



Univerza v Mariboru

---

Fakulteta za kemijo  
in kemijsko tehnologijo

Mojca Slemnik, Regina Fuchs - Godec

## POJAVI NA POVRŠINAH

zbrano gradivo, zbirka vaj

Maribor, februar 2014

## POJAVI NA POVRŠINAH

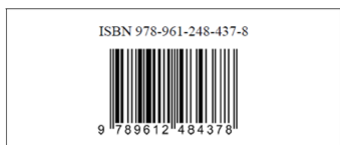
Mojca Slemnik, Regina Fuchs – Godec, Pojavi na površinah

Avtor: Doc. dr. Mojca Slemnik, Doc. dr. Regina Fuchs - Godec

Vrsta publikacije: zbrano gradivo, zbirka vaj

Naklada: On -line

Dostopno: [http://www.fkkt.uni-mb.si/edu/egradiva/POJAVI\\_NA\\_POVRŠINAH.pdf](http://www.fkkt.uni-mb.si/edu/egradiva/POJAVI_NA_POVRŠINAH.pdf)



## VSEBINA

NAVODILA ZA VARNO DELO	04
POVRŠINSKA NAPETOST	05
LANGMUIRJEVA ADSORPCIJSKA IZOTERMA	13
ELEKTROPLATIRANJE	18
LITERATURA	25

# NAVODILA ZA VARNO DELO

## V LABORATORIJU ZA FIZIKALNO KEMIJO IN KEMIJSKO TERMODINAMIKO

### Nevarnosti

V Laboratoriju za fizikalno kemijo in kemijsko termodinamiko so naslednji izvori nevarnosti:

- delo z električnimi napravami;
- delo z jedkimi tekočinami (0,1 M NaOH);
- delo s hlapnimi tekočinami (acetone, butanol);
- stik z vročo vodo;
- stik z vročimi površinami;

### Navodila za varno delo

- V laboratoriju je obvezna oprema zaščitni plašč!
- Pri delu s hlapnimi snovmi, kot je butanol, je obvezna uporaba zaščitnih očal!
- Pred pričetkom vaj asistent ali tehnični sodelavec pregledata in preizkusita vse naprave!
- Naprav, ki niso brezhibne, ni dovoljeno uporabljati!
- Študentje smejo v laboratoriju izvajati samo predpisane postopke v skladu s pisnimi navodili!
- Pred pričetkom izvajanja posamezne vaje, študentje počakajo na asistenta in pričnejo z izvajanjem, šele, ko jim asistent po predhodnem pogovoru to dovoli!
- Z električnimi napravami je potrebno ravnati zelo previdno!
- Električni priključki in kablji ne smejo priti v stik z vodo!
- Ne dotikamo se vročih delov naprav (termostat), dokler se ne ohladijo!
- Steklovino, ki jo pobiramo iz sušilnikov, vedno prijemamo z zaščitnimi kleščami!
- Po končanem delu je potrebno naprave izključiti in zapreti vodo, ki hladi termostate.
- Popravila naprav sme izvajati le za to usposobljena oseba;

Pred pričetkom popravila je potrebno napravo izključiti iz omrežja!

## Vaja 1.

## POVRŠINSKA NAPETOST

## 1. NAMEN VAJE

- Določimo površinsko napetost vodnih raztopin *n*-butanola kot funkcijo koncentracije. Določimo efektivno površino molekule *n*-butanola na površini raztopine.
- Izmerimo površinsko napetost vode v odvisnosti od temperature. Iz teh podatkov lahko izračunamo površinsko energijo in kritično temperaturo te tekočine.

## POMEMBNE KOLIČINE

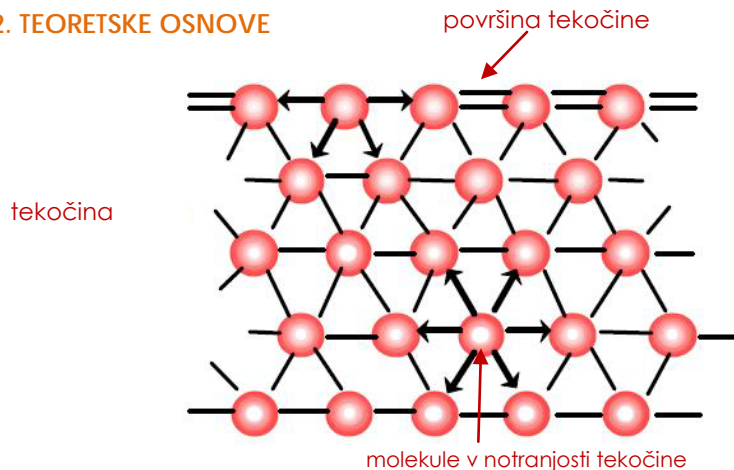
$$\gamma / \text{N m}^{-1}$$

$$\Gamma / \text{mol m}^{-2}$$

$$\left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p / \text{N m}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$E^S / \text{J m}^{-2}$$

## 2. TEORETSKE OSNOVE



Pojav površinske napetosti tekočin srečujemo vsak dan. Odgovoren je za adhezijo tekočin na površine in krčenje površin, tako, da le te tvorijo sferične kapljice. Medfazna površina med tekočino in plinom se obnaša kot nek

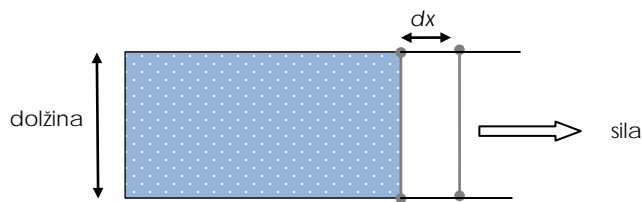
Slika 1.1. Molekule na površini in v notranjosti tekočine

elastični balon, ki ga obdaja tekočina. Kadar površino povečamo, se molekule iz notranjosti tekočine pomaknejo proti površini. Molekule tekočine, ki so blizu površine imajo višjo energijo kot tiste v notranjosti, saj jih v tekoči fazi drži manj bližnjih sosednjih molekul. Zato je potrebno delo, da premaknemo molekule iz tekočine na njeno površino. Posledično lahko rečemo, da je potrebno delo, da povečamo površino (**A**) tekočine.

**Površinska napetost** ( $\gamma$ ) je delo (**W**), ki je potrebno, da povečamo površino tekočine.

Prestavljajmo si tekočino, obdano s kovinsko zanko, ki jo lahko premikamo naprej in nazaj, za kar je potrebna sila (**F**), [slika 1.2](#). Delo, potrebno za premagovanje površinske napetosti na razdalji **dx**, definiramo:

$$\partial W_{rev} = F dx \quad (1.1)$$



Slika 1.2. Sila za premagovanje površinske napetosti

Površinsko napetost definiramo:

$$\gamma = \frac{F}{l} \quad (1.2)$$

kjer je  $l$  dolžina. Če sedaj izrazimo površinsko napetost glede na površino  $A$ , dobimo:

$$\partial W = l \gamma dx = \gamma dA \quad (1.3)$$

kjer je  $dA$  povečanje površine tekočine. Delo  $PV$  je vključeno v izraz za prosto Gibbsovo energijo, saj je prosta energija merilo sistema za "koristno ali delo, ki je na voljo":

$$dG = -SdT + VdP + \gamma dA \quad (1.4)$$

Prosto energijo sistema lahko zapišemo tudi:

$$G = G_0 + \sum_i \gamma_i A_i \quad (1.5)$$

$\gamma_i \equiv \overline{G}_A$  je specifična prosta energija površine ali površinska napetost površine  $i$ , ki je lahko prosta površina (izpostavljena zraku, plinu ali vakuumu) ali meji na drugo tekočino ali trdno snov.

- TEMPERATURNNA ODVISNOST

Prosto Gibbsovo energijo površine na enoto površine definiramo:

$$G^s = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P} = \gamma \quad (1.6)$$

Površinsko entropijo pa:

$$S^s = - \left( \frac{\partial G^s}{\partial T} \right)_p = - \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p \quad (1.7)$$

Z merjenjem je **površinsko energijo**  $E^s$  in entalpijo  $H^s$  običajno nemogoče ločevati, zato je:

$$E^s \approx H^s = G^s + TS^s = \gamma - T \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p \quad (1.8)$$

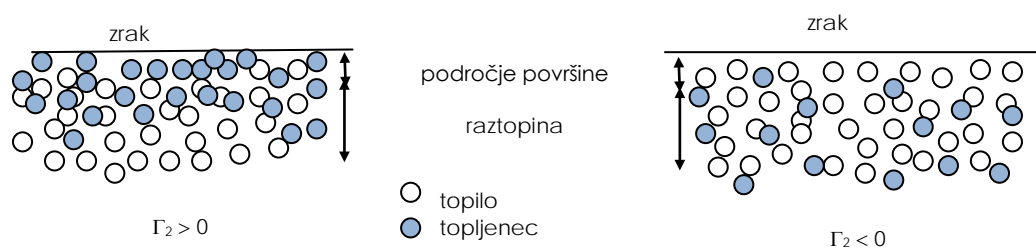
Opaziti je mogoče, da se za večino tekočin  $\gamma$  spreminja linearno s temperaturo, kar pomeni, da  $E^s$  ostaja konstantna z naraščajočo temperaturo, vendar samo, dokler se temperatura tekočine ne približa njeni kritični vrednosti ( $T_c$ ), kjer  $E^s$  pade na vrednost 0.

- **KONCENTRACIJSKA ODVISNOST**

Definiramo **presežno površinsko koncentracijo topljenca**, označimo jo kot komponento "2":

$$\Gamma_2 = \frac{n_2^s}{A} \quad (1.9)$$

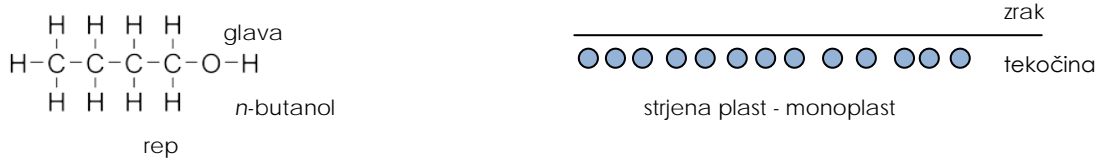
kjer je  $n_2^s$  število molov topljenca v binarni mešanici blizu površine raztopine. Pozitivna vrednost presežne površinske koncentracije nakazuje, da se topljenec nabira ob površini raztopine in obratno, kadar je vrednost  $\Gamma_2$  negativna.



[Slika 1.3.](#) Razporeditev molekul v tekočini

Za nekatere enostavne elektrolite v vodnih raztopinah velja, da je  $\Gamma_2 < 0$ . Majhne polarne organske molekule pa lahko ustvarjajo vodne sisteme, kjer je  $\Gamma_2 > 0$ . Topilo, kot je *n*-butanol, ima molekule s polarno "glavo" in nepolarnim "repom", ki se nabirajo v bližini površine, kot bi tvorile strjeno plast. V takem primeru povečanje koncentracije raztopine ne bo spremenilo

presežne površinske koncentracije topljenca. Takšne topljenca imenujemo **površinsko aktivne**.



Slika 1.4. Shematski prikaz *n*-butanola in porazdelitev monoplasti

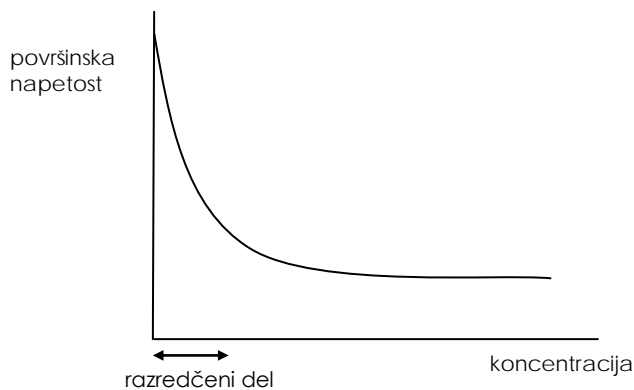
$\Gamma_2$  za razredčene binarne raztopine zapišemo:

$$\Gamma_2 = \frac{c}{RT} \frac{d\gamma}{dc} = - \frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln c} \quad (1.10)$$

$c$  je koncentracija topljenca. To zvezo poznamo kot Gibbsovo izotermo. Za dovolj razredčene raztopine površinsko aktivnih molekul lahko ugotovimo, da je površinska napetost sorazmerna koncentraciji.

$$\gamma = \gamma^0 - bc \quad (1.11)$$

$\gamma^0$  je površinska napetost topila in  $b$  je sorazmernostna konstanta.



Slika 1.5. Odvisnost površinske napetosti od koncentracije

V območju nizkih koncentracij (razredčeni del) lahko pišemo  $c(d\gamma/dc)$  kot  $-(\gamma^0 - \gamma)$ . Nadalje definiramo tlak na površini ( $\pi$ ):

$$\pi = \gamma^0 - \gamma \quad (1.12)$$



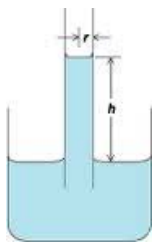
Razmerje med površino  $A$  in množino v molih za topljenec ( $\sigma$ ) je  $1/\Gamma_2$ . Gibbsova izoterma tako dobi obliko:

$$\pi \sigma = R \bar{T} \quad (1.13)$$

in predstavlja **enačbo stanja za dvodimenzionalni idealni plin**.

- **METODA: DVIG V KAPILARI**

Bistvo metode je kapilara, ki jo potisnemo v tekočino, ki ji želimo izmeriti površinsko napetost. Višina  $h$ , do katere se v kapilari dvigne tekočina je sorazmerna površinski napetosti.



Za boljšo predstavbo zveze med  $\gamma$  in  $h$ , si predstavljajmo mehurček s polmerom  $r$ , ki je enak polmeru kapilare. Za mehurček, ki ima površino  $A$  in prostornino  $V$ , velja:

$$A = 4 \pi r^2 \quad (1.14)$$

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (1.15)$$

[Slika 1.6.](#) Dvig v kapilari

Če tlak v mehurčku počasi narašča ( $\Delta P$ ) lahko delo, opravljeno pri ekspanziji,  $PV$ , in delo, potrebno za povečanje površine mehurčka, izrazimo:

$$\partial W_{PV} = 4 \pi r^2 dr \Delta P \quad (1.16)$$

$$\partial W_A = \gamma 8 \pi r dr \quad (1.17)$$

Delo, opravljeno pri ekspanziji je enako delu, potrebnemu za povečanje površine mehurčka, zato lahko zapišemo enačbo,

$$4 \pi r^2 dr \Delta P = \gamma 8 \pi r dr \quad (1.18)$$

na osnovi katere postavimo Laplaceovo enačbo:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (1.19)$$

V kapilari je razlika tlakov hemisferičnega meniskusa enaka hidrostatskemu tlaku tekočine:

$$\Delta P = \rho gh \quad (1.20)$$

$\rho$  je gostota tekočine,  $g$  je težnostni pospešek in  $h$  višina dviga v kapilari. Skupaj z enačbo (1.19), dobimo:

$$\rho g h = \frac{2\gamma}{r} \quad (1.21)$$

oz.: 
$$\gamma = \frac{\rho g h r}{2} \quad (1.22)$$

Eksperimentalno določimo polmer kapilare s kalibracijo, tako, da najprej izmerimo višino dviga tekočine, kateri poznamo vrednost površinske napetosti. Najpogosteje je to voda. Pomembno je, da je meniskus hemisferičen, kar dosežemo, če je kapilara popolnoma čista. Na tak način lahko določimo površinsko napetost vzorca ( $\gamma$ ) iz enačbe:

$$\gamma = \gamma_0 \frac{\rho h}{\rho_0 h_0} \quad (1.23)$$

Z ' $\sigma$ ' označimo količine, ki se nanašajo na vodo.

### 3. EKSPERIMENTALNI DEL

- **INVENTAR**

- široki epruveti z zamaškoma
- kapilari
- stojali
- 100 ml bučke
- 30 ml čaše
- 50 ml pipeta
- Gostotomer
- termostat

- **KEMIKALIJE**

- 0,1 M raztopina butanola
- destilirana voda

- **IZVEDBA**

- Kapilaro speremo z destilirano vodo.

- Kapilaro kalibriramo z destilirano vodo. Z gostotomerom ji določimo gostoto in njeno površinsko napetost pri sobni temperaturi izračunamo na osnovi enačbe:

$$\gamma_0 = \gamma'_0 + bT + cT^2 + dT^3$$

$$\gamma'_0 = 75,680 \text{ g/s}^2$$

$$b = -0,138 \text{ g/s}^2\text{°C}$$

$$c = -0,356 \cdot 10^{-3} \text{ g/s}^2\text{°C}^2$$

$$d = 0,47 \cdot 10^{-6} \text{ g/s}^2\text{°C}^3$$

- Epruveto napolnimo z 20 ml preiskovalne tekočine in jo poveznemo skozi držalo. Kapilaro speremo z destilirano vodo in jo z vakuumsko črpalko popolnoma spraznimo. Skozi zamašek na epruveti potisnemo kapilaro. Da se meniskus približa ravnotežju, počakamo vsaj 10 minut, preden odčitamo višino. Meritev izvedemo izmerimo vsaj štirikrat.
- Pripravimo raztopine *n*-butanola: 0,1 M vzorec razredčimo na polovico predhodne koncentracije: v 100 ml bučko damo 50 ml *n*-butanola in razredčimo do oznake. Razredčitev ponovimo še 4 krat, tako, da dobimo koncentracije: 0,05 M, 0,025 M, 0,0125 M, 0,00625 M in 0,003125 M. Vsakemu vzorcu izmerimo gostoto in z njim speremo kapilaro. Višino *h* odmerimo vsaj štirikrat.
- Na enak način izmerimo dvig v kapilari *h* še destilirani vodi pri temperaturah: 25, 30, 40, 50, 60 in 70°C.

#### 4. ANALIZA PODATKOV

• Iz enačbe (1.23) izračunamo površinsko napetost *n* - butanola pri različnih koncentracijah. Vse podatke tabeliramo. Narišemo diagram  $\gamma$  v odvisnosti od  $\ln c$ . Določimo naklon premice, *k*, in iz enačbe (1.10) izračunamo **presežno površinsko koncentracijo *n*-butanola** v mol/m<sup>2</sup>:

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d\ln c} = -\frac{1}{RT} k$$

Določimo **eksperimentalno efektivno povprečno površino molekule *n*-butanola** v Å/molekulo, tako, da vrednost presežne površinske koncentracije pomnožimo z Avogadrovim številom in število molekul/m<sup>2</sup> izrazimo v Å/molekulo.

• Izračunamo površinsko napetost destilirane vode v odvisnosti od temperature. Iz enačbe (1.22) izračunamo polmer kapilare na osnovi podatkov za vodo pri 25°C ( $\gamma_{25^\circ\text{C}} =$

$0,07197\text{N m}^{-1}$ ,  $\rho_{25^\circ\text{C}} = 0,997047\text{ g cm}^{-3}$ ). Upoštevati je potrebno korekturo kapilare, saj premik tekočine za 1ml po kapilari ustreza 1,5 cm višine. Pri vsaki temperaturi izračunamo površinsko napetost in rezultate podamo v diagramu  $\gamma$  v odvisnosti od  $T$ . Na osnovi enačbe (1.8):

$$\gamma = E^s + T \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p \quad (1.8)$$

določimo naklon  $\left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p$  in odsek na ordinati, ki prestavlja površinsko energijo  $E^s$ . Določimo kritično temperaturo vode, ki jo dobimo, kadar je vrednost njene površinske napetosti enaka nič.

**Tabela 1.1.** Gostote vode pri različnih vrednostih temperature

$T$ ( $^\circ\text{C}$ )	25	30	40	50	60	70
$\rho$ (g/ml)	0,997047	0,995650	0,992219	0,98805	0,98321	0,97779

## 5. OCENA NAPAKE

Podamo oceno napake na osnovi diagramov.

## 6. REZULTAT

$$\Gamma_{\text{n-butanola}} =$$

Ekperimentalna efektivna povprečna površina molekule n-butanola

$$\left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{p, \text{vode}} =$$

$$E_{\text{vode}}^s =$$

Kritična temperatura vode

## Vaja 2.

## LANGMUIRJEVA ADSORPCIJSKA IZOTERMA

## 1. NAMEN VAJE

- Skonstruiramo Langmuirjevo izotermo za adsorpcijo očetne kisline na površino aktivnega oglja in jo primerjamo s Freundlichovo izotermo.
- Iz izoterme določimo maksimalno adsorpcijo, konstanto ravnotežja za ta proces in površino adsorbenta, ki je na voljo za adsorpcijo očetne kisline.

## POMEMBNE KOLIČINE

$$K_{ads} / L \text{ mol}^{-1}$$

$$Y_{max} / \text{mg g}^{-1}$$

## 2. TEORETSKE OSNOVE

Aktivno oglje je posebej uporabno pri procesih čiščenja, kamor se adsorbirajo nečistoče, saj zaradi visoke poroznosti in glede na maso zavzema veliko površino.

Površinsko adsorpcijo delimo na kemisorpcijo in fizikalno adsorpcijo. Pri fizikalni adsorpciji se adsorbat na trdno snov veže z šibkimi Van der Waalsovimi silami. Pri tem je možna adsorpcija v večih plasteh in jo lahko enostavno znižujemo s povečanjem temperature. Kemisorpcija vključuje bolj specifične vezi med adsorbatom in trdno snovjo. Ta proces je bolj podoben kemijski reakciji in zato je možna samo adsorpcija monoplasti.

Kemisorpcijo najbolje opišemo z Langmuirjevo izotermo, ki opisuje adsorpcijo adsorbata (A) na površino adsorbenta (S) in sicer:

- površina adsorbenta je v stiku z raztopino, ki vsebuje adsorbat in je močno "pritrjen" na površino,
- površina vsebuje specifično število mest, kamor se lahko adsorbirajo molekule topljenca,
- pri tej vrsti adsorpcije gre za adsorpcijo samo ene plasti molekul na površino, t.i. monoplastna adsorpcija.

Kemijsko reakcijo adsorpcije monoplasti lahko predstavimo:



Kjer AS predstavlja vez med molekulo topljenca na površino S. Konstanta ravnotežja  $K_{ads}$  za to reakcijo je podana z izrazom:

$$K_{ads} = \frac{[AS]}{[A][S]} \quad (2.2)$$

[A], [S] in [AS] so koncentracije v mol/cm<sup>3</sup>.

Langmuirjevo izotermo izpeljemo na osnovi enačbe (2.2) v smislu površine adsorbenta, ki je prekrit z molekulami ( $\Theta$ ) in ga definiramo kot delež adsorpcijskih mest na katera se lahko vežejo molekule topljenca. Izraz za del površine, ki je nezasedena je ( $1-\Theta$ ).

Na osnovi tega lahko zapišemo:

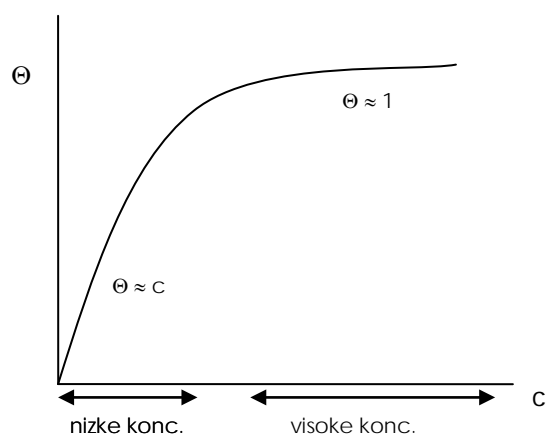
$$\frac{[AS]}{[S]} = \frac{\Theta}{1-\Theta} \quad (2.3)$$

Koncentracijo  $[A]$  izrazimo kot  $c$  in zapišemo izraz:

$$K_{ads} = \frac{\Theta}{c(1-\Theta)} \quad (2.4)$$

Končno obliko **Langmuirjeve adsorpcijske izoterme** dobimo s preureditvijo enačbe:

$$\Theta = \frac{K_{ads} c}{1 + K_{ads} c} \quad (2.5)$$



Slika 2.1. Langmuirjeva izoterma

Če definiramo  $Y$  kot delež adsorbirane snovi v molih adsorbata na enoto mase adsorbenta in je  $Y_{max}$  maksimalna možna adsorpcija, dobimo:

$$\Theta = \frac{Y}{Y_{max}} \quad (2.6)$$

sedaj lahko izotermo izrazimo:

$$\frac{c}{Y} = \frac{1}{K_{ads} Y_{max}} + \frac{c}{Y_{max}} \quad (2.7)$$

S preureditvijo enačbe dobimo:

$$\frac{1}{Y} = \frac{1}{K_{ads} Y_{max}} \frac{1}{c} + \frac{1}{Y_{max}} \quad (2.8)$$

Odvisnost  $1/Y$  od  $1/c$  daje linearno zvezo z naklon  $1/K_{ads} Y_{max}$  in odsekom na ordinati  $1/Y_{max}$ .

### 3. EKSPERIMENTALNI DEL

#### • INVENTAR

- 6 erlenmajeric z obrusom
- 6 erlenmajeric za titriranje
- 5 kom. 200 ml bučk
- pipete
- stresalnik

#### • KEMIKALIJE

- aktivno oglje
- 0,1 M NaOH
- 0,4 M CH<sub>3</sub>COOH
- fenolftalein
- bireta

#### • IZVEDBA

- Pripravimo po 200 ml raztopine očetne kisline iz 0,4 M CH<sub>3</sub>COOH:

vzorec	Prostornina (ml) 0,4 M CH <sub>3</sub> COOH, razredčene na 200 ml	Prostornina, potrebna za titracijo (V <sub>t</sub> )
1 (0,4 M)	200	10
2 (0,3 M)	150	10
3 (0,2 M)	100	10
4 (0,1 M)	50	25
5 (0,04 M)	20	25
6 (0,02 M)	10	25

- V vsako erlenmajerico zatehtamo 1,5 g aktivnega oglja.
- V erlenmajerice k aktivnemu oglju dodamo po 100 ml raztopin.
- Erlenmajerice postavimo v stresalnik in stresamo 1,5 ure.

- Začetne raztopine titriramo z 0,1 M NaOH, da jim določimo točne koncentracije  $c_0$ .
- Po končanem stresanju prefiltriramo raztopine, prvih 10 ml filtrata zavržemo, da očistimo filtrirni lij kontaminantov in s kislino zasitimo tista adsorpcijska mesta, ki bi lahko bila na filtrirnem papirju.
- Kislino po adsorpciji titriramo z 0,1 M NaOH.

#### 4. ANALIZA PODATKOV

- Določimo koncentracijo očetne kisline pred ( $c_0$ ) in po adsorpciji ( $c$ ), za vsak vzorec posebej.

$$C = \frac{V_{\text{NaOH}} C_{\text{NaOH}}}{V_T} \quad (2.9)$$

$$C_{\text{ads}} = C_0 - C \quad (2.10)$$

- Za vsak vzorec določimo  $Y$  v mg/g (mg očetne kisline na g aktivnega oglja):

$$Y = \frac{C_{\text{ads}} V_z}{m_{(\text{oglja})}} M_{\text{CH}_3\text{COOH}} \quad (2.11)$$

$V_z$  je začetna prostornina očetne kisline, ki smo jo izpostavili aktivnemu oglju in je za vse vzorce enaka, 100 ml,  $M$  je molska masa adsorbata.

- Vse podatke ( $C_0$ ,  $C$ ,  $Y$ ,  $1/Y$ ,  $1/C$ ,  $\log x/m$ ,  $\log c$ ) tabeliramo in narišemo **diagram  $1/Y$  v odvisnosti od  $1/c$** . Po en. (2.8) določimo naklon in odsek na ordinati. Izračunamo maksimalno adsorpcijo in konstanto ravnotežja.
- Za primerjavo narišemo Freundlichovo **krivuljo:  $\log x/m$  v odvisnosti od  $\log c$** , ( $x = C_0 - c$ ) in ji določimo konstanti  $a$  in  $b$ .
- Ocenimo s katero izotermo bolje opišemo adsorpcijo očetne kisline v izbranem sistemu. Upoštevati je treba, da mora biti naklon Langmuirjeve izoterme  $\approx 1$ , da lahko potrdimo, da sistemu ustreza izbrana izoterma.
- Predpostavimo, da je površina, ki jo zavzema ena molekula očetne kisline na celotni površini aktivnega oglja  $21 \text{ \AA}^2$ . Določimo površino, ki jo zavzame 1 g aktivnega oglja in rezultat izrazimo v  $\text{m}^2/\text{g}$ .



## 5. OCENA NAPAKE

Podamo oceno napake na osnovi diagramov.

## 6. REZULTAT

$K_{ads}$  =

$Y_{max}$  =

Površina, ki jo zavzame 1g aktivnega oglja =

a =

b =

## Vaja 3.

## ELEKTROPLATIRANJE

## 1. NAMEN VAJE

- Elektroplatanje izvedemo pri treh različnih napetostih:  $E = -0.75 \text{ V}$ ,  $-1.0 \text{ V}$  in  $-1.25 \text{ V}$ .
- Z gravimetrično metodo določimo maso nastale prevleke.
- Na osnovi Faraday-evega zakona izračunamo teoretično maso nastale prevleke in izračunamo izkoristek.

## POMEMBNE KOLIČINE

$$Q/C, (C=A \cdot h)$$

## 2. TEORETSKE OSNOVE

*Elektroplatanje sodi v skupino 'elektroliznih tehniških procesov'.* Vse elektrolizne procese delimo na katodne in anodne procese. Kdaj govorimo o prvem in kdaj o drugem tipu je odvisno od elektrode, oziroma od vrste kemijske reakcije, ki na njej poteka pod vplivom električnega toka.

- **KATODNI TEHNOLOŠKI PROCESI**

Tu gre predvsem za izločanje produktov elektrolize na ali ob katodi. Gre za izločanje kovin iz anode, iz elektrolita ali za redukcijo neke komponente iz elektrolita ob prisotnosti vodika z elektrolizo. Sem sodi tudi katodna zaščita naprav iz železa in elektrolitsko čiščenje. S katodnim postopkom lahko kovino nanašamo samo na določena mesta. Kaj bomo izločali, pa je točno določeno z ustrežno gostoto toka in z 'mirovnim potencialom' katode. Le-ta je odvisen od vrste materiala, vrste elektrolita, prevodnosti elektrolita, temperature, ter koncentracije elektrolita.

V ta sklop uvrščamo tudi nanašanje kovinskih prevlek na kovine ali nekovine. Tehnologija izvedbe kovinskih prevlek na kovinah in nekovinah ima za vsakdanjo rabo, tako potrošniško kot industrijsko, širok pomen. V vsakdanjem življenju srečujemo take predmete iz več razlogov:

- da zaščitimo neodporno kovino pred korozijo,
- v dekorativne namene, ter
- omogočamo zanesljive električne spoje, (kontaktni poli, so posrebreni ali pozlačeni, prav tako kontaktna ušesca, bakrena žica prevlečena s kositrom, ipd).

Pogosto pa prevleke izvajamo zaradi kombinacije obeh navedenih razlogov. Govorimo o **galvanizaciji** ali *elektroplatanju (elektrodepoziciji)*.

Za prvi primer se uporabljajo cenejše kovine kot npr. cink, kositer, baker, nikelj, kadmij. Za drugi primer pa predvsem žlahtnejše kovine, kot npr. srebro, zlato, rodij, krom idr. Krom se uporablja tudi za utrjevanje površin npr. motornih delov - gredi. Govorimo o trdem kromiranju z visoko polirano površino. Za različne tehnološke namene poznamo še tretjo vrsto kovinskih prevlek, to so prevleke na nekovinskih materialih, na neprevodnikih, nadalje nosilna keramika uporov in kondenzatorjev, folije za izdelavo kondenzatorjev in podobno. Kovinske prevleke imajo veliko prednosti, imajo pa tudi določene pomanjkljivosti. Oglejmo si nekaj prednosti:

- so odpornejše proti poškodbam,
- niso preveč občutljive na temperaturne spremembe,
- niso občutljive na svetlobo in UV žarke,
- so obstojne v stiku z vodo, torej se ne oksidirajo,
- omogočajo dobro električno (pozlačeni kontakti) in toplotno prevodnost,
- prevodnost skozi površino,
- možno je spajkanje, saj dovoljujejo dobro 'omočenje' površine s 'cinom' (izjema je le kromirana površina).

Obstajajo tudi slabosti:

- prevleke so lahko porozne ne glede na prej omenjene uporabljene tehnologije, razen, če so izjemno debele (slednje je ekonomsko nesprejemljivo),
- poškodb in prask ni možno enostavno popravljati, odrezani robovi so slabo zaščiteni.

- **POROZNOST PREVLEK**

je nezaželen pojav, saj lahko zmanjša funkcionalnost predmeta v celoti ali le njegovemu sestavnemu delu. Podobno bi lahko ugotavljali za praske in za odrezane robove. Kovine za prevleke so običajno plemenitejše od kovin samih predmetov. Voda, ki zaide v pore ima za posledico, da postane površina na dnu pore anoda (prej je bila katoda), kovinska prevleka pa katoda. Kombinacija, velika katoda - kovinska prevleka in mikroskopsko majhna površina anode v porah, povzroča korozijo na osnovnem materialu. Govorimo o 'koroziji v porah' oziroma o lokalizirani vrsti korozije – točkasta korozija. Lep primer je npr. kroman železni del. Izpostavljen je vsem možnim atmosferskim vplivom, t.j. vlagi oz. hlapom morske in sladke vode, žveplu v zraku oz. njegovim spojinam, ter v zimskem času tudi soli. Iz por se kmalu pojavijo pikice rje. Rja pa ni samo v porah, širi se tudi pod površino prevleke - trenutne katode. Po določenem času se prevleka začne luščiti, včasih se to "luščenje" odvija relativno počasi, saj železov oksid - rja delno tudi zamaši pore in s tem preprečuje vlago in plinom nadaljnji dostop do osnovne kovine, t.j. železa.

Lahko zatrdimo, da je **število por na kvadratni centimeter eden pomembnejših parametrov pri ocenjevanju kvalitete kovinskih prevlek. Smatra se, da je manj plemenita kovina že zaščitena proti koroziji, če je na kvadratni cm od 5 do 15 por.**

Število por običajno določamo z elektronskim mikroskopom. Žal nam to v praksi ni vedno pri roki. Pomagamo si s kosom pivnika ali filtrirnega papirja namočenega v vodno raztopino kuhinjske soli in fericianida. Impregnirani papir osušimo, ga položimo na z alkoholom očiščeno prevleko in ga navlažimo. Po preteku 5 minut se na papirju nad porami pojavijo modri madeži. Segajo prav do železa ali rjavi madeži, ki segajo le do bakrene podloge. Število por pa ni edino merilo za kvaliteto prevleke. Pomembni preizkusi so še preizkusi na trdoto, odpornost proti obrabi, trdnost pri upogibanju, korozijo, temperaturo in debelino prevleke.

Tudi adhezija in kohezija sta izredno pomembna faktorja, ki močno vplivata na kvaliteto prevleke. Za doseg koherentne prevleke je potrebna skrbna predpriprava površine kovine, ki jo želimo metalizirati. Skrbno mora biti očiščena vseh oksidov, sulfidov, rje, maščob in drugih površin (n.p.r. barv in lakov). Osnovna površina naj ima zrnato ali kristalno strukturo. To dosežemo z različnimi tehnološkimi postopki, ki jih skupaj uvrščamo v dela pred galvanizacijo oz. elektroplatiranje. Vsi ti postopki, kot dokončna priprava pa niso enaki za vse predmete. Odvisni so od snovi iz katere je predmet izdelan, od stanja v katerem se nahaja, od oblike in končno tudi od zahtevanega videza, ki naj ga ima predmet na koncu galvanske obdelave. V ta namen se uporabljajo **mehanski** (peskanje, uporaba vodo-brusnega papirja različnih zrnatosti), **kemični** (jedkanje, na koncu sledi še razmaščevanje), **elektrolizni** (elektrolizno poliranje) in **kombinirani tehnološki postopki**. Kdaj uporabimo katerega od naštetih postopkov je odvisno od že prej naštetega.

Za doseg koherentne prevleke mora biti kovina, ki se izloča iz anode fino-zrnata in relativno čista. Velikost zrnatosti prevlek je potrebno kontrolirati s pomočjo faktorjev, kot so, sestava in koncentracija elektrolita, gostota toka oz. napetost in temperatura. Velike gostote toka in previsoke temperature elektrolita dajejo načeloma grobozrnate strukture prevlek. Zanje je značilno, da se ne sprimejo najbolje s podlago zaradi majhnih kohezijskih sil. Nečistoče v elektrolitu lahko povzročijo nehomogen nanos (mehurjast nanos). Na osnovi izkustev se za različne galvanske kopeli določi in upošteva faktorje, ki najbolj vplivajo na kohezijo nanosa določenega elektroliznega procesa. Fino-zrnate prevleke dajejo elektroliti, v katerih so določeni ioni z nizko koncentracijo. Kisli elektroliti ne dajejo visokega sijaja prevleki. Boljše rezultate dajejo alkalni elektroliti. V primeru nevtralnih sulfatnih raztopin dobimo grobe in spužvaste nanose.

Tabela 3.1. Glavne karakteristike običajnih raztopin za izdelavo galvanjskih prevlek

Kovinska prevleka	Elektrolit	Temp. v °C	Gostota toka A/cm <sup>2</sup>	Izkoristek toka v %	Anoda	Opombe
kadmij	4,2% CdSO <sub>4</sub> , 5,0% NaCN, 2,5% NaOH in dodatki	25-40	10 <sup>-2</sup>	90	kadmij	dodatki so za doseganje sijaja prevleke
kositer	1. 8,5% Na <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub> , 3H <sub>2</sub> O, 2% NaOH	70-75	2 x 10 <sup>-3</sup>	70-95	kositer	boljša sposobnost enakomerne prekrivanja
	2. 8,5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 3% Sn, 10% krezosulfonske kisline, želatina in β naftol kot dodatki	20-30	0,01-0,4	90-95		
medenina (Cu/Zn)	2,7% CuCN, 9% Zn(CN) <sub>2</sub> , 5,4% NaCN, 3,0% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	80-95	10 <sup>-2</sup>	75	medenina	
zlitina Sn/Ni	30% NiCl <sub>2</sub> , 5% SnCl <sub>2</sub> , 3,5% NH <sub>4</sub> F, 2,88% NaF	65	1-3 x 10 <sup>-2</sup>	-	kositer in nikelj ločeno	prevleka je zelo odporna proti koroziji
nikelj	1. 30% NiSO <sub>4</sub> , 1,9% NiCl <sub>2</sub> , 1,25% H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , pH 5,6-6,2	40	2 x 10 <sup>-2</sup> maks. 8 x 10 <sup>-2</sup>	95	>98,5 % niklja	mehka prevleka
	2. 24% NiSO <sub>4</sub> , 4,5% NiCl <sub>2</sub> , 3,0% H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , 1,5% CuSO <sub>4</sub> , 3,5% Na-formijat, pH 4,5	55	4-8 x 10 <sup>-2</sup>	95		prevleka ima velik sijaj (prispevek org. dodatkov)

Kovinska prevleka	Elektrolit	Temp. v °C	Gostota toka A/cm <sup>2</sup>	Izkoristek toka v %	Anoda	Opombe
krom	25% CrO <sub>3</sub> , 0,25% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	40-45	0,1-0,2	15	Pb+8%Sb	$\frac{\%CrO_3}{\%H_2SO_4} = 100$ za debele prevleke
baker	1. 15-24% CuSO <sub>4</sub> , 5H <sub>2</sub> O, 2,5-3,7% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , koloidni ali fenolni dodatki	25	3 x 10 <sup>-2</sup> maks. 0,3	>99	Cu ali Sb izmenično	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kot dodatek za sijaj, z Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> je boljša sposobnost prekrivanja
	2. 2,5% CuCN, 3,3% NaCN, 6% Rochelle-soli, 3% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , pH 12,6	50-85	4 x 10 <sup>-2</sup>	50	baker	
srebro	3,5% AgCN, 3,7% KCN, 3,8% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	15-25	3-8 x 10 <sup>-3</sup>	>99	čisto kovno srebro	CS <sub>2</sub> kot dodatek za sijaj, prav tako KNO <sub>3</sub>
zlato	3,4% AuCN, 19% KCN, + Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> kot tampon	60-80	1-5 x 10 <sup>-3</sup>	>99	zlato	podlaga je iz bakra ali medenine
cink	1. 30% ZnSO <sub>4</sub> , 1,3% NaCl, 2,0% H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , 2,6% Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , 1,3% dekstrina, pH 3,5-4,5	25	10 <sup>-2</sup>	>95	liti cink	sijajnejše prevleke iz cianidnih kopeli
	2. 5,9% Zn(CN) <sub>2</sub> , 5,3% NaCN, 4,4% NaOH, 0,95% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 0,47% Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	30-40	2 x 10 <sup>-2</sup> maks. 4 x 10 <sup>-2</sup>	60		bolj enakomerna debelina prevleke

### • FARADAYEV ZAKON

Ioni elektrolita s svojo elektrenino omogočajo tok v električnem tokokrogu, po pristanku na elektrodi pa povečajo maso elektrode.

Masa (*m*) z elektrolizo na elektrodi **izločene snovi** je **premo sorazmerna** s preneseno elektrino (*Q*).

Ioni raznih raztopin se razlikujejo po **elektrenini** in **masi**, zato bo z enako, na elektrodo preneseno elektrenino iz elektrolita izločena **različna masa** različnih snovi. Mase različnih snovi, ki jih izloči elektrenina **1C**, so izmerjene in zbrane v fizikalnih in kemijskih priročnikih. Imenujemo jih **elektrokemijski ekvivalenti**, označujemo jih s *c* in merimo v **kg/C**;  $C = A \cdot h$

(Tabela 3.2)

Tabela 3.2: Elektrokemijski ekvivalenti

Snov	$c$ (kg/Ah) · 10 <sup>-3</sup>
srebro	4,025
zlato	2,450
cink	1,220
kositer	1,107
baker	1,185
nikelj	1,095
krom	0,323
aluminij	0,336
kisik	0,299
vodik	0,036

Elektrokemijski ekvivalent snovi pove, koliko **kg** snovi se izloči iz elektrolita z elektrenino **1 C**.

Če upoštevamo, da je pri elektrolizi s konstantnim enosmernim električnim tokom z izločeno snovjo na elektrodo prenesena elektrina

$$Q = I \cdot t, \quad (3.1)$$

lahko sklenemo:

**Masa** iz elektrolita izločene snovi je **premo sorazmerna** z **elektrokemijskim ekvivalentom**, električnim **tokom** in **časom** trajanja elektrolize.

Matematično to izrazimo kot:

$$m = c I t \quad (3.2)$$

**c**... el. kem. ekvivalent v kg/Ah

**I**... el. tok v A

**t**... čas v h

Zgoraj napisana enačba velja le v teoriji, saj ne upošteva izkoristka.

Ugotovljena odvisnost iz elektrolita izločene snovi je temeljni **zakon elektrolize** in ga po **njegovem utemeljitelju imenujemo Faradayev zakon elektrolize**.

### 3. EKSPERIMENTALNI DEL

- **INVENTAR**

- 300 ml čaša
- stojalo
- grafitna elektroda
- držalo za vzorec (delovna elektroda)
- ploščica bakra
- potenciostat - galvanostat
- vodobrusni papir

- **KEMIKALIJE**

- 250 ml (delovni medij – mešanica 98 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,1 M  $\text{CuSO}_4$  v razmerju 1:2)

- **IZVEDBA**

- z vodo-brusnim papirjem temeljito očistimo vzorec in ga razmastimo v acetonu
- vzorec postavimo v ultrazvočno kopel za 5 min
- stehtamo vzorec pred potopitvijo v delovni medij
- držalo z vzorcem priklopimo kot delovno elektrodo (working electrode)
- Cu – ploščico priklopimo kot proti elektrodo (counter electrode)
- grafitni elektrodi priklopimo kot referenčno elektrodo (reference electrode)



- potenciometer nastavimo na zahtevano negativno napetost  
 $E = -0.75 \text{ V}, -1.0 \text{ V}$  in  $-1,25 \text{ V}$ .



- odčitamo in zabeležimo električni tok elektroplatinacije, pri izbrani napetosti.



- čas trajanja eksperimenta je 45 minut
- po elektroplatiniranju speremo vzorec z destilirano vodo in ga ponovno sušimo.

#### 4. ANALIZA REZULTATOV

- Ponovno stehtamo vzorec, ter na osnovi razlike mas izračunamo maso nastale prevleke.
- Izračunamo maso prevleke po Faraday-evem zakonu po enačbi (3.2) in izračunamo izkoristek postopka.

#### 5. REZULTAT

$m_{\text{prevleke}} =$

izkoristek =



## LITERATURA

- 1) G. Peter Matthews, Experimental Physical Chemistry, Clarendon Press –Oxford, 1985.
- 2) Horst – Dieter Försterling/Hans Kuhn, Praxis der Physikalischen Chemie, VCH, 1985.
- 3) Rudolf Hilze, Experimental Electrochemistry, Willey – VCH, 2009.
- 4) D. Bratko, D. Dolar, V. Doleček, D. Kozak, S. Lapajne, D. Leskovšek, S. Oman, C. Pohar, J. Škerjanc, J. Špan, G. Vesnaver, V. Vlachy, Laboratorijske vaje iz fizikalne kemije, UL, Fakultetea za naravoslovje in tehnologijo, Ljubljana, 1976.
- 5) P. W. Atkins, Physical Chemistry. Sixth Edition, Oxford University Press, Oxford, Melbourne, Tokio, 1998.
- 6) [http://www.google.si/imgres?imgurl=http://www.uiowa.edu/~c004131a/f8\\_14.gif&imgrefurl=http://www.uiowa.edu/~c004131a/LVSolution%2520Phase\\_Diagrams.html&usg=\\_\\_BOdQt-qlq965Qav32qSewHyzv2E=&h=363&w=330&http://www.google.si/imgres?imgurl=http://www.uiowa.edu/~c004131a/f8\\_14.gif&imgrefurl=http://www.uiowa.edu/~c004131a/LVSolution%2520Phase\\_Diagrams.html&usg=\\_\\_BOdQt-qlq965Qav32qSewHyzv2E=&h=363&w=330&sz=8&hl=sl&start=3&sig2=VZ8Yz0ftwCTY3peflKuThQ&zoom=1&tbnid=epVvNP6UVC- -M:&tbnh=121&tbnw=110&ei=Yvx9TdbDL47Hswa9von4Bg&prev=/images%3Fq%3Dtemperature%2Bcomposition%2Bdiagram%26hl%3Dsl%26sa%3DX%26rlz%3D1W1GGLD\\_sl%26tbs%3Disch:1&itbs=1z=8&hl=sl&start=3&sig2=VZ8Yz0ftwCTY3peflKuThQ&zoom=1&tbnid=epVvNP6UVC- -M:&tbnh=121&tbnw=110&ei=Yvx9TdbDL47Hswa9von4Bg&prev=/images%3Fq%3Dtemperature%2Bcomposition%2Bdiagram%26hl%3Dsl%26sa%3DX%26rlz%3D1W1GGLD\\_sl%26tbs%3Disch:1&itbs=1](http://www.google.si/imgres?imgurl=http://www.uiowa.edu/~c004131a/f8_14.gif&imgrefurl=http://www.uiowa.edu/~c004131a/LVSolution%2520Phase_Diagrams.html&usg=__BOdQt-qlq965Qav32qSewHyzv2E=&h=363&w=330&http://www.google.si/imgres?imgurl=http://www.uiowa.edu/~c004131a/f8_14.gif&imgrefurl=http://www.uiowa.edu/~c004131a/LVSolution%2520Phase_Diagrams.html&usg=__BOdQt-qlq965Qav32qSewHyzv2E=&h=363&w=330&sz=8&hl=sl&start=3&sig2=VZ8Yz0ftwCTY3peflKuThQ&zoom=1&tbnid=epVvNP6UVC- -M:&tbnh=121&tbnw=110&ei=Yvx9TdbDL47Hswa9von4Bg&prev=/images%3Fq%3Dtemperature%2Bcomposition%2Bdiagram%26hl%3Dsl%26sa%3DX%26rlz%3D1W1GGLD_sl%26tbs%3Disch:1&itbs=1z=8&hl=sl&start=3&sig2=VZ8Yz0ftwCTY3peflKuThQ&zoom=1&tbnid=epVvNP6UVC- -M:&tbnh=121&tbnw=110&ei=Yvx9TdbDL47Hswa9von4Bg&prev=/images%3Fq%3Dtemperature%2Bcomposition%2Bdiagram%26hl%3Dsl%26sa%3DX%26rlz%3D1W1GGLD_sl%26tbs%3Disch:1&itbs=1) (14. 03. 2011).
- 7) <http://sest.vsu.edu/~vvlchiz/404phase.pdf> (14. 03. 2011).
- 8) <http://electrochem.cwru.edu/encycl/art-e01-electroplat.htm>
- 9) <http://nzic.org.nz/ChemProcesses/metals/8G.pdf>
- 10) <http://www.exo.net/~donr/activities/Electroplating.pdf>
- 11) <http://www.finishing.com/faqs/howworks.html>
- 12) M.G. Pavlović, D. Stanojević, S. Mladenović : Korozija i zaštita materiala, Grafika, Loznica, Zvornik 2012.