

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕ-  
ЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
(ДГТУ)**

**Кафедра «Химические технологии нефтегазового комплекса»**

**Методические указания к лабораторным работам  
по дисциплине  
«Термодинамика и кинетика электродных процессов»  
для студентов магистратуры заочной формы обучения  
по направлению 18.04.01**

**Ростов-на-Дону  
2018**

## **Лабораторная работа № 1**

### **Определение ЭДС цепи**

#### **Цель работы**

- Ознакомиться с методом измерения ЭДС с помощью потенциометра, определить стандартную ЭДС в цепи без переноса, включающей хлорсеребряный электрод и электрод 1-го рода.

#### **Приборы, материалы и реактивы**

- Потенциометр для измерения ЭДС с точностью  $\pm 0,1$  мВ
- Гальванометр
- Электролитическая ячейка
- Хлорсеребряный электрод, медный электрод
- Шесть колб на 100 мл, мерные пипетки на 25 мл и на 10 мл
- 1 М раствор  $\text{CuCl}_2$ .

#### **Ход работы**

1.1 Приготовление растворов хлорида меди  $\text{CuCl}_2$ , концентраций: 0,5 М; 0,25 М; 0,1 М, в качестве исходного используется 1 М раствор хлорида меди  $\text{CuCl}_2$ .

- Для приготовления 0,5 М раствора хлорида меди  $\text{CuCl}_2$  колбу на 100 мл, промыть по 3 раза, сначала в проточной, затем в дистиллированной воде. Затем, с помощью подготовленной мерной пипетки на 50 мл (тщательно промыть в дистиллированной воде), отобрать 50 мл 1 М раствора  $\text{CuCl}_2$ , перенести его в подготовленную колбу и довести до метки дистиллированной водой.

- Для приготовления 0,25 М раствора хлорида меди  $\text{CuCl}_2$  проделать те же операции, что и в п.1.1, отбирая при этом 25 мл 1 М раствора  $\text{CuCl}_2$ .

- Для приготовления 0,1 М раствора хлорида меди  $\text{CuCl}_2$  проделать те же операции, что и в п.1.1, отбирая при этом мерной пипеткой на 10 мл, 10 мл 1 М раствора  $\text{CuCl}_2$ .

1.2 Подготовить электролитическую ячейку к работе: ячейку промыть по 3 раза, сначала в проточной, затем в дистиллированной воде и 1 раз в исследуемом растворе хлорида меди  $\text{CuCl}_2$ . Медный электрод предварительно зачистить наждачной бумагой. Собрать ячейку по следующей схеме:



Измерения в приготовленных в п. 1 растворах необходимо проводить в порядке возрастания концентраций.

1.3 С помощью потенциометра провести измерение ЭДС в растворах, приготовленных по п. 1.1. Все данные измерений записываем в таблицу 1.1:

Таблица 1.1

| Концентрация растворов<br>$\text{CuCl}_2$ , $c$ ,<br>моль/л | Значение ЭДС цепи, $E$ , В |  | Моляльность, преобразованная в $\sqrt{c}$ |
|---|----------------------------|--|---|
|   | измеренное                 | Значение величины<br>$E - \frac{3RT}{2F} \ln m - \frac{RT}{F} \ln 2$ |   |
| 0,10  |                            |  |   |
| 0,25  |                            |  |   |
| 0,50  |                            |  |   |
| 1,00  |                            |  |   |

### Обработка результатов

- По полученным результатам построить графики зависимости  $E - \frac{3RT}{2F} \ln m - \frac{RT}{F} \ln 2$  от  $\sqrt{m}$  (принять, что молярность и моляльность численно равны). Экстраполяцией этой зависимости до  $m=0$  найти стандартные значения ЭДС ( $E^0$ ) исследуемой цепи.

- Рассчитать теоретическое значение стандартной ЭДС цепи

$$E^0 = E^0_{\text{AgCl/Ag, Cl}^-} - E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}},$$

и сравнить с полученными экспериментальными данными.

## ***Лабораторная работа № 2***

### **Температурная зависимость потенциала электрода**

#### **Цель работы**

- Изучить температурную зависимость потенциала электрода, освоить методы определения термодинамических функций суммарной электродной реакции

#### **Приборы, материалы и реактивы**

- Потенциометр для измерения ЭДС с точностью  $\pm 0,1$  мВ
- Гальванометр
- Источник постоянного тока
- Термостат с термометром
- Электролитическая ячейка
- Термометр
- Хлорсеребряный и медный электроды
- 1М раствор хлорида меди  $\text{CuCl}_2$

#### **Ход работы:**

2.1 Подготовить электролитическую ячейку к работе: для этого промыть ее по 3 раза, сначала в проточной, затем в дистиллированной воде и 1 раз в 1 М растворе  $\text{CuCl}_2$ . Медный электрод предварительно зачистить наждачной бумагой. Собрать ячейку по следующей схеме:



в качестве электролита использовать 1 М раствор хлорида меди  $\text{CuCl}_2$ .

2.2 Собранную ячейку поместить в термостат, установив температуру 25 °С. При достижении температуры в ячейке требуемого значения выдержать ячейку в течение 15 минут, после чего провести измерение ЭДС с помощью потенциометра.

2.3 Установить на регулирующей части термостата температуры (°C) 28, 30, 32, 35, 37 и провести измерение ЭДС, не разбирая ячейки. Занести полученные результаты в таблицу 2.1

Таблица 2.1

| Температура электро-<br>лита, °C | Температура электро-<br>лита, K | Значение ЭДС ячейки, E,<br>В |
|----------------------------------|---------------------------------|------------------------------|
|                                  |                                 |                              |

### Обработка результатов

- Построить график зависимости ЭДС цепи от температуры, определить по полученному графику угловой коэффициент.

- Рассчитать по значениям ЭДС при температуре 25°C и температурному коэффициенту ЭДС изменение энтропии, энтальпии и энергии Гиббса суммарной реакции. Рассчитать эти же величины по закону Гесса по справочным данным по стандартным термодинамическим функциям образования для суммарной реакции, протекающей в электрохимической цепи, записанной в ионной форме.

Таблица 2.2

| Формула компонента | Стандартные термодинамические функции образования |                     |                           |
|--------------------|---|---------------------|---------------------------|
|                    | $\Delta H_f^0$ , кДж/моль                         | $S_f^0$ , Дж/моль·К | $\Delta G_f^0$ , кДж/моль |
| Cu                 | 0   | 33                  | 0                         |
| $\text{Cu}_p^{2+}$ | 66  | -96                 | 65                        |
| AgCl               | -127  | 96                  | -110                      |
| Ag                 | 0   | 43                  | 0                         |
| $\text{Cl}_p^-$    | -167  | 56                  | -131                      |

-Занести полученные данные в таблицу 2.3

Таблица 2.3

| Величина                  | Значение                    |  |
|---------------------------|-----------------------------|--|
|                           | Вычисленное по формулам (2) | Вычисленное по справочным данным табл. 2 |
| $\Delta H_f^0$ , кДж/моль |                             |  |
| $S_f^0$ , Дж/моль·К       |                             |  |
| $\Delta G_f^0$ , кДж/моль |                             |  |

### **Лабораторная работа № 3**

#### **Зависимость потенциала стеклянного электрода от pH**

##### **Цель работы**

- Изучить зависимость потенциала стеклянного электрода от pH.

##### **Приборы, материалы и реактивы**

- pH-милливольтметр для измерения ЭДС;
- Электролитическая ячейка;
- Хлорсеребряный и стеклянный электроды;
- Буферные растворы электролитов с различными pH.

##### **Ход работы**

3.1 Промыть стеклянный и хлорсеребряный электроды в дистиллированной воде.

3.2 Опустить электроды в раствор с наименьшим значением pH, дожидаться установления постоянного значения и записать полученное значение в таблицу 3.1.

3.3 Повторить действия по п. 1, 2 для всех исследуемых растворов.

Таблица 3.1

| pH | ЭДС ячейки, E, В |
|----|------------------|
|    |                  |

##### **Обработка результатов:**

- Построить график зависимости ЭДС ячейки от pH раствора.
- Определить угловой коэффициент полученного графика.

## Лабораторная работа № 4

### Влияние комплексообразования на потенциал электрода I рода

#### Цель работы

- Освоить методы потенциометрического определения константы устойчивости комплексных ионов.

#### Приборы, материалы и реактивы

- Потенциометр для измерения ЭДС;
- Гальванометр;
- Источник постоянного тока;
- Электролитическая ячейка
- Хлорсеребряный и медный электроды;
- Мерные пипетки на 5 мл и на 25 мл;
- Растворы
- 0,001 М  $\text{CuSO}_4$ +0,15 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 0,001 М  $\text{CuSO}_4$ +0,1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ +0,5 М  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )

#### Ход работы

4.1 Собрать и подготовить к работе ячейку по следующей схеме:



4.2 С помощью мерной пипетки на 50 мл отмерить 50 мл раствора 1 и влить его в ячейку. Измерить ЭДС собранной цепи с помощью потенциометра.

Результат измерения занести в таблицу 4.1:

Таблица 4.1

| Состав электролита, мл |           | ЭДС ячейки, Е, В | Концентрация оксалат-ионов, $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ , моль/л |
|------------------------|-----------|------------------|---|
| Раствор 1              | Раствор 2 |                  |   |
|                        | 0         |                  |   |
|                        | 1         |                  |   |
|                        | 2         |                  |   |
|                        | 4         |                  |   |
|                        | 6         |                  |   |
|                        | 8         |                  |   |

|    |    |  |  |
|----|----|--|--|
| 50 | 10 |  |  |
|    | 12 |  |  |
|    | 14 |  |  |
|    | 16 |  |  |
|    | 18 |  |  |
|    | 20 |  |  |

4.3 С помощью мерной пипетки отмерить 1 мл раствора 2 и долить в ячейку, хорошо перемешать, выдержать в течение 5 мин. и вновь измерить ЭДС ячейки.

4.4 Измерения повторить 9 раз, каждый раз записывая значения ЭДС в таблицу 4.1.

### Обработка результатов

- Построить график зависимости потенциала медного электрода от логарифма концентрации оксалат-ионов. Концентрация оксалат-ионов для каждого опыта рассчитывается по соотношению:

$$C_L = \frac{0,5 \cdot n}{50 + n},$$

где  $n$  – номер опыта.

- Рассчитать по полученному графику свободный коэффициент прямой линейной зависимости и, используя значение стандартного потенциала электрода  $Cu^{2+} / Cu$ , выраженное в шкале хлорсеребряного электрода, рассчитать константу устойчивости.



## Лабораторная работа № 5

### Предельный диффузионный ток электроосаждения металла

#### Цель работы

- Получить катодные поляризационные кривые восстановления ионов металла при нескольких концентрациях основной соли.
- Определить предельные диффузионные плотности тока.
- Рассчитать толщину диффузионного слоя в зависимости от концентрации соли.
- Сделать вывод о природе лимитирующей стадии катодного процесса и зависимости предельной диффузионной плотности тока и толщины диффузионного слоя от концентрации соли.

#### Ход работы

5.1 Измерения проводят при помощи установки для получения гальваностатических поляризационных кривых в (рисунок 5.1).

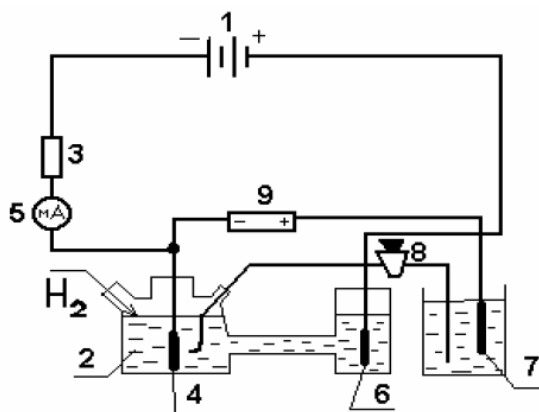


Рисунок 5 - Схема установки

1 – источник постоянного тока; 2 – электролитическая ячейка; 3 – магазин сопротивлений; 4 – исследуемый электрод; 5 - миллиамперметр; 6 – противозлектрод; 7 – электрод сравнения; 8 – электролитический ключ; 9 – установка для измерения ЭДС.

5.2 Перед снятием каждой поляризационной кривой рабочую поверхность катода зачищают тонкой наждачной бумагой, обезжиривают спиртом,

промывают дистиллированной водой и высушивают фильтровальной бумагой. Измеряют площадь катода.

5.3 Подготовленный электрод помещают в электролитическую ячейку с рабочим электролитом, который содержит помимо основной соли избыток индифферентного электролита. Максимальная концентрация основной соли не должна превышать 0,04 моль/л на фоне 0,5 - 1,0 моль/л нейтральной соли. Растворы с концентрацией основной соли менее 0,04 моль/л готовят методом разбавления из максимальной концентрации.

5.4 Часть электролитического ключа, обращенного к ячейке, заполняют рабочим раствором, другую – насыщенным хлоридом калия.

5.5 Подключают катод к отрицательному полюсу источника тока, анод – к положительному. Анод – платиновый электрод, площадь которого гораздо больше площади катода. Условия эксперимента способствуют устранению миграционного переноса ионов осаждаемого металла и сосредоточению поляризационных измерений на катоде.

5.6 В качестве электрода сравнения используют хлорид-серебряный электрод второго рода, стандартный потенциал которого 0,223 В.

5.7 Измеряют потенциал катода без тока и при наложении постоянного тока определенной величины. При каждом значении тока электрод выдерживают до установления постоянного значения потенциала.

## Обработка результатов

- Потенциал электрода, измеренный относительно электрода сравнения, пересчитывают на шкалу нормального водородного электрода.

- Результаты заносят в таблицу 5.1:

Таблица 5.1

| С <sub>соли</sub> , моль/л | I, мА | i, мА/см <sup>2</sup> | ε <sub>из/эс</sub> , В | ε <sub>из/свэ</sub> , В |
|----------------------------|-------|-----------------------|------------------------|-------------------------|
|                            |       |                       |                        |                         |

- Строят графики в координатах  $i - \epsilon$ , из которых определяют предельную диффузионную плотность тока  $i_d$ .

- Рассчитывают толщину диффузионного слоя в см
- Полученные результаты заносят в таблицу 5.2:

Таблица 5.2

| $C_{\text{соли}}, \text{моль/см}^3$ | $i_{\text{пр}}, \text{А/см}^2$ | $\delta, \text{см}$ |
|-------------------------------------|--------------------------------|---------------------|
|                                     |                                |                     |

- Делают выводы о влиянии концентрации электролита на  $i_{\text{пр}}$  и  $\delta$ .

### **Лабораторная работа № 6**

#### **Изучение природы катодной поляризации температурно-кинетическим методом**

#### **Цель работы**

- Получить катодные поляризационные кривые восстановления ионов металла при нескольких температурах электролита.
- Определить эффективную энергию активации катодного процесса  $W$  при нескольких значениях  $\eta$ .
- По величине  $W$  и ее зависимости от  $\eta$  сделать вывод о природе лимитирующей стадии.

#### **Ход работы**

5.1 Методика выполнения работы аналогично лабораторной работе № 5. Поляризационные кривые снимают гальваностатическим методом в 3-х электродной электрохимической ячейке (рисунок 5.1). Температуру раствора поддерживают термостатом.

#### **Обработка результатов**

- Измеряют потенциал исследуемого электрода в отсутствии тока во внешней цепи ( $i = 0$ ) и при поляризации электрода катодным током ( $i \neq 0$ ). Рассчитывают разность потенциалов.
- Опытные и расчетные результаты заносят в таблицу 6.1.

Таблица 6.1

| $t^{\circ} \text{C}$ | $I, \text{mA}$ | $i, \text{mA/cm}^2$ | $\varepsilon_{\text{НЭ/ЭС}}, \text{В}$ | $\eta, \text{В}$ |
|----------------------|----------------|---------------------|--|------------------|
|                      |                |                     |  |                  |

- Строят графики в координатах  $\eta - i$  при каждой температуре раствора.
- Поляризационные кривые рассекают несколькими изопотенциальными линиями, получая значения  $i$  при разных температурах и постоянных значениях  $\eta$ . Строят графики в координатах  $\lg i_{\eta} - 1/T$  (рисунок 6.1).

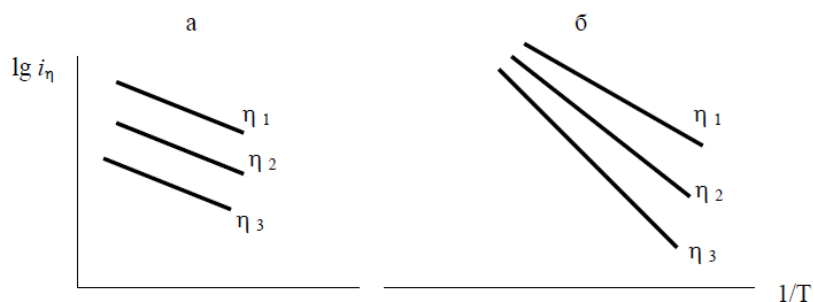


Рисунок 6.1 - Зависимость  $\lg i_{\eta} - 1/T$  для процессов:  
а – с диффузионным, б – с электрохимическим контролем

- Рассчитывают значение энергии активации ( $W$ ) при каждом значении  $\eta$ . Полученные результаты заносят в таблицу 6.2

Таблица 6.2

| $\eta, \text{В}$ | $W, \text{кДж/моль}$ |
|------------------|----------------------|
|                  |                      |

Если  $W$  практически не зависит от  $\eta$  и имеет значение 12-20 кДж/моль, то катодный процесс контролируется диффузией. Значение энергии активации 40-80 кДж/моль и зависимость ее от поляризации свидетельствует об электрохимическом контроле процесса электроосаждения.

Для одного и того же электродного процесса при постоянной температуре зависимость эффективной энергии активации от перенапряжения (потенциала) выражается кривой, приведенной на рисунке 6.2.

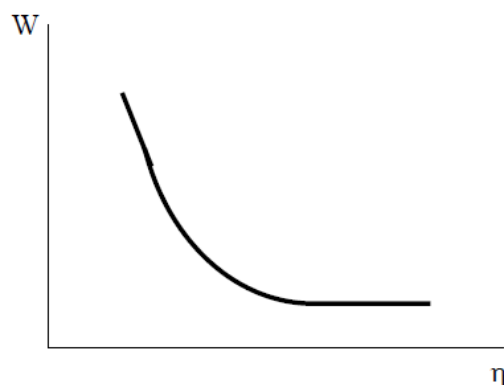


Рисунок 6.2 - Зависимость эффективной энергии активации от перенапряжения

В области низких плотностей тока электрохимическое перенапряжение доминирует по сравнению с диффузионным. При этом наблюдается существенное снижение  $W$  с ростом  $\eta$ . В области повышенных плотностей тока увеличивается вклад в электродную поляризацию диффузионного перенапряжения, при котором энергия активации не зависит от величины  $\eta$ . Снижение  $W$  с ростом  $\eta$  замедляется.

- Делают выводы о природе катодной поляризации.

### ***Лабораторная работа № 7***

#### **Электродные процессы в условиях электрохимического перенапряжения**

##### **Цель работы**

- Изучение поляризационных зависимостей электродных процессов, протекающих в условиях электрохимического перенапряжения и определение кинетических параметров электродного процесса.

##### **Приборы и материалы**

Рабочие электроды, электрод сравнения, электролитическая ячейка, исходный раствор 0,1Н HCl, гальваностат, амперметр, вольтметр.

## **Ход работы**

7.1 Измерить полную площадь исследуемых электродов (медного, цинкового, кадмиевого) и подготовить их к работе.

7.2 Подготовить и собрать электролитическую ячейку.

7.3 Для исходного раствора на медном электроде снять поляризационную зависимость, для этого с помощью гальваностата задать силу тока: 2мА, 4мА, 6мА, 8мА, 10мА и измерить для каждого из этих значений потенциал катода.

## **Обработка результатов**

- Привести таблицы экспериментальных значений потенциала при заданных плотностях тока для исследованных электродов;

- Привести графики зависимости плотности тока от перенапряжения, а также логарифма плотности тока от перенапряжения для каждого из исследованных электродов;

- С помощью полученных графиков или с использованием программы Excel определить коэффициенты уравнения Тафеля для каждого из исследованных электродов, привести их в отдельной таблице, в которой также привести известные литературные данные;

- По полученным коэффициентам уравнения Тафеля рассчитать значения плотностей тока обмена и коэффициентов переноса для каждого из исследованных электродов.

- Сделать вывод о форме зависимости плотности тока от перенапряжения для электродных процессов в условиях электрохимического перенапряжения и возможности расчета кинетических параметров электродного процесса.

## ***Лабораторная работа № 8***

### **Зависимость скорости разряда-ионизации от концентрации участников реакции**

#### **Цель работы**

- изучение зависимости скорости разряда-ионизации от концентрации участников реакции на примере катодного выделения водорода.

#### **Приборы и материалы**

Рабочий электрод, электрод сравнения, электролитическая ячейка, исходные растворы с концентрациями HCl: 0,1М, 0,01М и 0,001М, потенциостат.

#### **Ход работы**

8.1 Приготовить растворы для исследования.

8.2 Промыть все детали ячейки теплой серной кислотой, отмыть кислоту сначала водопроводной водой и затем бидистиллятом. При проведении измерений на стационарных электродах необходимо особенно тщательно мыть ячейки и всю посуду.

8.3 Собрать ячейку. При работе с твердыми электродами обрабатывают поверхности электрода до зеркально-гладкого состояния. После этого заливают раствор и помещают твердый электрод в ячейку. В качестве вспомогательного электрода служит стеклоуглерод. К рабочему электроду через капилляр Луггина подводят хлорсеребряный электрод сравнения. В разбавленных растворах или при больших значениях тока необходимо, чтобы кончик капилляра Луггина близко подходил к рабочему электроду; в этом случае будет меньше омическое падение потенциала между поверхностью электрода и кончиком капилляра Луггина.

8.4 Снять поляризационные кривые, при скорости развертки потенциала 2 мВ/с в растворах HCl концентрации 0,1; 0,01 и 0,001 М

8.5 После измерений ячейку разобрать. Измерить площадь твердого электрода.

### **Обработка результатов**

- Привести поляризационные кривые, полученные во всех растворах в одних координатах;
- Привести графики зависимости логарифма плотности тока от перенапряжения для каждого из исследованных растворов;
- С помощью полученных графиков или с использованием программы Excell определить коэффициенты уравнения Тафеля для каждого из исследованных растворов;
- Построить график зависимости свободного коэффициента уравнения Тафеля от pH раствора, по полученному графику определить угловой коэффициент, сравнить его с теоретическим (0,059).
- Сделать вывод о зависимости свободного коэффициента уравнения Тафеля от pH.



## **Методические указания по составлению отчета**

Отчет по лабораторной работе оформляется на отдельных листах формата А4 рукописно или печатается на принтере (возможно оформление единого отчета по лабораторным работам в тетради в клетку). В отчете обязательно должны быть представлены краткая теория (2-3 страницы), схема установки и ее описание, результаты измерений и их обработка, конкретные выводы или результаты (по данным выполненной работы с учетом задания). В тексте не допускается использование сокращений, кроме общепринятых. Остальные сокращения должны быть обязательно расшифрованы.

## Содержание

|   |    |
|---|----|
| <i>Лабораторная работа № 1</i>  |    |
| Определение ЭДС цепи  | 2  |
| <i>Лабораторная работа № 2</i>  |    |
| Температурная зависимость потенциала электрода                            | 4  |
| <i>Лабораторная работа № 3</i>  |    |
| Зависимость потенциала стеклянного электрода от pH                        | 6  |
| <i>Лабораторная работа № 4</i>  |    |
| Влияние комплексообразования на потенциал электрода I рода                | 7  |
| <i>Лабораторная работа № 5</i>  |    |
| Предельный диффузионный ток электроосаждения металла                      | 9  |
| <i>Лабораторная работа № 6</i>  |    |
| Изучение природы катодной поляризации температурно-кинетическим методом   | 11 |
| <i>Лабораторная работа № 7</i>  |    |
| Электродные процессы в условиях электрохимического перенапряжения         | 13 |
| <i>Лабораторная работа № 8</i>  |    |
| Зависимость скорости разряда-ионизации от концентрации участников реакции | 15 |
| Методические указания по составлению отчета                               | 16 |