

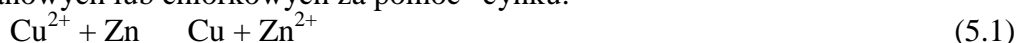
W I C Z E N I E 5

Kinetyka cementacji metali

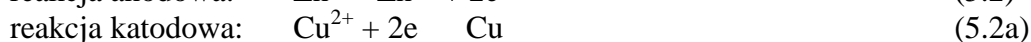
WPROWADZENIE

Proces cementacji jest jednym ze sposobów wydzielania metali z roztworów wodnych. Polega on na wytrącaniu jonów metalu bardziej szlachetnego przez metal mniej szlachetny. Proces ten może zachodzić, jeśli istnieje dostateczna różnica potencjałów elektrodowych metali uczestniczących w reakcji, a metal cementowany wykazuje dostateczną odporność na działanie korozyjnego elektrolitu.

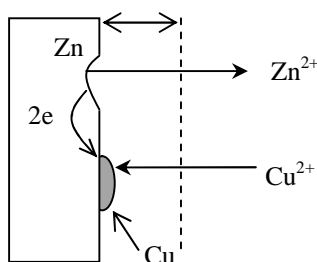
Klasycznym przykładem procesu cementacji jest wypieranie jonów miedzi z roztworów siarczanowych lub chlorkowych za pomocą cynku:



Powyższą reakcję można zapisać w postaci dwóch procesów cząstkowych biegnących w ogniwie galwanicznym (rys. 5.1):



Jeśli w układzie nie zachodzą żadne inne reakcje dodatkowe, wówczas szybkości reakcji (5.2) i (5.2a) są jednakowe. Oznacza to, że tyle samo moli cynku ulegnie rozтворzeniu ile moli miedzi zostanie wytrąconych w postaci osadu.



Rys.5.1. Schemat przebiegu modelu procesu cementacji.

Podczas cementacji maleje stężenie jonów miedzi w elektrolicie, natomiast wzrasta stężenie jonów cynku. W tych warunkach potencjał elektrody Cu/Cu^{2+} maleje, a potencjał elektrody Zn/Zn^{2+} wzrasta zgodnie z zależnościami wynikającymi z równania Nernsta:

$$E_o = E^o + \frac{RT}{zF} \ln c_{M^{z+}} \quad (5.3)$$

gdzie: E_o – potencjał równowagowy elektrody M/M^{z+}

E^o – potencjał standardowy elektrody M/M^{z+}

R – stała gazowa

T – temperatura

z – liczba elektronów wymienianych w elementarnej reakcji elektrodowej

F – stała Faradaya

$c_{M^{z+}}$ – stężenie jonów metalu M w elektrolicie

W chwili zrównania się wartości potencjałów obu półogniw układ osiągnie stan równowagi. Wówczas:

$$E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^o + \frac{RT}{2F} \ln c_{\text{Cu}^{2+}} = E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^o + \frac{RT}{2F} \ln c_{\text{Zn}^{2+}} \quad (5.4)$$

Uwzględniając wartości potencjałów standardowych elektrod Cu/Cu^{2+} i Zn/Zn^{2+} (odpowiednio: 0,34 V i -0,77 V) stosunek stężeń jonów w stanie równowagi w temperaturze 298 K wynosi:

$$\frac{c_{\text{Cu}^{2+}}}{c_{\text{Zn}^{2+}}} = 5,2 \cdot 10^{-38} \quad (5.5)$$

Jeśli w układzie bieżąco przebiegają reakcje (5.2 i 5.2a), wówczas równowagowe stężenie jonów cynku w roztworze wynosi:

$$c_{\text{Zn}^{2+}} = c_{\text{Cu}^{2+,o}} - c_{\text{Cu}^{2+}} \quad (5.6)$$

gdzie: $c_{\text{Cu}^{2+,o}}$ – początkowe stężenie jonów Cu^{2+} w roztworze.

Z zależności (5.5) wynika, że w stanie równowagi stężenie jonów Cu^{2+} jest zaniedbywanie małe w stosunku do stężenia jonów Zn^{2+} , stąd można przyjąć, że $c_{\text{Zn}^{2+}} = c_{\text{Cu}^{2+,o}}$. Wówczas stężenie równowagowe jonów miedzi w roztworze można obliczyć na podstawie równania:

$$c_{\text{Cu}^{2+}} = 5,2 \cdot 10^{-38} \cdot c_{\text{Cu}^{2+,o}} \quad (5.7)$$

W szeregu przypadków proces cementacji nie osiąga stanu równowagi wynikającego z obliczeń termodynamicznych. Wcześniej przerwanie procesu może być skutkiem odizolowania metalu wytrącającego od elektrolitu na skutek osadzania się na nim szczelnej warstwy produktów reakcji lub wtórne roztwarzanie metalu pod wpływem elektrolitu.

Proces cementacji jest reakcją heterogeniczną biegnącą na granicy faz: ciało stałe–ciecz. W takim przypadku można wyróżnić trzy następujące etapy (rys.5.1):

- transport jonów metalu cementowanego do powierzchni reakcji,
- reakcja elektrochemiczna zachodząca na granicy faz,
- transport jonów metalu cementującego do wnętrza roztworu.

Etapem decydującym o szybkości reakcji jest etap najwolniejszy. Jeśli etapem powolnym jest dyfuzja jonów metalu do powierzchni fazy stałej, wówczas równanie kinetyczne opisujące proces cementacji miedzi cynkiem można zapisać jako¹:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{DS}{V\delta} c \quad (5.8)$$

gdzie: c – stężenie jonów Cu^{2+} w elektrolicie

V – objętość elektrolitu

t – czas

D – współczynnik dyfuzji jonów Cu^{2+}

S – pole powierzchni reakcji

– grubość warstwy dyfuzyjnej

Całkowanie równania (5.8)

$$\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = -\frac{DS}{V\delta} \int_0^t dt \quad (5.9)$$

prowadzi do uzyskania prostoliniowej zależności w układzie współrzędnych $\log(c/c_0) = f(t)$:

$$\log \frac{c}{c_0} = -At \quad (5.10)$$

gdzie: $A = \frac{DS}{2,303V\delta}$

¹ Przy założeniu, że reakcja jest rzędu pierwszego względem dyfundującej substancji (tu: jonów Cu^{2+}).

Wiadomo, że wraz ze wzrostem intensywności mieszania elektrolitu maleje grubość warstwy dyfuzyjnej znajdującej się przy powierzchni fazy stałej, stąd należy spodziewać się wpływu intensywności mieszania na szybkość procesu cementacji. Jeśli etapem powolnym jest reakcja na granicy faz, wówczas wzrost intensywności mieszania roztworu nie ma wpływu na szybkość procesu.

CEL WICZENIA

Celem wiczenia jest określenie etapu powolnego cementacji miedzi cynkiem z kwaśnego roztworu siarczanowego na podstawie badania wpływu intensywności mieszania na szybkość wytrącania miedzi.

MATERIAŁY I APARATURA

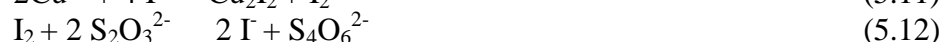
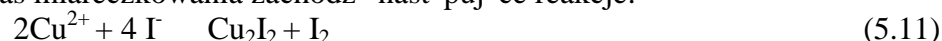
ta ma cynkowa	Roztwór do cementacji o składzie:
cylinder miarowy 500 cm ³	15 g/dm ³ Cu ²⁺ + 50 g/dm ³ H ₂ SO ₄
1 zlewka 1 dm ³	NH ₃ (1:1)
3 zlewki 50 cm ³	2M CH ₃ COOH
4 kolby stożkowe 250 cm ³	0,1 M Na ₂ S ₂ O ₃
pipeta 10 cm ³	KI (stały)
biureta 50 cm ³	roztwór skrobi
2 lejki	HNO ₃ (1:1)
mieszadło magnetyczne	
szalki	

WYKONANIE WICZENIA

- Oznaczysz stężenie początkowe jonów miedzi w roztworze. Wynik analizy należy zanotować w tabeli 5.1 (nr próbki: 1 dla $t = 0$). Zawartość miedzi w próbkach oznaczysz metodą miareczkowania jodometrycznego.
- Oznaczanie stężenia jonów Cu²⁺ na drodze miareczkowania jodometrycznego

Do pobranej próbki elektrolitu (10 cm³) należy dodać kilka kropeł roztworu amoniaku NH₃ do uzyskania granatowego zabarwienia. Następnie roztwór zobojętnisz 2 M roztworem kwasu octowego CH₃COOH do zmiany zabarwienia z granatowego na niebieskie (roztwór intensywnie zamiesza), dodać stały jodek potasu KI do uzyskania klarownego roztworu o intensywnie brązowej barwie. Tak przygotowaną próbkę należy miareczkować 0,1M roztworem tiosiarczanu sodu Na₂S₂O₃ do otrzymania słomkowo-ółtej barwy, po czym do próbki należy dodać kilka kropeł roztworu skrobi (miareczkowany roztwór zabarwia się na czarno lub granatowo) i kontynuować miareczkowanie do całkowitego odbarwienia roztworu.

Podczas miareczkowania zachodzą następujące reakcje:



3. W zlewce o obj to ci 1 dm^3 umie ci ta m cynkow (wytrawion wcze niej w kwasie azotowym i dokładnie oplukan wod), a nast pnie zestaw umie ci na mieszadle magnetycznym.
4. Do zlewki wla 800 cm^3 kwa nego roztworu siarczanu miedzi CuSO_4 , uruchomi mieszadlo i natychmiast rozpoc pomiar czasu. W celu okre lenia zmian st enia jonów Cu^{2+} w roztworze nale y pobiera próbki elektrolitu o obj to ci 10 cm^3 w odpowiednich odst pach czasu, uzale nionych od intensywno ci mieszania (patrz: tabela 5.1). Próbki nale y pobiera ostro nie, tak by nie zawierały wycementowanego proszku miedzi metalicznej (je li w pobranej próbce znajduje si mied , próbk nale y przez czy i bardzo dokładnie przemy s czek wod destylowan do zaniku niebieskiej barwy). Wyniki oznacze nale y zanotowa w tabeli 5.1.
5. Nale y wykona trzy serie pomiarowe dla trzech szybko ci mieszania stosuj c nowe porcje elektrolitu i wytrawion ta m cynkow .

OPRACOWANIE WYNIKÓW POMIARÓW

1. Podczas wiczenia zmniejsza si obj to roztworu na skutek pobierania próbek do analizy. Fakt ten nale y uwzgl dni w zapisie i interpretacji równania (5.8):

$$-\frac{dm}{dt} = \frac{DS}{\delta} m \quad (5.13)$$

gdzie: m – masa jonów Cu^{2+} w elektrolicie

Całkowanie równania (5.13)

$$\int_{m_0}^m \frac{dm}{m} = -\frac{DS}{\delta} \int_0^t dt \quad (5.14)$$

prowdzi do uzyskania prostoliniowej zale no ci w układzie współrz dnych $\log(m/m_0) = f(t)$:

$$\log \frac{m}{m_0} = -A't \quad (5.15)$$

gdzie:

$$A' = \frac{DS}{2,303\delta}$$

2. W oparciu o dane do wiadczalne nale y wyliczy zawarto miedzi w elektrolicie m [g] z zale no ci:

$$m = \frac{c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot v_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot v_E \cdot M_{\text{Cu}}}{1000 \cdot v_P} \quad (5.16)$$

gdzie: $c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – st enie roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$v_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – obj to roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, zu ytego na miareczkowanie; cm^3

v_E – obj to elektrolitu, w którym biegnie proces cementacji; cm^3

M_{Cu} – masa molowa miedzi; $63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

v_P – obj to próbki elektrolitu pobranej do miareczkowania; 10 cm^3

Uzyskane wyniki zapisa w tabeli 5.1.

3. Wykre li zale no ci masy miedzi w elektrolicie od czasu $m = f(t)$ dla trzech szybko ci mieszania (we wspólnym układzie współrz dnych).

4. Wykreśli zależność $\log \frac{m}{m_0} = f(t)$ dla trzech szybkości mieszania (we wspólnym układzie współrzędnych). Wyznacz graficznie wartość stałej A' (współczynnik kierunkowy prostej jest równy $-A'$), która charakteryzuje warunki transportu masy w badanym układzie.
5. Wykreśli zależność A' od intensywności mieszania $[\text{min}^{-1}]$
6. Na podstawie równania (5.7) oblicz teoretyczne stężenie równowagowe jonów Cu^{2+} i porównaj z wartością uzyskaną eksperymentalnie w pomiarze kowalnym.
7. Przeprowadź szczegółową dyskusję uzyskanych wyników. Określ etap powolny procesu cementacji miedzi cynkiem.

Tabela 5.1.
Wyniki pomiarów

Obj to próbek $v_p = 10 \text{ cm}^3$

Temperatura $T = \dots\dots\dots^\circ\text{C}$

Szybko mieszania , obr./min	Nr próbki	Czas		Obj to $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $v_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}, \text{ cm}^3$	Obj to elektrolitu $v_E, \text{ cm}^3$	Masa Cu^{2+} w elektrolicie $m, \text{ g}$	$\log \frac{m}{m_o}$	A'
		t, min	zegarek					
0 	1	0			800			
	2	5			790			
	3	15			780			
	4	25			770			
	5	35			760			
	6	60			750			
< 300 	1	0			800			
	2	5			790			
	3	15			780			
	4	25			770			
	5	35			760			
	6	60			750			
> 300 	1	0			800			
	2	1			790			
	3	3			780			
	4	5			770			
	5	10			760			
	6	20			750			
	7	30			740			