статьи измерения будут вестись с помощью Arduino, значения напряжения будут записываться в АЕ = 5/1024 вольт. Arduino используется для увеличения частоты измерения. АЕ используются, потому что они удобнее в данном случае — ведь напряжение изменяется обычно в пределах 100 АЕ. Обратите внимание на то, что медь с нашатырем теоретически не реагирует, то есть все напряжение вызвано внешними загрязнениями.

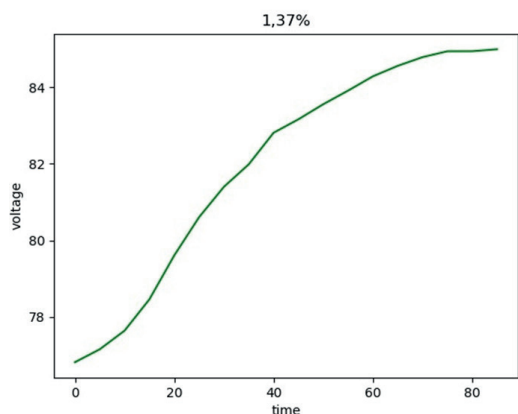


Как видите, на этот раз ситуация совершенно другая. Теперь график со временем растет; он очень похож на логарифм или квадратный корень.

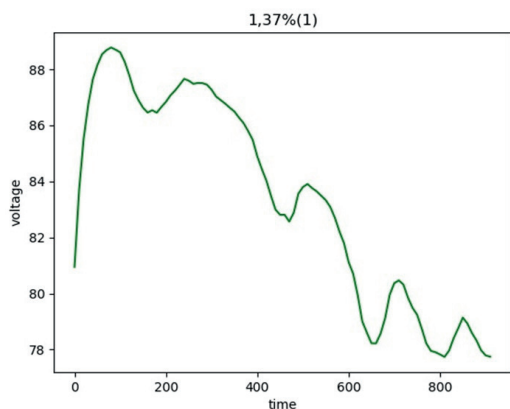
Измерим теперь зависимость напряжения от времени для разных концентраций.



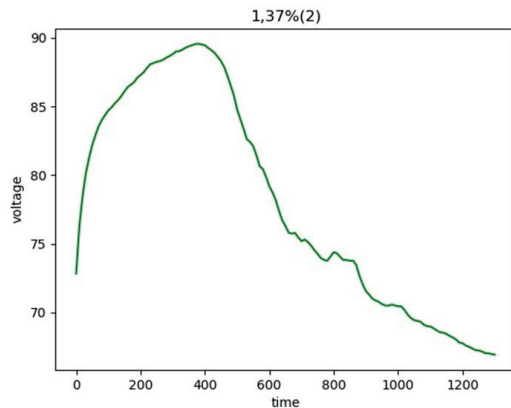
Выглядит как экспериментальная ошибка. Действительно, ведь это же бессмыслица! После своего пика график стал опускаться вниз по ломаной траектории. Однако посмотрите на первые 90 секунд.



Выглядит похоже на «правильный» график. Измерим еще раз.

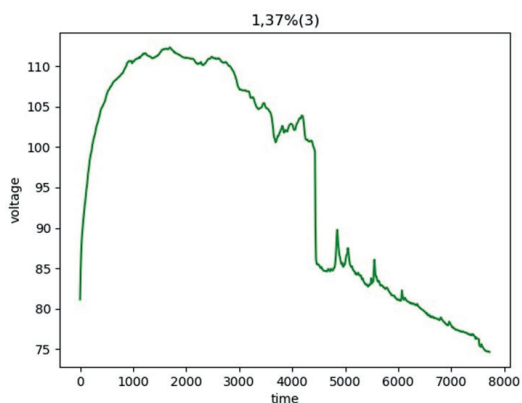


Стоит отметить, что во втором случае контакты находились ближе друг к другу, чем в первом. Попробуем теперь поставить их так близко, как получится.



Нонсенс! Теперь напряжение, наоборот, меняется медленнее. Чем это можно объяснить? Возможно, напряжение меняется настолько быстро, что мы не замечаем изменения. Возможно, оно и вовсе почти не меняется. Эксперимент даст ответы.

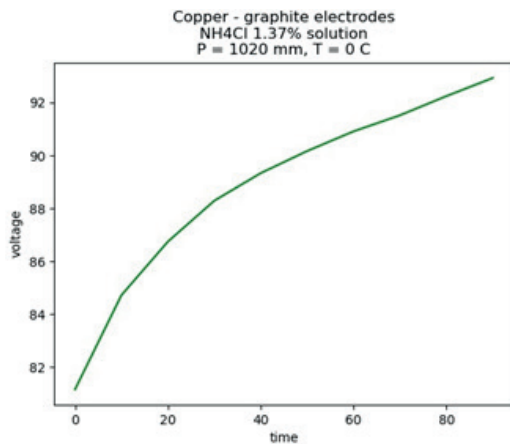
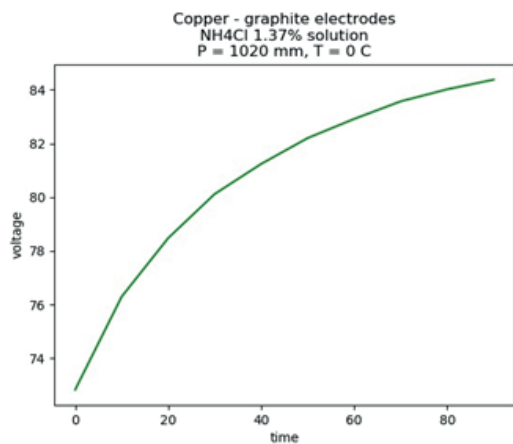
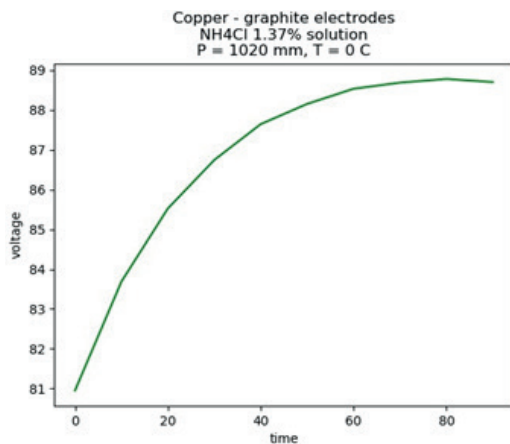
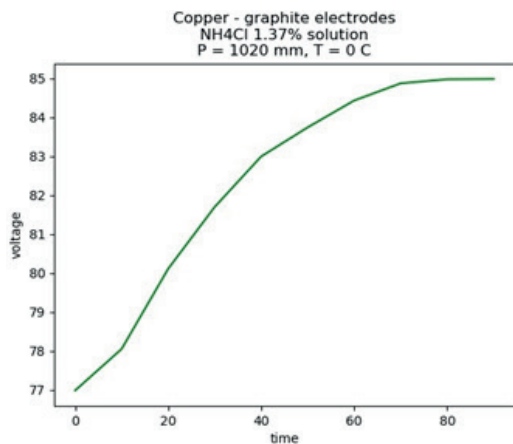
Разведем теперь электроды как можно дальше.



Как видите, график очень похож на тот, что получился в прошлый раз. Только теперь реакция протекает гораздо дольше. Очень резкое падение напряжения на 4000 секунде объясняется тем, что в ходе эксперимента закончилась память, и замечено это было не сразу. Однако, не смотря на неидеальность измерений, можно заметить присутствие колебаний. Это — не экспериментальная ошибка. Измерения проводились 100 раз в секунду, затем значения усреднялись по времени за 10 секунд. То есть одной точке на графике соответствует 1000 измерений. Отсюда следует вывод, что колебания присутствуют.

Обратите внимание, что медь, теоретически, с соляной кислотой не реагирует, то есть в реакции замешаны только внешние загрязнения.

Так же обратите внимание на то, что каждый раз, в самом начале, напряжение растет по одному и тому же закону. Снизу приведены обрезанные графики.

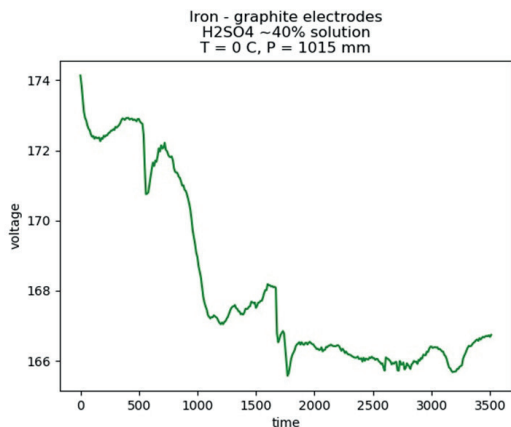


Как видите, график похож на логарифм или повернутую параболу. Так же, напряжение всегда держится в районе 80 АЕ. Графики сходны, а значит, измерения можно назвать относительно точными. Обратите так же внимание на то, что рост напряжения останавливается каждый раз примерно на 100 секунде.

## Проведем еще измерения

Вы, могли бы подумать, что следовало бы вместо нашатыря и гидроксида натрия с медной проволокой использовать что-нибудь более предсказуемое, например железные гвозди с серной кислотой. Сульфат железа растворим в воде, а значит, не будет образовывать осадка. Серная кислота является достаточно сильной и даст относительно высокое напряжение. Одни достоинства! Поэтому я взял автомобильный электролит и гвоздь. Вот, что получилось.

## Гвоздь предварительно не был очищен.



Выглядит как курс тенге, но на самом деле все гораздо интереснее. Вначале, как видите, напряжение максимально. Затем оно проваливается, поднимается и резко падает. Затем так же еще раз, и еще. Чем можно объяснить такое необычное поведение?

## Время для теории

Изменения напряжения, вероятно, обуславливаются появлением некой пленки вокруг электрода, которая влияет на получающееся напряжение. Этот вариант кажется мне наиболее логичным, так как изменением состава жидкости в целом, мне кажется, можно пренебречь из-за несущественно малой по сравнению с массой раствора массы электродов.

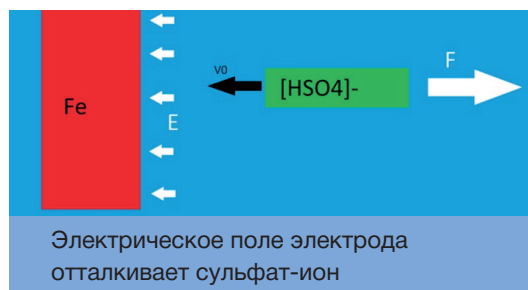
Появление напряжения можно объяснить так: представьте себе кристалл железа. Вдруг подлетает ион  $[\text{HSO}_4]^-$  и забирает один атом железа себе, превращаясь в  $[\text{FeHSO}_4]^{2+}$ . В результате у металла остаётся 3 лишних электрона, и электрод получает отрицательный заряд. Это подтверждается опытом.

Изломы графика напряжения от времени для серной кислоты объясняются тем, что во время реакции выделяется значительное количество водорода. Газ скапливается на электроде и затрудняет реакцию. Затем, пузырь срывается и улетает, оставляя голый электрод на произвол судьбы. Хотя, с другой стороны, напряжение должно было наоборот возрасти, а не упасть, как оно делает. Но «теория пузырей» даёт хоть частичное объяснение пульсации напряжения.

«Теория пузырей» так же объясняет необъяснённые ранее колебания напряжения в случае с нашатырем и медью — при реакции образуется аммиак  $\text{NH}_3$ , который затем скапливается в пузырьки и улетает. В этом случае пузырение заметно не так сильно, потому что аммиак быстро заново растворяется в воде. Скорее всего, напряжение в разных экспериментах было разным из-за разного наклона электродов. По-разному наклоненные электроды имеют разную способность удерживать пузырьки.



А теперь, возможно, самый сложный вопрос — почему устанавливается именно данное, определенное напряжение? Вот мой ответ на этот вопрос. В стакане протекает некоторая реакция, в ходе которой от металла отщепляются атомы. Протеканию этой реакции препятствуют загрязнения на металле и создаваемое электродом электрическое поле.



При некотором напряжении  $E$  достигается равновесие, при котором приток заряда как раз равен его утечке.

Конечно, все эти теории не совсем правдоподобны и требуют значительной доработки.

## Гипотезы

Мне кажется логичным, что теоретически возможное максимальное напряжение должно определённым образом зависеть от электроотрицательности используемого металла и состава используемого раствора. Так же оно должно расти с температурой, концентрацией и давлением. Магнитное поле вряд ли сильно повлияет на исход эксперимента, однако с ним тоже стоит поэкспериментировать.

## Новые способы измерения

В будущем я планирую продолжить этот эксперимент, увеличив точность и определённую экспериментов. Измерения, проведенные мной, были неточными в силу небольшого количества образцов и ненадежными из-за большого числа не учтенных заранее переменных. В будущем, нужно этого избегать.

Во-первых, нужно сконструировать установку с возможностью одновременного наблюдения за большим числом образцов. Благо, у

Arduino имеется целых 16 аналоговых входов, то есть за раз можно вести наблюдение за 16 образцами.

Во-вторых, нужно заменить реакции с образованием газа или нерастворимого осадка на более простые реакции с образованием корочки, например,  $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 = \text{Cu} + \text{FeSO}_4$ . Иными словами, на железном электроде должен будет образовываться налет из меди.

В-третьих, нужно измерить поведение ячейки под внешним ЭДС, проще говоря, подать на электроды напряжение и измерять ток.

В-четвертых, нужно использовать чистые лабораторные химикаты вместо найденного на стройке едкого натра и гвоздей с миллиметровым слоем ржавчины.

В-пятых, нужно измерить зависимость напряжения от температуры.

В-шестых, нужно систематизировать результаты и вывести упрощенную теоретическую зависимость, а так же выработать правдоподобную теорию.

Если вам понравилась эта статья, то рекомендуем ознакомиться с другими статьями Рауана.

