

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра «Химические технологии нефтегазового комплекса»

ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Методические указания
к лабораторным работам

Ростов-на-Дону
2021

Лабораторная работа № 1

Определение электропроводности растворов электролитов

Цель работы

Изучить зависимость удельной и молярной электрических проводимостей растворов сильных кислот от их концентрации.

Методика выполнения работы

- Приготовить растворы двух сильных кислот различной основности (серная и соляная) путем последовательного разведения растворов исходной концентрации. Значения концентраций должны охватывать 1-2 периода.

- С помощью кондуктометра провести измерение удельной электропроводности растворов начиная с самого разбавленного, промывая измерительный электрод в большом объеме дистиллированной воды между измерениями.

Оформление результатов измерений

- Результаты измерений занести в табл. 1.1

Таблица 1.1

Экспериментальные и расчетные данные

Кислота	C, моль/л	σ , см/см*	λ , см/см ² ·моль*	\sqrt{C}
Соляная	0,1			
	0,05			
	0,025			
	...			
Серная	...			
	...			

*возможно использование размерности, заданной показаниями кондуктометра

- Рассчитать значения молярной электропроводности для каждой концентрации раствора. Полученные значения внести в табл. 1.1.

- Построить графики зависимостей $\sigma = f(C)$ и $\lambda = f(C)$.

- Построить график зависимости $\lambda = f(\sqrt{C})$ (проведите прямолинейную зависимость через совокупность экспериментальных точек таким образом, чтобы они равномерно отстояли от прямой). Экстраполируйте полученную прямолинейную зависимость к нулевому значению \sqrt{C} . Отсекаемый на оси λ отрезок позволит определить экспериментальную величину λ_{∞} .

- Проанализируйте экспериментальные зависимости значений электропроводностей от концентрации кислот. Определите, влияние концентрация исследуемых электролитов на величины σ , λ . Сопоставьте полученные зависимости с теоретическими.

- Сравните экспериментальную величину λ_{∞} со справочной, полученной суммированием соответствующих проводимостей отдельных ионов.

Лабораторная работа № 2

Определение чисел переноса

Цель работы

Освоение метода Гитторфа и определение чисел переноса ионов.

Методика выполнения работы и оформление результатов измерений

При определении чисел переноса методом Гитторфа экспериментально находят изменение концентрации электролита у электродов и количество электричества, прошедшего через раствор. Последнее определение ведется независимым методом с помощью кулонометра, включенного в цепь последовательно с ячейкой для определения чисел переноса. Расчет количества электричества производится на основании законов Фарадея. Необходимым условием является протекание на электроде кулонометра только одного процесса. Кулонометры подразделяются на весовые, объемные и титрационные.

Весовой медный кулонометр состоит из трех медных пластин, погруженных в раствор CuSO_4 . Средняя пластина является катодом, а крайние - анодами. На катоде медь осаждается, а аноды растворяются. Определение количества электричества (единица измерения - фарадей) проводят по прибыли массы катода Δm с использованием массы моля эквивалента меди 31,8 г/мол-экв.

$$n_F = \Delta m / 31,8 \quad (2.1)$$

- Зачистить катод кулонометра наждачной бумагой, промыть водой и ацетоном (или спиртом) и высушить на воздухе.
- Взвесить катод на аналитических весах, закрепить в крышке кулонометра и погрузить в раствор. Для получения осадка меди с хорошей адгезией к материалу катода необходимо не превышать плотность катодного тока более 20 mA/cm^2 .
- Собрать установку для определения чисел переноса (рис. 2.1). Включить ток (13-15 мА) и вести электролиз 50-60 минут.

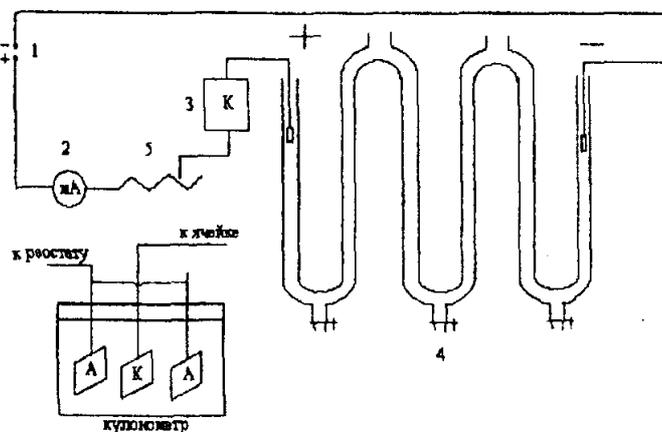


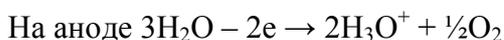
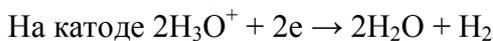
Рис. 2.1. Схема установки для определения чисел переноса:

- 1 - источник тока; 2 - миллиамперметр; 3 - кулонометр;
4 - ячейка; 5 - реостат (магазин сопротивлений)

• После опыта катод промыть водой и ацетоном (или спиртом), высушить и взвесить. Определить прибавку массы Δm .

Задание 1. Определение чисел переноса ионов в растворе H_2SO_4

При электролизе с инертными электродами в растворе H_2SO_4 протекают следующие электрохимические реакции:



Поскольку анионы SO_4^{2-} поступают к аноду, но не разряжаются на нем, в анолите количество H_2SO_4 возрастает, а в католите убывает в таком же количестве. Поэтому

$$t_{SO_4^{2-}} = \frac{\Delta_K}{n_F} = \frac{\Delta_A}{n_F} \quad (2.2)$$

- Приготовить раствор H_2SO_4 заданной концентрации и налить его в ячейку.
- Подготовить медный кулонометр к работе и взвесить катод.
- Провести электролиз, контролируя ток.
- Во время электролиза титруют исходный раствор кислоты раствором NaOH.
- По окончании электролиза слить раствор из среднего пространства в мерный цилиндр.

• Затем слить раствор из католита и анолита в отдельные мерные цилиндры. Измерить объемы жидкости в каждом цилиндре.

• Взять 2-3 пробы аликвотной части жидкости ($v=5$ мл) из каждого цилиндра и титровать щелочью. В среднем пространстве концентрация кислоты должна остаться неизменной, в противном случае опыт не получится.

• Катод медного кулонометра промыть, высушить и взвесить. Расчет чисел переноса произвести по католиту и анолиту согласно уравнению (2.2). Количество разложенного электролита по данным кулонометрии определить по уравнению (2.1). Убыль кислоты в католите вычислить по формуле (2.3):

$$\Delta_K = [(V_{щ1} - V_{щ2})V_K C_{щ} / v] \cdot 10^{-3}, \text{ моль-экв} \quad (2.3)$$

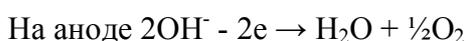
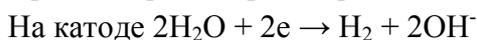
где $V_{щ1}$ и $V_{щ2}$ - средние объемы щелочи, пошедшей на титрование соответственно до и после опыта (мл); V_K - объем жидкости из католита; $C_{щ}$ - концентрация титрованного раствора щелочи, моль-экв/л; v - объем пробы, взятой на титрование.

Аналогично рассчитываются Δ_A - увеличение кислоты в анолите. По формуле (2.2) рассчитать $t_{SO_4^{2-}}$. Число переноса катиона водорода определяется по формуле (2.4):

$$t_{H^+} = 1 - t_{SO_4^{2-}} \quad (2.4)$$

Задание 2. Определение чисел переноса в растворе NaOH.

При электролизе раствора NaOH протекают следующие реакции.



Катионы натрия подходят к катоду, но не разряжаются, а накапливаются в католите, переходя из анолита. Анионы OH^- образуются на катоде и расходуются на аноде. Поэтому на катоде количество NaOH увеличивается, а на аноде - уменьшается.

$$t_{Na^+} = \frac{\Delta_K}{n_F} = \frac{\Delta_A}{n_F} \quad (2.5)$$

$$t_{OH^-} = 1 - t_{Na^+} \quad (2.6)$$

Величины Δ_K и Δ_A вычисляются по уравнению (2.4). Определение количества NaOH в приэлектродном пространстве производится титрованием растворов до и после опыта раствором HCl. Выполнение эксперимента аналогично заданию 1. Разницу объемов щелочи или кислоты в формулу (2.4) подставлять по модулю.

Лабораторная работа № 3 Определение ЭДС в цепи без переноса

Цель работы

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

Методика выполнения работы

- Приготовить растворы хлорида меди $CuCl_2$, концентраций: 0,5 М; 0,25 М; 0,1 М, в качестве исходного используется 1 М раствор хлорида меди $CuCl_2$.

- Подготовить электролитическую ячейку к работе: ячейку промыть по 3 раза, сначала в проточной, затем в дистиллированной водой и 1 раз в исследуемом растворе хлорида меди $CuCl_2$. Медный электрод предварительно зачистить наждачной бумагой. Собрать ячейку по следующей схеме:



Измерения в приготовленных растворах необходимо проводить в порядке возрастания концентраций.

Оформление результатов измерений

- Данные измерений заносятся в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Концентрация раствора C , моль/л	Значение ЭДС цепи		Молярность, преобразованная в \sqrt{C}
	измеренное E , В	величина $E - \frac{3RT}{2F} \ln m - \frac{RT}{F} \ln 2$	
0,10			
0,25			
0,50			
1,00			

- По полученным результатам построить график 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 нулевой концентрации найти стандартное значение ЭДС цепи.

- Рассчитать теоретическое значение стандартной ЭДС цепи и сравнить с полученными данными.
- Сделать вывод о применимости методики расчета стандартной ЭДС по данным измерений в растворах с различной концен-трацией электролита.

Лабораторная работа № 4 **Зависимость потенциала стеклянного электрода от рН**

Цель работы

Изучить зависимость потенциала стеклянного электрода от рН.

Методика выполнения работы

- Промыть стеклянный и хлорсеребряный электроды дистиллированной водой.
- Опустить электроды в раствор с наименьшим значением рН, дождаться установления постоянного значения и записать полученное значение в табл. 4.1.
- Повторить действие для всех исследуемых растворов.

Оформление результатов измерений

Таблица 4.1

рН	ЭДС ячейки E, В

- Построить график зависимости ЭДС ячейки от рН раствора.
- Определить угловой коэффициент полученного графика.
- Сделать вывод о применимости уравнения для потенциала стеклянного электрода.

Лабораторная работа № 5

Влияние комплексообразования на потенциал металлического электрода

Цель работы

Освоить методы потенциометрического определения константы устойчивости комплексных ионов.

Методика выполнения работы

- Собрать и подготовить к работе ячейку по следующей схеме:

$$\text{Ag, AgCl|KCl(нас.)|исследуемый раствор|Cu}$$
- С помощью мерной пипетки на 50 мл отмерить «раствор 1» (0,001 М CuSO₄ + 0,15 М Na₂SO₄) и влить его в ячейку. Измерить ЭДС собранной цепи. Результаты измерений внести в табл. 5.1
- С помощью мерной пипетки отмерить 1 мл «раствора 2» (0,001 М CuSO₄ + 0,15 М Na₂SO₄ + 0,5 М K₂C₂O₄) и долить в ячейку, хорошо перемешать, выдержать в течение 5 мин. и вновь измерить ЭДС ячейки.
- 4. Измерения повторить 9 раз, каждый раз увеличивая объем «раствора 2» и записывая значения ЭДС в табл. 5.1.

Оформление результатов измерений

Таблица 5.1

Состав электролита, мл		ЭДС ячейки E, В	Концентрация оксалат-ионов C, моль/л
Раствор 1	Раствор 2		
50	0		
	1		
	2		
	4		
	6		
	8		
	10		
	12		
	14		
	16		
	18		
	20		

- Построить график зависимости потенциала медного электрода от логарифма концентрации оксалат-ионов.
- Рассчитать по полученному графику свободный коэффициент прямолинейной зависимости и, используя значение стандартного потенциала медного электрода, выраженное в шкале хлорсеребряного электрода, рассчитать константу устойчивости.
- Сопоставить расчетные и табличные значения константы устойчивости комплекса.

Лабораторная работа № 6

Предельный диффузионный ток при электроосаждении металла

Цель работы

Определить предельную диффузионную плотность тока и толщину диффузионного слоя в зависимости от концентрации соли.

Методика выполнения работы

- Измерения проводят при помощи установки для получения поляризационных кривых путем ступенчатого изменения тока (рис. 6.1).
- Перед снятием каждой поляризационной кривой рабочую поверхность катода зачистить тонкой наждачной бумагой, обезжирить спиртом, промыть дистиллированной водой и высушить фильтровальной бумагой. Предварительно измерить геометрические размеры катода.
- Подготовленный электрод поместить в электролитическую ячейку с рабочим электролитом, который содержит помимо основной соли избыток индифферентного электролита. Концентрация рабочего раствора соли не должна превышать 0,04 моль/л на фоне 0,5 - 1,0 моль/л индифферентного электролита. Растворы с концентрацией соли менее 0,04 моль/л готовить разбавлением из наибольшей концентрации.
- Часть электролитического ключа, обращенного к электроду, заполнить рабочим раствором, другую - насыщенным раствором хлорида калия.
- Подключить 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.

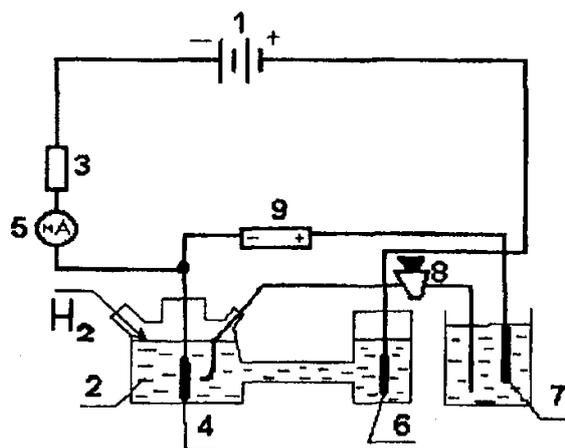


Рис. 6.1. Схема установки для получения поляризационных кривых путем ступенчатого изменения тока: 1 - источник постоянного тока; 2 - электролитическая ячейка; 3 - магазин сопротивлений; 4 - исследуемый электрод; 5 - миллиамперметр; 6 - противоэлектрод; 7 - электрод сравнения; 8 - электролитический ключ; 9 – вольтметр

- В качестве электрода сравнения использовать хлоридсеребряный электрод второго рода, потенциал которого равен 0,22 В.
- Измерить потенциал катода без тока и при наложении постоянного тока определенной величины. При каждом значении тока электрод выдерживать до установления постоянного значения потенциала.

Оформление результатов измерений

- Потенциал электрода, измеренный относительно электрода сравнения, пересчитать на шкалу стандартного водородного электрода СВЭ. Все потенциалы берутся с соответствующими знаками.

$$E_{ИЭ/СВЭ} = E_{ЭС/СВЭ} + E_{ИЭ/ЭС}, \tag{6.1}$$

где $E_{ИЭ/СВЭ}$ - потенциал исследуемого электрода по шкале стандартного водородного электрода, $E_{ЭС/СВЭ}$ - потенциал электрода сравнения по шкале стандартного водородного электрода, $E_{ИЭ/ЭС}$ - потенциал исследуемого электрода относительно электрода сравнения.

- Рассчитать плотность тока

$$i = I/S, \tag{6.2}$$

где I – сила тока, мА; S – площадь электрода, см².

- Результаты занести в табл. 6.1.

Таблица 6.1

Зависимость потенциала от тока при разной концентрации соли

С _{соли} , моль/л	I, мА	i, мА/см ²	E _{ИЭ/ЭС} , В	E _{ИЭ/СВЭ} , В

- Построить графики в координатах i - E , из которых определить плотность предельного диффузионного тока i_d .
- По формуле (6.3) рассчитать толщину диффузионного слоя в см, подставляя i_d в А/см², C_0 в моль/см³, $D = 10^{-5}$ см²/с.

$$i_d = \frac{zFDC_0}{\delta} \tag{6.3}$$

- Полученные результаты заносят в табл. 6.2.

Таблица 6.2

Зависимость предельной диффузионной плотности тока и толщины диффузионного слоя от концентрации соли.

$C_{\text{соли}}$, моль/см ³	i_d , А/см ²	δ , см

- Сделать вывод о влиянии концентрации электролита на i_d и δ .

Лабораторная работа № 7

Окисление материала анода в условиях диффузионной кинетики

Цель работы

Получить анодные поляризационные кривые окисления кадмия в двух растворах: H₂SO₄, H₂SO₄ + CdSO₄. Определить кинетические критерии процесса окисления кадмия.

Методика выполнения работы

- Измерения провести при помощи поляризационной установки (Лаб. работа № 6, рис. 6.1).
- В качестве рабочего электрода используют запрессованный в тефлон цилиндрический стержень из металлического Cd, рабочей поверхностью которого является поперечное сечение стержня. Измеряют величину поверхности Cd - электрода, обрабатывают его, затем закрепляют на шлифах в ячейке. Противоелектрод – платиновая пластинка.

- Для выполнения *первого опыта* готовят 0,5 М H₂SO₄. Заливают в ячейку 100 мл 0,5 М H₂SO₄. Этим же раствором заполняют часть электролитического ключа, обращенного к ячейке. Другую часть ключа заполняют насыщенным раствором KCl.

- 20–30 мин продувают раствор электролитически очищенным молекулярным водородом для предотвращения участия в электродном процессе атмосферного кислорода.

- Измеряют бестоковый потенциал кадмиевого электрода через каждые 3 мин до установления постоянного значения.

- Подключают электроды к поляризующему контуру: Cd – к положительному, Pt – к отрицательному полюсу источника тока. Снимают анодную поляризационную кривую, ступенчато задавая ток и, через 30–60 сек, считывая потенциал электрода. Предел тока I [А]: $5 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-3}$; $2 \cdot 10^{-3}$; $5 \cdot 10^{-3}$; $1 \cdot 10^{-2}$; $2 \cdot 10^{-2}$. Опыт повторяют 2–3 раза для получения воспроизводимых результатов.

- Для выполнения *второго опыта* необходимы растворы: 0,5 М H₂SO₄ и 0,5 М CdSO₄. Готовят раствор $5 \cdot 10^{-3}$ М CdSO₄ + 0,5 М H₂SO₄. Для этого в 100 мл 0,5 М H₂SO₄ добавляют 1 мл 0,5 М CdSO₄. Раствор насыщают молекулярным водородом и снимают анодную поляризационную кривую аналогично тому, как это делали в первой части работы.

Оформление результатов измерений

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

- Результаты первого опыта заносят в табл. 7.1

Таблица 7.1

Зависимость потенциала электрода от тока в 0,5 М H₂SO₄

Состав электролита	I, мА	E _{изм} , В	E _{нвэ} , В

- Строят поляризационную кривую в координатах E-IgI, выражая потенциалы в милливольтгах. Определяют угловой коэффициент (b) линейного участка этой зависимости.
- Делают заключение о природе замедленной стадии процесса анодного растворения кадмия. Если лимитирующая стадия – диффузия ионов кадмия от анода в глубь раствора, то $b \approx 30$ мВ (25 °С).
- Результаты второго опыта заносят в табл. 7.2

Таблица 7.2

Зависимость потенциала электрода от тока в 0,5 М H₂SO₄+CdSO₄

Состав электролита	I, мА	E _{изм} , В	E _{нвэ} , В

- Формальный потенциал E⁰ рассчитывают на основании стационарного потенциала E_{ст}, измеренного в растворе 5·10⁻³ М CdSO₄ на фоне 0,5 М H₂SO₄ при отсутствии поляризующего тока по уравнению:

$$E_{ст} = E^0 + \lg C_0 \cdot 2,3RT/2F. \quad (7.1)$$

Если потенциалы выражать в милливольтгах, то $2,3RT/2F \approx 30$ мВ, $C_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

- Результаты заносят в табл. 7.3.

Таблица 7.3

Экспериментальные и расчетные значения электрохимических величин при анодном растворении кадмия в электролите 0,5 М H₂SO₄ + CdSO₄

E _{ст} , мВ	E ⁰ , мВ	I, А	$10^{\frac{(E-E^0)}{30}}$

- Строят график в координатах $10^{\frac{(E-E^0)}{30}}$ – I. Угловой коэффициент линейного участка этой зависимости соответствует 1/K.
- Исходя из найденного значения K, с помощью уравнения:

$$K = 2 \cdot 10^{-3} FS \frac{D}{\delta_A} \quad (7.2)$$

при известном значении δ можно рассчитать D или при известном D найти толщину диффузионного слоя. Принять, что коэффициент диффузии ионов кадмия имеет 10⁻⁵ см²/с, толщина диффузионного слоя при естественной конвекции 0,03–0,05 см.

Лабораторная работа № 8 Влияние ПАВ на электроосаждение металла

Цель работы

Определить влияние ПАВ на величину катодной поляризации. Рассчитать потенциал металла в приведенной шкале.

Методика выполнения работы

- Измерения провести при помощи поляризационной установки (Лаб. работа № 6, рис. 6.1).

- Ток, подаваемый на ячейку от источника тока, можно регулировать подаваемым напряжением, сопротивлением магазина сопротивлений и регистрировать миллиамперметром.

- Потенциал катода измерять относительно электрода сравнения при помощи вольтметра.

- Предварительно замерить площадь катода, обработать катод перед электролизом. В ячейку залить электролит, опустить исследуемый электрод и подключить его к измерительной и поляризующей схемам. Заполнить электролитический ключ. Часть электролитического ключа, обращенную к ячейке, заполнить рабочим электролитом, другую часть - насыщенным раствором KCl. Сначала измерить потенциал исследуемого электрода при отсутствии тока в цепи поляризации. Затем задавать ступенчато меняющиеся значения тока, и после выдержки при каждом i в течение двух минут производить измерения потенциала катода.

- Аналогичные операции произвести с электролитом, содержащим ПАВ.

Оформление результатов измерений

- Определить величину катодной поляризации при каждом значении i для процессов электроосаждения металла из фонового электролита и в присутствии ПАВ по формуле:

$$\Delta E = E_T - E_P, \quad (8.1)$$

где E_T – значение потенциала электрода под током, E_P – бестоковое значение потенциала.

При этом пересчет измеренных потенциалов на шкалу стандартного водородного электрода необязателен. Полученные результаты занести в табл. 8.1.

Таблица 8.1

Зависимость катодной поляризации от состава электролита

Металл	ПАВ	I, A	$i, A/cm^2$	$E_{иэ/эс}, B$	$\Delta \epsilon, B$

- Потенциал исследуемого электрода, измеренный относительно электрода сравнения $E_{иэ/эс}$, пересчитать на шкалу стандартного водородного электрода (СВЭ) $E_{иэ/свэ}$ по формуле:

$$E_{иэ/свэ} = E_{эс/свэ} + E_{иэ/эс}, \quad (8.2)$$

где $E_{эс/свэ}$ - потенциал электрода сравнения по шкале СВЭ. В качестве электрода сравнению, обычно, используют хлоридсеребряный электрод, потенциал которого равен 0,22 В.

Все потенциалы берутся с соответствующими знаками.

- Рассчитать потенциал исследуемого катода в ϕ -шкале по формуле:

$$\phi = E - E_{q=0}, \quad (8.3)$$

где $E_{q=0}$ – потенциал нулевой точки металла ($E_{q=0}(Cu) = -0,26B$, $E_{q=0}(Ni) = -0,06B$).

- Результаты занести в табл. 8.2.

Таблица 8.2

Значения потенциалов исследуемого электрода

Металл	$i, A/cm^2$	$E_{иэ/эс}, B$	$E_{иэ/свэ}, B$	ϕ, B

- Построить две поляризационные кривые с фоновым раствором и раствором, содержащим ПАВ. По оси ординат отложить значения плотности тока, а ось абсцисс сделать двойной: со значениями ΔE и ϕ .

- Сделать вывод о влиянии ПАВ на катодную поляризацию при электроосаждении металла и структуру электролитического покрытия.