



Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет

5298 Методичні вказівки
до виконання лабораторних робіт
із дисципліни «**Основи електрохімії**»
для студентів спеціальності *102 «Хімія»*
всіх форм навчання

Суми
Сумський державний університет
2022

Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт із дисципліни «Основи електрохімії» / укладачі: С. Б. Большаніна, Р. М. Пшеничний. – Суми : Сумський державний університет, 2022. – 47 с.

Кафедра теоретичної та прикладної хімії

Зміст

С.

ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1. ОСНОВИ ГАЛЬВАНОТЕХНІКИ	6
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 1. РОЗСПОВАЛЬНА ТА КРИЮЧА ЗДАТНОСТІ ЕЛЕКТРОЛІТІВ...	9
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 2. ЕЛЕКТРОЛІТИЧНЕ ЦИНКУВАННЯ	15
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 3. ЕЛЕКТРОЛІТИЧНЕ ЦИНКУВАННЯ	19
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 4. ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ПОЛІРУВАННЯ МЕТАЛІВ.....	23
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 5. ЕЛЕКТРОЛІТИЧНЕ НІКЕЛЮВАННЯ	26
РОЗДІЛ 2. ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ.....	30
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 6. ВИЗНАЧЕННЯ ЧИСЕЛ ПЕРЕНЕСЕННЯ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ	31
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 7. МЕМБРАННИЙ ЕЛЕКТРОЛІЗ.....	36
РОЗДІЛ 3. КОРОЗІЙНІ ПРОЦЕСИ	40
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 8. ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА КИСЛОТНУ КОРОЗІЮ МЕТАЛІВ	41
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	45

ВСТУП

Технологічна модернізація промисловості України неможлива без істотного відновлення потенціалу вітчизняного машинобудування, легкої, харчової та хімічної промисловості. Проте цей процес вимагає підготовки спеціалістів інженерного, технологічного, хімічного спрямування, які здатні працювати в сучасних умовах виробництва. Зокрема, для роботи в гальванічних цехах, де проводиться нанесення електрохімічних і хімічних покриттів (процеси сріблення, золочення, хромування, цинкування, нікелювання, фосфатування, анодування тощо) для захисту від корозії та для різних технологічних вимог. Методичні вказівки, що пропонуються, містять методики виконання лабораторних робіт, що дозволяють вивчити закономірності процесів, які лежать в основі найбільш значущих електрохімічних процесів. Кожна лабораторна робота супроводжується короткими теоретичними відомостями. Викладена інформація допоможе студентам краще орієнтуватися в матеріалах, необхідних для проведення аналізу одержаних результатів і успішного засвоєння курсу в цілому. Мета методичних рекомендацій – надати допомогу студентам під час виконання лабораторного практикуму з вивчення основ електрохімії та її прикладних напрямків – електролізу, гальванотехніки, корозійних процесів.

Виконання лабораторних робіт допоможуть студентам на практиці перевірити теоретичні закономірності, що були вивчені на лекційних і практичних заняттях.

Успішне виконання лабораторної роботи з подальшим обробленням та оформленням її результатів можливе лише за правильного проведення дослідів і реєстрації одержаних даних. Приклад оформлення звіту наводиться в кожній лабораторній роботі. Назву лабораторної роботи, її мету, короткі теоретичні відомості, методику роботи (схему установки, порядок проведення дослідів) та таблиці для запису результатів вимірювань оформлюють перед виконанням лабораторної роботи в порядку підготовки до неї, результати дослідів та їх оброблення – в процесі проведення дослідів, а

висновки – після оброблення результатів вимірювань. Схему установки потрібно надати в звіті разом із позначеннями так, щоб вона була наочна та зрозуміла. Результати дослідів необхідно записувати в таблицю, приклад якої, наведений в описі кожної роботи. Під час записування різних величин необхідно зазначати їхню розмірність. Результати вимірювань зазвичай підлягають додатковому обробленню – аналітичному, математичному, комп'ютерному з використанням програм. Під час розрахунків особливу увагу потрібно звернути на дотримання розмірності. Для графічного аналізу дослідних даних необхідно використовувати стандартне програмне забезпечення (наприклад, Excel). На підставі одержаних і відповідним чином оброблених дослідних даних необхідно написати короткі висновки про виконану роботу.

РОЗДІЛ 1. ОСНОВИ ГАЛЬВАНОТЕХНІКИ

Гальванотехніка належить до найважливіших галузей прикладної електрохімії. Вона містить гальваностегію (нанесення на вироби, міцно зчеплених із металом, електрохімічних покриттів), гальванопластику (одержання металевих копій із різних предметів) та електрохімічне оброблення поверхні (полірування, оксидування тощо).

Гальваностегія – це електролітичний процес покриття одного металу іншим, більш стійким у механічному та хімічному відношенні. Гальванічними називають одержані за допомогою електролізу металеві покриття товщиною 1–100 мкм на поверхні певного виробу чи деталі. Для цього придатні усі метали, що відповідно до правил розрядки здатні виділятися на катоді.

Покриття наносять під час електролізу розчинів солей і з використанням розчинного анода (нікелювання, кадміювання, цинкування, лудження оловом, сріблення) чи з використанням інертного анода (золочення, хромування). До золочення чи сріблення звичайно звертаються для покращання зовнішнього вигляду металевих виробів, а до нанесення металів, що виявляють стійкість до дії окисників (хром, нікель), – за необхідності зберігання металу від окиснення та надання йому додаткової міцності. Виріб, на який наноситься гальванічне покриття, завжди є катодом. Його попередньо очищують, полірують, знежирюють і занурюють в електролізер як катод. Електролітом беруть розчин солі того металу, яким здійснюється покриття, а анодом – пластину з того самого металу. Для досягнення більш рівномірної покривної плівки виріб поміщають між двома анодними пластинами.

Гальванічні покриття мають різні призначення: захист від корозії (покриття із Zn, Cd, Sn); захисно-декоративні функції (Ni, Cr, Au, Ag); підвищення електричної провідності (Cu, Ag, Au); збільшення стійкості до зношення (Cr, Rh, Pd); одержання магнітних плівок (сплави Ni–Co, Ni–Fe);

покращання відбивальних властивостей поверхні (Ag, Rh, Pd, Cr); зменшення коефіцієнта тертя (Pb, Cr, Sr, Ir); покращання здатності до паяння (Sn, Pb).

Гальванопластика – це процес одержання точних металевих копій із рельєфних поверхонь методом катодного електроосадження. За допомогою гальванопластики виготовляють копії монет, медалей, барельєфів, матриць для пресування різних виробів (грампластинок, ювелірних прикрас, скульптур, гравюр) і тиснення шкіри та паперу, а також відбитки радіотехнічних схем, друкарські кліше та інші предмети складної конфігурації.

Спосіб відрізняється виключно високою точністю відтворення рельєфу виробу. Для одержання копій спочатку роблять зліпки деталі з пластичного матеріалу (наприклад, з воску), покривають зліпок графітовим пилом для надання йому електропровідності, а потім занурюють в електролізер як катод і нарощують на ньому шар металу необхідної товщини. Наприкінці під час нагрівання зліпку розтоплюють віск. Зрозуміло, що, гальванопластика принципово не відрізняється від гальваностегії.

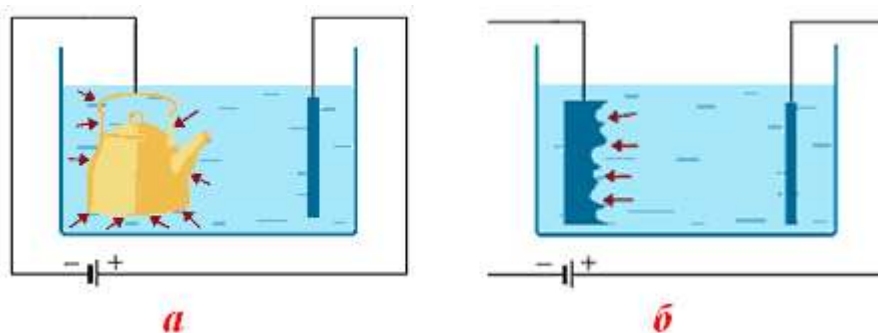


Рисунок 1– Спрощена схема: а) гальваностегії; б) гальванопластики

Електрохімічне анодне оброблення металів – електролітичний метод формування виробів складної конфігурації з твердих і тугоплавких металів, які важко піддаються механічному обробленню. Метод використовується для оброблення лопатей турбін, штампів, прес-форм, одержання отворів і порожнин, для фрезування, гостріння та шліфування деталей, заточування інструментів.

Під час електрохімічного оброблення та ділянка деталі, що підлягає видаленню, відіграє роль анода і розчиняється під час проходження електричного струму (рис. 2). До негативного полюса джерела струму під'єднують катод, на якому виділяється водень. Між електродами зберігається невеликий зазор, тому через розчинення анода катод автоматично переміщується. Мала відстань між електродами (до 0,1 мм) і використання електроліту з великою електричною провідністю (розчини NaCl, NaNO₃, NaOH) забезпечують високу швидкість процесу завдяки великій густині струму.

У зазор між електродами через порожнину всередині катода під тиском (10⁶ Па) подається електроліт, який проходить по міжелектродному простору і примусово виносить звідти продукти анодного розчинення та газоподібні продукти катодної реакції. Надзвичайно швидкий рух електроліту дозволяє знизити поляризацію та запобігти пасивації та перегріванню анода. Розмір і форма катода (інструмента) зумовлюють одержання виробу бажаної конфігурації.

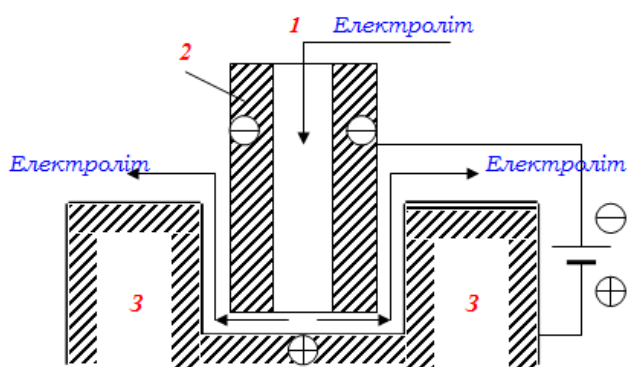


Рисунок 2 – Схема електрохімічного оброблення металів: 1 – розчин електроліту; 2 – катод (інструмент); 3 – анод (виріб)

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 1

РОЗСІЮВАЛЬНА ТА КРИЮЧА ЗДАТНОСТІ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Електролітичні покриття розподіляються вздовж поверхні катода досить нерівномірно, особливо на виробах складної конфігурації. Це негативно позначається на корозійній стійкості та механічних властивостях покриття через те, що на окремих ділянках товщина його може бути меншою за мінімально необхідну. В окремих випадках, наприклад у глибоких отворах, покриття може не бути зовсім.

Нерівномірність розподілу металу на поверхні виробу пов'язана з тим, що струм під час проходження через електроліт до окремих ділянок катода зустрічає різний опір, унаслідок чого густини струму на різних ділянках, що покриваються, будуть відрізнятися. Ці відмінності особливо сильно позначаються на катодах зі складним профілем – на виступах густина струму значно вища, ніж у поглибленнях.

Розподіл струму, обумовлений лише геометричними чинниками, називають первинним. Електрохімічні властивості системи, насамперед, поляризація викликає перерозподіл силових ліній струму та маси металу на різних ділянках поверхні металу в бік більшої рівномірності (вторинний розподіл).

Здатність електроліту змінювати розподіл струму (і металу) на катоді в бік більшої рівномірності кількісно характеризують величиною його розсіювальної здатності (РЗ). Зі збільшенням РЗ електроліту зростає рівномірність розподілу покриття за товщиною. Значення РЗ = 100 % відповідає максимально рівномірному розподілу.

Величина РЗ визначається в основному електрохімічними чинниками – електропровідністю електроліту χ , характером зміни потенціалу φ з густиною струму i поляризованістю ($d\varphi/di$), а також залежністю виходу за струмом металу від густини струму.

Під час зростання електропровідності та поляризованості РЗ збільшується. Величину поляризованості можна оцінити за характером поляризаційної кривої. Її «пологий» хід, тобто значне збільшення потенціалу під час зростання струму, відповідає високій поляризованості та більш рівномірному розподілу струму. І навпаки, різке зростання струму за незначного підвищення потенціалу свідчить про низьку розсіювальну здатність. Величина РЗ електроліту за металом залежить також від зміни виходу за струмом. У тому разі, коли вихід за струмом падає під час підвищення струму, розподіл металу стає рівномірнішим. Отже, підвищенню рівномірності розподілу металу по поверхні виробу сприяють усі чинники, які збільшують електропровідність і поляризованість катода, а також зниження виходу за струмом (ВС) металу зі збільшенням густини струму.

<p>Рисунок 3 – Поляризаційні залежності для електролітів із низькою (1) та високою (2) поляризованістю $(d\phi/di) = \text{ctg}\theta$</p>	<p>Рисунок 4 – Залежності виходу за струмом від густини струму, що відповідають зниженню (1) та зростанню (2) РЗ</p>

Криюча здатність електроліту – це здатність електроліту давати покриття, що закриває суцільну або частково рельєфну поверхню деталі без урахування товщини шару. Криюча здатність електроліту визначається за допомогою плоского катода вигнутого під прямим кутом. Його оцинковують з одного боку і визначають площу оцинкованої та вільної від цинку поверхні. У цій роботі (за настанови викладача) визначається:

- а) розсіювальна здатність двох (№1 і № 2) неоднакових за складом цинкових електролітів;
- б) криюча здатність двох зазначених електролітів;
- в) розсіювальна та криюча здатності одного з електролітів.

МЕТА РОБОТИ – визначити розсіювальну та криючу здатності цинкових електролітів.

ПРИЛАДИ ТА РЕАКТИВИ

Два джерела постійного електричного струму, дві ванни для електролітів, сталеві (або мідні) катода однакової площі, плоский сталевий катод, вигнутий під прямим кутом, два цинкові аноди, терези, електроліт № 1 і електроліт № 2, ванна для зберігання електродів, наждачний папір, сода або содовий розчин, фільтрувальний папір.

<i>Електроліт № 1</i> склад (г/л)	<i>Електроліт № 2</i> склад (г/л)
<i>ZnSO₄ · 7H₂O – 250</i>	<i>ZnO – 10</i>
<i>Al₂(SO₄)₃ · 18H₂O – 30</i>	<i>NaOH – 100</i>
<i>Na₂SO₄ · 10H₂O – 50</i>	<i>добавка Colzink 10</i>
<i>декстрин – 10</i>	

ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ

1. Два сталевих прямих катода та один вигнутий під кутом зачистити з одного боку наждачним папером (зворотні сторони катодів, покриті спеціальним лаком, **не зачищати!**), промити водою, потім знежирити содою або содовим розчином, ретельно промити проточною водою, сполоснути дистильованою водою і витерти папером. Причому після підготовки поверхні катодів до електролізу, електрод необхідно тримати за допомогою фільтрувального паперу, не торкаючись пальцями його поверхні.
2. Прямі катода зважити на електронних терезах із точністю до 0,01 г.

3. Виміряти площу катодів та обчислити робочий струм із розрахунку густини 5 mA/cm².
4. Зібрати дві електрохімічні схеми (рис. 5, 6) під час виконання завдання в). Під час виконання завдання а) схему, наведену на рисунку 5 дублюють для другого електроліту, а під час виконання завдання б) дублюють для другого електроліту схему на рисунку 6.
5. Для визначення розсіювальної здатності електроліту (див. рис. 5) до занурення електродів у розчин виміряти відстані між анодом і катодом (l_1 та l_2) із точністю до 0,1 см.
6. Ввімкнути джерело постійного струму, встановити амперметром розраховану раніше силу струму та проводити електроліз у такому режимі впродовж однієї години за кімнатної температури.
7. Через 1 годину вимкнути напругу.
8. Електроди вийняти з ванни у спеціальну ванну, промити їх проточною водою, потім дистильованою, обережно висушити фільтрувальним папером.
9. Прямі катоди зважити на електронних терезах. У вигнутого електрода визначають площу оцинкованої та вільної від цинку поверхні.

ОБРОБЛЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

1. Дані та результати експерименту занести до таблиці 1.
2. Розрахувати розсіювальну здатність електроліту за такою формулою:

$$T = \frac{l_2 - m_{K1}}{l_1 - m_{K2}} \cdot \frac{l_2 - 1}{l_1} \cdot 100 \%,$$

де T – розсіювальна здатність електроліту, %; l_1 і l_2 – відповідно відстані від анода до ближнього (K1) та віддаленого (K2) катодів, см; m_{K1} , m_{K2} – відповідно маси металу, що виділились на ближньому та дальньому катодах, г.

3. Розрахувати криючу здатність електроліту, виходячи з відношення площі оцинкованої поверхні до всієї поверхні, що покривається:

$$K_c = \frac{S_n}{S_k} \cdot 100 \% ,$$

де K_c – криюча здатність електроліту, %;

S_n – площа катода, зайнята покриттям, см^2 ;

S_k – площа катода, що покривається, см^2 .

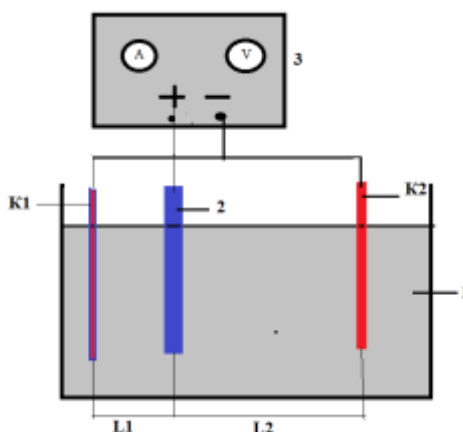


Рисунок 5 – 1 – ванна з електролітом; K_1, K_2 – катода; 2 – анод; 3 – джерело постійного струму

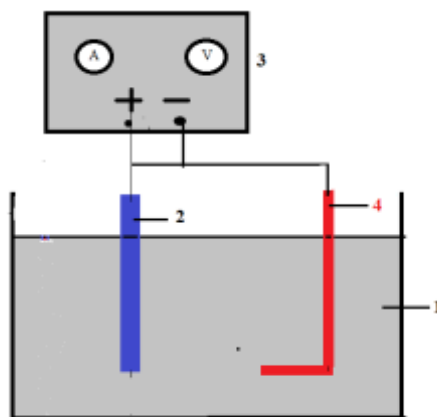


Рисунок 6 – 1 – ванна з електролітом; 2 – анод; 3 – джерело постійного струму; 4 – катод

Таблиця 1 – Експериментальні дані щодо гальванічного нанесення покриттів

№ зразка	№ електроліту	Площа, см ²		Маса катода, г		Маса покриття	Відстань від катода до анода, см	Розсіювальна здатність електроліту, %	Криюча здатність електроліту, %
		до	після	до	після				

Питання для самоперевірки

1. Що називається розсіювальною та криючою здатностями електроліту?
2. Методи вимірювання та розрахунку розсіювальної та криючої здатностей електроліту.
3. Закони електролізу та закон Ома.
4. Анодні та катодні процеси. Запис електродних реакцій.
5. Як впливає склад електроліту на здатність утворювати якісні покриття.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 2

ЕЛЕКТРОЛІТИЧНЕ ЦИНКУВАННЯ

Вивчення впливу режиму електролізу та складу електроліту на якість цинкового покриття

Електролітичне цинкування – найпоширеніший процес у гальванотехніці, більше половини всіх гальванічних покриттів – цинкові. Це обумовлено відносною дешевизною цинку, його непоганими антикорозійними властивостями. Цинк належить до електронегативних металів (його стандартний електродний потенціал дорівнює $-0,76$ В), тому цинкові покриття захищають сталі вироби не лише механічно, а й електрохімічно.

Для цинкування використовують електроліти різних класів. Найбільшого поширення набули кислі (сульфатні), слабокислі (хлороамонійні) та лужні (ціанідні й цинкатні).

Для швидкого тестування працездатності різних електролітів, що застосовуються в гальваностегії, доцільно використовувати електрохімічну комірку з кутовим катодом – комірку Хулла. Вона являє собою гальванічну ванну об'ємом 267 мл, в якій катод розміщений до анода під кутом 51° . Загальний вигляд і схема під'єднання комірки Хулла подані на рисунку 7. Катодом може бути плоска пластина розміром $100 \text{ мм} \times 70 \text{ мм}$, товщиною $0,5\text{--}2,0 \text{ мм}$, із міді, латуні або простої сталі, полірована з робочої сторони. Як анод використовують пластину розміром $60 \text{ мм} \times 70 \text{ мм}$, товщиною $1\text{--}8 \text{ мм}$ із відповідного процесу анодного матеріалу, наприклад, цинку.

МЕТА РОБОТИ – ознайомитися з процесом гальванічного цинкування, вивчити вплив густини струму та складу електроліту на якість покриття, освоїти методику прискореного контролю впливу густини струму на якість покриття.

ПРИЛАДИ ТА РЕАКТИВИ

Джерело постійного електричного струму, кутова комірка Хулла, сталевий катод, нахилений під кутом 51° , цинковий анод, електроліт № 1, електроліт № 2, електроліт № 3, наждачний папір, сода або содовий розчин, фільтрувальний папір.

ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ

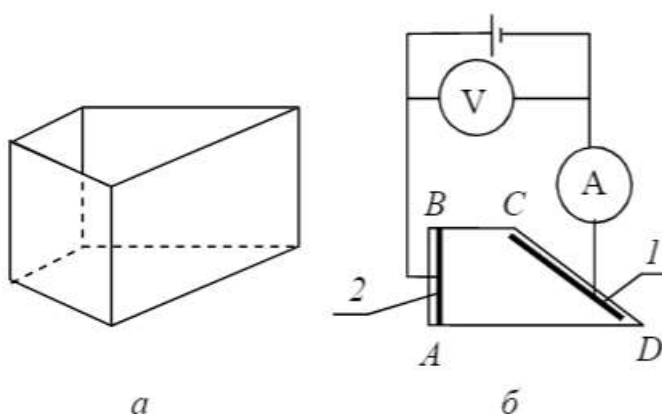


Рисунок 7 – Комірка Хулла: а – загальний вигляд; б – під'єднання комірки: 1 – катод; 2 – анод

Електроліз розчинів проводиться в кутовій комірці Хулла (рис. 7), що призначена для прискореної оцінки якості (зовнішнього вигляду) покриття залежно від густини струму під час проведення лише одного електролізу. Для електролізерів із нахиленим катодом характерна лінійна залежність первинної густини струму від міжелектродної відстані, завдяки чому на різних ділянках катода реалізуються різні густини струму (табл. 2).

Хід виконання роботи такий:

Провести електроліз розчинів такого складу (г/л):

1) ZnO – 10

2) ZnO – 10

3) $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ – 250

$NaOH$ – 100

$NaOH$ – 100

$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ – 30

добавка Colzink

$Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$ – 50

Таблиця 2 – Залежність первинної густини струму від міжелектродної відстані

Відстань від ближнього кінця катода, мм	Густина струму i , А/дм ²		
	Сила струму 1 А	Сила струму 2 А	Сила струму 3 А
10	5,1	10,2	15,3
20	3,5	7,0	10,6
30	2,6	5,2	7,8
40	1,9	3,9	5,6
50	1,4	2,9	4,3
60	1,0	2,0	3,1
70	0,7	1,3	2,0
80	0,4	0,7	1,1

Тривалість електролізу – 10 хв, об’єм розчину – 250 мл. (Склад електроліту та сила струму подаються викладачем). За результатами електролізу зробити висновок про можливе застосування електролітів, що вивчалися.

ОБРОБЛЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

1. Побудувати діаграми розподілу металу (якості осаду) вздовж поверхні катода залежно від локальної густини струму (зразок такої діаграми подано на рис. 8).

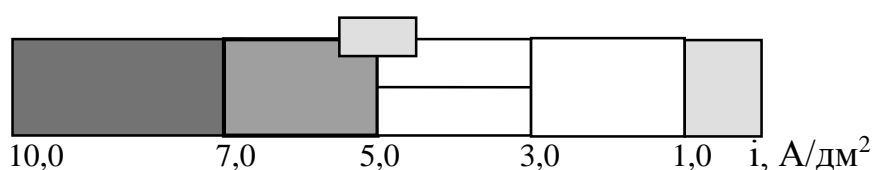







Рисунок 8 – Приклад діаграми розподілу металу (якості осаду) вздовж поверхні катода:

-  – блискучий – 10 балів;  – темний, порошкоподібний – 1 бал;
-  – напівблискучий – 5 балів;  – відсутній – 0 балів
-  – матовий – 3 бали;

2. Побудувати діаграми залежності якості покриття від густини струму.

3. Встановити оптимальні режими для різних електролітів, густина струму – якість покриття.

4. Зробити висновок.

Питання для самоперевірки

1. З якою метою використовують комірку Хулла, її параметри та принцип дії.

2. Описати проходження процесів на катоді та аноді. Скласти електродні рівняння анодної та катодної реакцій.

3. Назвати основні сфери використання цинкових покриттів. Чи може бути цинкове покриття захисно-декоративним?

4. На які класи поділяються найпоширеніші електроліти цинкування. В якому разі використовують ті чи інші електроліти?

5. Назвати переваги й недоліки кислих сульфатних електролітів. Яке призначення компонентів цих розчинів?

6. Охарактеризувати переваги та недоліки лужних (цинкатних і ціанідних) електролітів.

7. Які, на ваш погляд, тенденції подальшого використання лужних електролітів?

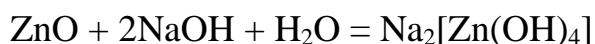
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 3

ЕЛЕКТРОЛІТИЧНЕ ЦИНКУВАННЯ

Визначення виходу за струмом

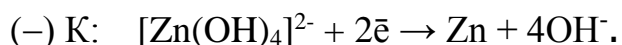
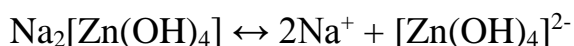
Під час електроосадження металів, які в електрохімічному ряді напруг перебувають між алюмінієм і воднем, на катоді поряд із металом виділяється водень. На відновлення останнього витрачається певна кількість пропущеної через електролізер електрики. Частка струму, яка витрачається на виділення металу, називається виходом за струмом металу.

Катодні процеси, що пов'язані з відновленням цинку в цинкатних електролітах можна записати у вигляді послідовних процесів, починаючи з приготування електроліту і наступним відновленням цинку на катоді з комплексного тетрагідроксоцинкатного іона:



(в момент приготування електроліту),

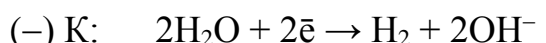
на катоді:



Під час відновлення цинку з кислих електролітів, що містять прості іони цинку, катодний процес забезпечується іонами цинку відповідно рівнянню



Паралельно на катоді відбувається процес



Для визначення виходу за струмом (ВС) використовують кулометри, що дають змогу точно визначити кількість електрики, пропущеної через електроліт у процесі електролізу. На практиці найчастіше використовують

мідний кулонометр, який являє собою лабораторний електролізер, послідовно приєднаний до електролізера з розчином, що досліджується.

МЕТА РОБОТИ – засвоїти методику визначення виходу за струмом металу, вивчити вплив складу електроліту на якість (товщину) покриття та вихід за струмом.

ПРИЛАДИ ТА РЕАКТИВИ

Два джерела постійного електричного струму, кулонметр, що містить 150–250 г/л $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ та 50 г/л H_2SO_4 , катод (мідну чи латунну пластину), що розміщують між двома мідними анодами. Катодну густина струму підтримують у межах 1–2 А/дм², дві ванни для цинкування, два цинкові аноди, терези, електроліт № 1 та електроліт № 2, ванна для зберігання електродів, наждачний папір, сода або содовий розчин, фільтрувальний папір.

ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ

1. Зібрати гальваностатичну електричну схему з послідовно сполученим робочим електролізером і кулонометром. Зважити катоди.

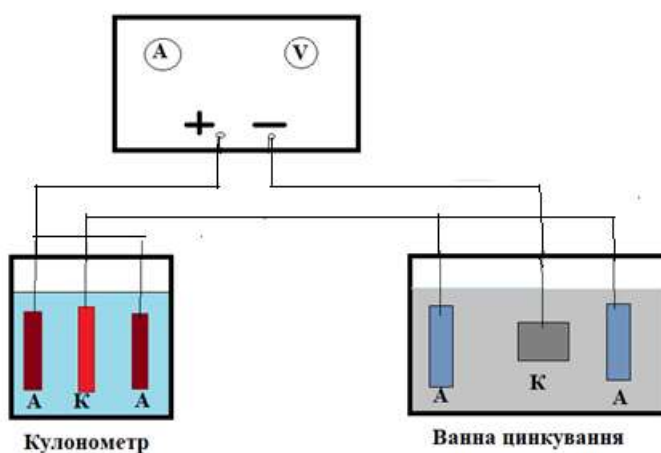


Рисунок 9 – Схема для процесу нікелювання

2. Провести електроліз одного чи кількох із наведених електролітів цинкування (за призначенням викладача) такого складу (г/л):

$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ – 250	ZnO – 10
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ – 30	NaOH – 100
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ – 50	добавка ABC – 10
декстрин – 10	

Густина струму $i = 2$ А/дм², товщина покриття 8–10 мкм, катода – сталь (електроліт цинкування), мідь або латунь (кулонометр).

3. Вийняти катода з електролізера та кулонометра, висушити їх та зважити. За значенням доважок катодів розрахувати вихід за струмом цинку.

ОБРОБЛЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Вихід за струмом цинку визначають за значенням доважку катодів $m(Me)$ в електроліті, що досліджується, та кулонометрі:

$$BC = \frac{m(Zn) \cdot M(Cu)}{m(Cu) \cdot M(Zn)} \cdot 100\% = \frac{m(Zn)}{m(Cu)} \cdot 97,2\%$$

де 92,7 – відношення молярних мас міді та цинку, %.

Таблиця 3 – Експериментальні дані процесу цинкування

Маса катода цинкування, г		Маса цинку, м, г	Маса катода кулонометра, г		Маса міді, що виділилася в кулонометрі, г	Площа цинкового катода S, см ²
початкова маса, m_p	кінцева маса, m_k					

Розрахувати товщину цинкового покриття за формулою

$$l = \frac{m_1}{S \cdot d}$$

де S – поверхня катода, що покривається цинком, см²;

d – питома густина цинку, що дорівнює 7,13 г/см³.

Товщина цинкового покриття може вважатися достатньою, якщо перебуває в межах 20–60 мкм.

Питання для самоперевірки

1. Назвати основні вимоги, що ставляться до електrolітів у гальванотехніці.
2. В якому разі вихід металу за струмом менший за 100 %?
3. Назвати основні методи визначення ВС.
4. Які причини низьких значень ВС у комплексних електrolітах?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 4

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ПОЛІРУВАННЯ МЕТАЛІВ

Електрохімічне полірування – різновид електролітичного анодного оброблення металів, унаслідок якого відбувається електрохімічне розчинення поверхневого шару металу, усувається дефектний шар, що утворюється під час проведення попередніх механічних чи термічних операцій, та формується новий поверхневий шар із меншою висотою мікронерівностей і вирівняним рельєфом поверхні. Важливо, що поверхня виробів після полірування не лише стає блискучою, а й одержує кращі експлуатаційні характеристики та корозійну стійкість.

Закономірності процесу електрополірування розглянено на прикладі полірування міді у фосфорній кислоті.

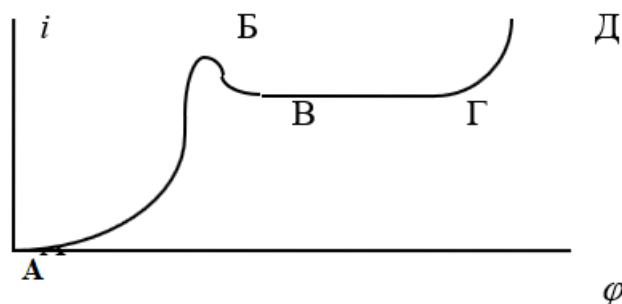


Рисунок 10 – Поляризаційна крива під час полірування

Типова анодна поляризаційна крива (i , φ -залежність), що характеризує цей процес, зображена на рисунку 10. Ділянка АБ кривої відповідає активному розчиненню металу. Через енергетичну та структурну неоднорідність полікристалічного зразка металу, що взятий для полірування, анодне травлення проходить нерівномірно і поверхня залишається бугристою.

На ділянці ВГ анодний струм перестає залежати від потенціалу. Розчинення металу в зоні плато відбувається в дифузійному режимі. Поверхня металу при цьому покривається оксидно-солевим шаром продуктів

розчинення. Безпосередньо біля поверхні є в'язкий шар розчину з високою концентрацією продуктів анодної реакції. Розчинення металу в дифузійному режимі призводить до переважного розчинення мікровиступів і вирівнювання бугристої поверхні.

На ділянці ГД поляризаційної кривої відбувається виділення кисню, що визиває появу на поверхні зразка характерних дефектів. Отже, найякісніше полірування відбувається в діапазоні потенціалів, які відповідають плато (ділянка ВГ).

МЕТА РОБОТИ – ознайомитися з процесом електрохімічного полірування металів, визначити оптимальний режим полірування міді та її сплавів.

ПРИЛАДИ ТА РЕАКТИВИ

Джерело постійного електричного струму, електролізер, катод – мідний, анод – пластина з міді чи латуні призначена для полірування, електроліт розчин ортофосфорної кислоти (густина 1,5 г/см³, наждачний папір, сода або содовий розчин, фільтрувальний папір.

ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Для проведення електрополірування складають потенціостатичну схему. В стакан для електролізу заливають розчин ортофосфорної кислоти (густина 1,5 г/см³). Катод – мідна пластина, анод – пластинка з міді чи латуні, призначена для полірування. Перед початком процесу анод обробляють тонкою наждачною шкіркою та знежирюють.

1. Одержати поляризаційну криву (залежність «напруга – анодна густина струму»). Задаючи напругу, фіксують густину струму, яка їй відповідає. Напругу задають з інтервалом 0,05 В (а після досягнення плато – з інтервалом 0,1 В). За кожномго значення потенціалу анод витримують 30–40 с. За одержаними значеннями будують графік залежності i від φ .

2. Провести електрополірування мідної пластини. Полірування здійснюють за тих значень напруги, що відповідають ділянкам АБ, ГД і ВГ (приблизно на середині плато). Порівняти якість полірування (за зовнішнім виглядом). Вибравши оптимальне значення напруги, знаходять оптимальну тривалість процесу. Для цього порівнюють якість полірування через 10 с, 20 с, 30 с, 60 с, 120 с, 180 с. Установити оптимальний режим полірування.

3. Провести аналогічні операції зі зразком латуні.

Питання для самоперевірки

1. В якому режимі проводять полірування металів? Чому?
2. Охарактеризуйте основні ділянки типової поляризаційної кривої під час полірування.
3. Які чинники обумовлюють величину граничного струму дифузії?
4. Яким чином визначають якість полірування?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 5

ЕЛЕКТРОЛІТИЧНЕ НІКЕЛЮВАННЯ

За електролітичного нікелювання спільно відбуваються процеси катодного осадження нікелю та виділення водню. Вихід по струму нікелю визначають з експериментальних даних зміни маси катода, що покривається нікелем, та зміни маси катода кулометра. Для визначення товщини покриття використовують експериментально отриману кількість фактично на катоді нікелю та величину поверхні катода, що покривається нікелем. Експериментальне визначення якості нікелевого покриття зводиться до випробування отриманого покриття на пористість.

МЕТА РОБОТИ – дослідити процес електролітичного нанесення нікелевого покриття за заданого режиму з подальшим визначенням виходу металу по струму, товщини шару та якості покриття.

ПРИЛАДИ ТА РЕАКТИВИ

Джерело постійного електричного струму, кулометр (що містить 150–250 г/л $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ та 50 г/л H_2SO_4). Катод (мідну чи латунну пластину) розміщують між двома мідними анодами. Катодна густина струму 1–2 А/дм²), ванна для нікелювання, фільтрувальний папір, спирт для знежирення, 5%-й розчин сірчаної кислоти. рН електроліту нікелювання дорівнює 5,3–5,5.

ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ

1. Мідний катод зачистити наждачним папером, знежирити содою або содовим розчином, промити проточною та дистильованою водою та висушити фільтрувальним папером.
2. Підготовлений катод зважити на електронних терезах.

3. Виміряти площу катода, що покривається нікелем, і обчислити робочий струм із розрахунку густини 1–2 А/дм².
4. Аналогічно п. 1 підготувати до роботи мідні електроди кулонометра.
5. Зважити на аналітичних терезах катод кулонометра.
6. Зібрати схему щодо процесу нікелювання (див. рис. 11).
7. Ввімкнути джерело струму, встановити на амперметрі розраховану раніше силу струму та проводити електроліз у такому режимі впродовж однієї години за кімнатної температури.
8. Після закінчення однієї години вимкнути джерело струму.
9. Катод, покритий нікелем, і катод кулонометра вийняти з розчинів електролітів у спеціальну ванну. Промити їх проточною та дистильованою водою, висушити фільтрувальним папером.
10. Катод із нікелевим покриттям зважити на електронних терезах. Катод кулонометра зважити на аналітичних терезах.
12. Визначити пористість покриття, для цього:
 - а) нікельований катод знежирити спиртом і занурити його в розчин сірчаної кислоти;
 - б) промити катод проточною та дистильованою водою;
 - в) на поверхню катода накласти фільтрувальний папір, змочений спеціальним розчином;
 - г) оцінити кількість і розмір плям синього кольору, що з'являються на місці покриття.

ОБРОБЛЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

1. Результати експерименту занести до таблиці 3.
2. Розрахувати вихід струму за такою формулою:

$$\eta = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100 \%,$$

де m_1 – маса нікелю, що фактично виділився на катоді, г;

m_2 – теоретична маса нікелю,

m_2 потрібно визначити за такою формулою:

$$m_2 = \frac{m_3 Ni \cdot m_k Cu}{m_3 Cu},$$

де $m_k Cu$ – маса міді, що виділилася на катоді кулометра;

$m_3 Ni = 29,34$ г/моль – електрохімічний еквівалент нікелю;

$m_3 Cu = 31,78$ г/моль – електрохімічний еквівалент міді.

3. Розрахувати товщину нікелевого покриття за такою формулою:

$$l = \frac{m_1}{S \cdot d},$$

де S – поверхня катода, що покривається нікелем, см²;

d – питома густина нікелю, що дорівнює 8,6–8,9 г/см³.

За кількістю та розміром синіх плям на поверхні покриття роблять висновки про його якість.

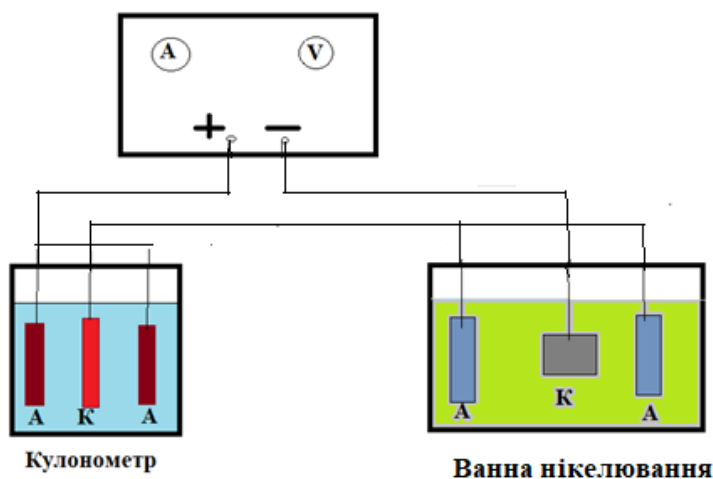


Рисунок 11 – Схема для процесу нікелювання

Таблиця 4 – Експериментальні дані процесу нікелювання

Маса катода нікелювання, г		Маса нікелю, m_1 , г	Маса катода кулонометра, г		Маса міді, що виділилася в кулонометрі, г	Площа нікелевого катода S , cm^2
початкова маса, m_p	кінцева маса m_k					

Питання для самоперевірки

1. Описати процеси на електродах у ванній нікелювання та кулонометрі.
2. Які існують методи захисту від корозії? Металеві захисні покриття. Анодні та катодні покриття.
3. В якому разі вихід металу за струмом менший за 100 %?
4. Контроль якості покриття.

РОЗДІЛ 2. ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ

Електропровідність відображає фізичне перенесення заряду між електродами та кількісно визначає здатність об'єкта проводити електричний струм. Електричний струм – це впорядковане переміщення заряджених частинок. Електропровідність розчинів електролітів обумовлена переміщенням іонів в електричному полі. Для сильних електролітів, що повністю дисоціюють на іони, навіть за малих концентрацій розчинів енергія електростатичної взаємодії між іонами досить велика, і знехтувати цією взаємодією не можна. Розчини електронейтральні, але в безпосередній близькості до будь-якого іона існує надлишок протиіонів. Це положення є основою теорії іонних розчинів сильних електролітів Дебая та Хюккеля (1923 р.). Кожен іон дією свого електричного заряду поляризує оточення та утворює навколо себе деяке переважання іонів протилежного знака, він оточений сольватною оболонкою (гідратною у разі води), де розподіл іонів знижується від центру до периферії. Сольватна оболонка, що створюється навколо центрального іона, називається іонною атмосферою. Іонна атмосфера екранує електричне поле центрального іона. Під час проходження електричного струму через електроліт відбувається спрямований рух іонів, що несуть заряд, з одночасним перенесенням маси іонів у формі міграційних потоків. Через різні абсолютні швидкості руху іонів частка електрики, що переноситься ними, буде різною. Велику частку завжди переносять швидші іони. Величину, через яку можна виразити частку електрики, що переноситься іонами, називають числом перенесення та позначають індексами t^+ – для катіона та t^- – для аніона. Число перенесення іона визначає частку електрики, перенесену катіонами та аніонами. В основі методів визначення числа перенесення використовують електроліз розчинів електролітів. До таких методів відносять метод Гітторфа, заснований на визначенні зміни концентрації електроліту внаслідок електролізу в катодному або анодному просторі.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 6

ВИЗНАЧЕННЯ ЧИСЕЛ ПЕРЕНЕСЕННЯ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

За електролізу через кожен електрод проходить однакова кількість електрики, але кожен вид іонів – катіон або аніон – переносить неоднакову частку електрики через відмінність зарядів іонів. Частка кількості електрики, перенесеної іонами цього знака, називається **числом перенесення іонів**.

В основі методу Гітторфа для визначення чисел перенесення покладено визначення загальної кількості електрики, що проходить через розчин, та концентрації електроліту в катодному та анодному просторах до та після електролізу. Загальну кількість електрики, що пройшла через розчин, визначають за допомогою кулометра, який вмикається в ланцюг послідовно з приладом для визначення чисел перенесення. В цьому разі через обидва прилади проходить однакова кількість електрики і в них, згідно із законом Фарадея, відбувається розкладання однакової кількості електроліту (в моль екв.). Розраховують кількість електрики, перенесену цим іоном і загальну кількість електрики, що пройшла через розчин. Число перенесення іона знаходять як частку кількості електрики, перенесеної цим іоном.

МЕТА РОБОТИ – засвоїти методику визначення чисел перенесення іонів методом Гітторфа та встановити числа перенесення катіона та аніона в обраному електроліті.

ПРИЛАДИ ТА РЕАКТИВИ

Джерело постійного електричного струму, кулометр, дві марковані склянки на 500 мл, скляний сифон із затискачем, електронні та аналітичні терези, три конічні колби на 100 мл, піпетка на 10 мл, бюретка, ареометри, фільтрувальний папір, стандартний розчин HCl , розчин метилоранжу.

ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Схема установки визначення чисел перенесення іонів подана на рисунку 12. У склянках (1) та (2), з'єднаних між собою сифоном (3), налитий розчин калій гідроксиду, через який пропускається постійний електричний струм. Склянка (1) є анодним простором, а склянка (2) – катодним. Електроліз проводять так, щоб унаслідок електролізу концентрація електроліту змінилася лише в катодному та анодному просторах.

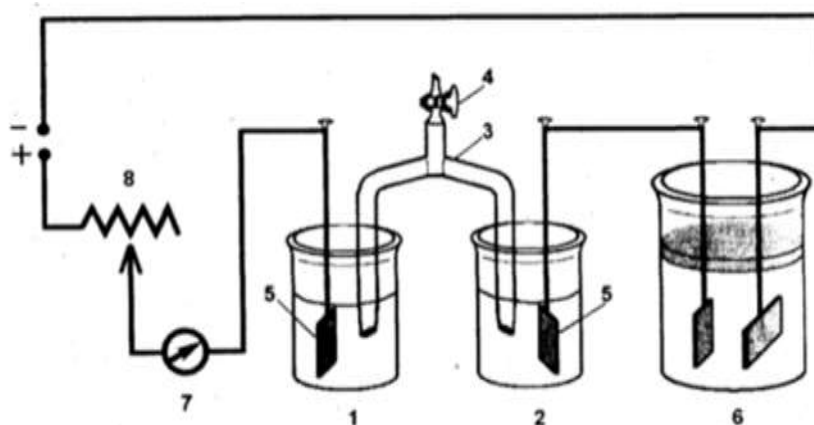
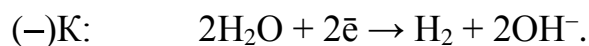


Рисунок 12 – Схема пристрою для визначення числа перенесення: 1 – анодна склянка, 2 – катодна склянка; 3 – сифон, 4 – кран, 5 – електроди; 6 – кулонометр, 7 джерело постійного струму

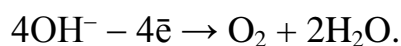
Під час електролізу розчину КОН відбуваються такі реакції:

Іони K^+ з анодного простору рухаються до катода, але розряджаються на ньому молекули води



У зв'язку з цим у катодному просторі кількість КОН зростає за рахунок підведених іонів K^+ .

Іони OH^- із катодного простору рухаються до анода, розряджаються на ньому з утворенням кисню:



У зв'язку з цим в анодному просторі кількість KOH та іонів OH^- зменшується.

Зміна концентрації калій гідроксиду може бути визначена титруванням до і після електролізу розчином кислоти.

Для визначення загальної кількості електрики, що пройшла через електроліт, у роботі використовується мідний кулонометр (6). У ньому відбувається електроліз розчину сульфату міді (II) з мідними електродами: на катоді мідь осаджується, а анод розчиняється. Розчин у кулонометрі містить 100 мл води, 15 г CuSO_4 , 5 мл конц. H_2SO_4 та 5 мл етилового спирту.

1. Збирають установку, схематично зображену на рисунку 12. Ємність склянок (1) та (2) по 500 мл; міліамперметр (7) розрахований на 100 мА.

Дані отримані в пп. 2–7 записують в таблицю 5.

Таблиця 5 – Дані для розрахунку чисел перенесення, виміряні

за $C(\text{HCl}) = \underline{\hspace{1cm}}$ густина розчину $\text{KOH} = \underline{\hspace{1cm}}$ г/мл

Об'єми розчину HCl , мл		Маса катода кулонометра, г		Маса катодної склянки	
до електролізу	після електролізу	до електролізу	після електролізу	порожній	з електролітом

2. Визначають концентрацію розчину KOH до електролізу. Для цього в конічну колбу за допомогою піпетки на 10 мл відбирають аліквоту досліджуваного розчину KOH і титрують розчином HCl відомої концентрації до зміни забарвлення індикатора – метилоранж від жовтого до рожевого. Титрування повторюють 3 рази. Записують об'єми кислоти, які пішли на титрування. Визначають еквівалентну концентрацію лугу ($C_{\text{поч}}$).

3. Зважують склянки, в які будуть занурені електроди, наповнюють обидві склянки розчином KOH . У склянки занурюють цинкові електроди, попередньо очищені наждачним папером.

4. Висушують і зважують катод кулонометра. Під час ввімкнення кулонометра в ланцюг необхідно стежити, щоб зважений електрод був катодом.

5. Вмикають джерело струму потім обережно доводять силу струму до 100 мА. Час електролізу – 1 год.

6. Після закінчення електролізу вимикають джерело струму, відкривають кран сифона (4), дають стекти вмісту сифона (3) в обидві склянки. Потім виймають, висушують і зважують катод кулонометра. За різницею маси катода до і після електролізу визначають кількість електрики, що пройшла через розчин. Кількість електрики обчислюють за такою формулою:

$$q = \frac{F \cdot \Delta m_{\text{кул}}}{m_{\text{екв}} \text{Cu}},$$

де F – стала Фарадея 96485 Кл; $\Delta m_{\text{кул}}$ – зміна маси катода кулонметра; $m_{\text{екв}} \text{Cu}$ – еквівалентна маса міді = 31,77 г · екв/моль.

7. Далі виймають електроди (5) і сифон (3) зі склянок (1) і (2) і зважують катодну склянку з лугом із точністю 0,01 г. Беруть по 10 мл катодного розчину та кілька разів титрують розчином кислоти НСІ. Визначають концентрацію розчину лугу після електролізу (C_K).

8. Вимірюють масу розчину КОН у катодній склянці. Потім вимірюють густину розчину КОН ареометром та знаходять об'єм розчину КОН у катодній склянці

$$V_{\text{КОН}} = \frac{m_{\text{КОН}}}{\rho}.$$

9. Знаходять масу КОН, що змінилася внаслідок електролізу

$$\Delta m_{\text{КОН}} = \frac{\Delta C \cdot V_{\text{КОН}}}{1\,000},$$

де ΔC – зміна концентрації розчину КОН до і після електролізу ($C_{\text{поч}} - C_K$); $V_{\text{КОН}}$ – об'єм катодного розчину КОН після електролізу.

10. Розраховують кількість електрики q_K перенесеної катіоном:

$$q_k = \Delta m_{\text{КОН}} \cdot F.$$

11. Числа перенесення визначають за такими формулами:

$$t_k = q_k / q, \quad t_{OH^-} = 1 - t_k.$$

12. Розраховують теоретичні значення чисел перенесення, використовуючи величини еквівалентної електропровідності $\lambda_{K^+} = 73,5 \text{ см} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$; $\lambda_{OH^-} = 197,6 \text{ см} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$;

$$t_k = \lambda_{K^+} / (\lambda_{K^+} + \lambda_{OH^-}), \quad t_{OH^-} = \lambda_{OH^-} / (\lambda_{K^+} + \lambda_{OH^-}).$$

У висновках порівняйте значення чисел перенесення, одержаних експериментально з теоретичними.

Питання для самоперевірки

1. Рухливість іонів.
2. Питома та еквівалентна електропровідності.
3. Закони Кольрауша і Оствальда.
4. Числа перенесення, їх фізичний зміст і методи визначення.
5. Теорія сильних електролітів. Іонні атмосфери.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 7

МЕМБРАННИЙ ЕЛЕКТРОЛІЗ

У літературі та в наукових публікаціях процеси мембранного електролізу активно та широко обговорюються. Особливість процесів, що проходять у цих апаратах, полягає в тому, що поділ компонентів іде за допомогою аніонітових і катіонітових мембран у складі електролітичного модуля. Мембрани – це тонкі плівки, виготовлені з подрібненої в порошок іонообмінної смоли, в яку додають порошок полімерного матеріалу (поліетилен, полістирол, фторопласт тощо). В електролізері іонообмінна мембрана діє як своєрідний іонний фільтр, що пропускає через себе з однієї камери в іншу лише ті іони, знак заряду яких збігається зі знаком заряду рухливих (обмінних) іонів іонообмінної смоли, з якої виготовлена мембрана. Для використання в гальванічному виробництві інколи використовують моделі електрохімічних пристроїв з іонообмінними мембранами, що мають у своєму складі дві чи три камери, розділених мембранами на катодні та анодні блоки. В цих блоках містяться розчини електролітів, які відповідно мають назви – католіт і аноліт. У катодні та анодні камери занурені електроди, на які подається постійний електричний струм. Як католіт і аноліт використовують робочі розчини або розчини сірчаної кислоти залежно від типу електролізера та бажаного результату. Електроліз проводять із використанням анодів і катодів, виготовлених із різних матеріалів (платинованого титану, свинцю, сталі та ін.).

МЕТА РОБОТИ – дослідження закономірностей процесів, що відбуваються в електрохімічних мембранних пристроях, які призначені для вилучення іонів важких металів, що забруднюють технологічні розчини, стічні води тощо.

ПРИЛАДИ ТА РЕАКТИВИ

Двокамерний електролізер – модуль електрохімічний катіонний, що містить анодну та катодну камери (рис. 13), розділені катіонообмінною мембраною. Катіонообмінна мембрана RALEX®CM-PES 11-66. Матеріал анода – свинець (марки С2), матеріал катода – титан. Анодна камера об'ємом 10 дм³. З метою моделювання виробничих умов експлуатації ванни, в розчин аноліту додають сполуки, що містять катіони відповідних металів: Zn²⁺, Cd²⁺. Вміст доданих іонів у аноліті відповідає концентрації 0,2 моль · екв/л для кожного іона. Катодна камера, об'ємом 1 дм³, заповнюється католітом – 1%-м розчином сульфатної кислоти. Електроліз проводять за густини струму 0,2–0,3 А/дм². Упродовж усього процесу контролюють рН католіту. Вольтметр, амперметр.

ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Схема установки подана на рисунку 13.

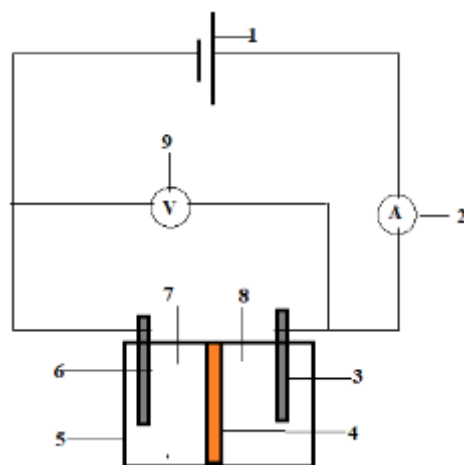
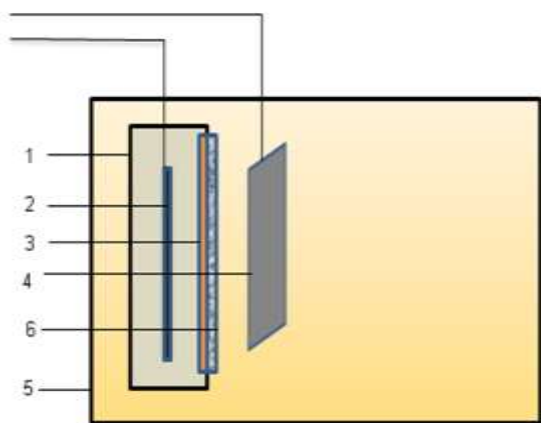


Рисунок 13 – Схема мембранного електролізера із зовнішнім анодом:

1 – корпус катодної камери; 2 – катод; 3 – іонообмінна мембрана; 4 – анод; 5 – камера з робочим розчином; 6 – фільтрувальна тканина

Рисунок 14 – Схема для визначення опору мембрани: 1 – джерело струму; 2 – амперметр; 3 – катод; 4 – мембрана; 5 – електролізер; 6 – анод;

7 – анодна камера; 8 – катодна камера; 9 – вольтметр

1. Визначення електротранспортних характеристик мембрани.

Електротранспортні властивості мембрани визначають методом різниці опорів. Для цього вимірюють опір комірки з мембраною, що міститься в розчині електролізеру, опір якого дорівнює R_1 і опір комірки з цим розчином, але без мембрани – R_2 . Різниця цих двох вимірювань дає опір мембрани та дозволяє унеможливити внесок перехідних опорів – електрод – розчин:

$$R_m = R_1 - R_2.$$

Для визначення опору використовують значення напруги, що вимірюють за допомогою паралельно під'єданого вольтметра, та сили струму, що вимірюється амперметром послідовно під'єданого в систему:

$$R = \frac{U}{I}.$$

2. Визначення впливу кислотності середовища на вихід за струмом.

З метою встановлення оптимальних значень рН у розчині католіту для ефективної роботи модуля досліджують зміну кислотності розчину за час електролізу. Одночасно визначають продукти виділення на катоді у вигляді маси осадженого металу впродовж часу електролізу, що становить 1 годину. Результати записати до таблиці 6.

Таблиця 6 – Характеристики мембранного електролізу та властивостей мембрани

Значення рН католіту		Маси металів на катоді		Для визначення опору мембрани R_m , Ом		
Аноліт Cd^{2+}	Аноліт Zn^{2+}	Аноліт Cd^{2+}	Аноліт Zn^{2+}	I, А	U, V	R_m

3. Розрахувати вихід за струмом за такою формулою:

$$\eta = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100 \%,$$

де m_1 – маса металу, що фактично виділився на катоді, г;

m_2 – теоретична маса металу,

m_2 потрібно визначити за такою формулою:

$$m_2 = \frac{m_3Me \cdot m_kCu}{m_3Cu},$$

де m_kCu – маса міді, що виділилася на катоді кулометра;

$m_3Me = \underline{\hspace{2cm}}$ г/моль – електрохімічний еквівалент металу;

$m_3Cu = 31,78$ г/моль – електрохімічний еквівалент міді.

У висновках зазначте умови збільшення виходу за струмом під час мембранного електролізу з урахуванням опору мембрани, рН і катіону металу.

Питання для самоперевірки

1. Що таке мембрана? Назвіть принципи класифікації мембран.
2. Які полімери використовують для виготовлення мембран?
3. Які мембрани застосовують в електрохімічних технологіях?
4. Як досягти високих виходів за струмом під час отримання хлору та лугів?
5. В яких електрохімічних процесах застосовують іонообмінні мембрани?

РОЗДІЛ 3. КОРОЗІЙНІ ПРОЦЕСИ

Корозія – це складний процес, який призводить до значних збитків у всіх галузях виробництва та завдає шкоди довкіллю. Для встановлення швидкості корозії металу зазвичай спостерігають за зміною будь-якої характеристики, що об'єктивно відображає зміну якості металу. Такою характеристикою (показником) може бути, наприклад, зміна маси металу, об'єм газу, що виділяється, зміна механічних і електричних властивостей металу тощо. Електрохімічний процес корозії можна розглядати як два процеси, що одночасно відбуваються, але значною мірою незалежних: анодний (іонізація металу) і катодний (асиміляція надлишкових електронів окисником). Кінетика анодного та катодного процесів, а отже, і швидкість корозії залежить від величини електродного потенціалу металу. Електродні процеси локалізуються на різних ділянках металевої поверхні, де їхнє проходження полегшене. Термодинамічну можливість проходження електрохімічної корозії можна визначити за зміною вільної енергії Гіббса. Порівнюючи рівноважні потенціали металу і передбачуваного окисника, можна зробити висновок про можливість корозійного процесу. Встановити матеріальні втрати процесу можна переважно на анодних ділянках. У зв'язку з цим важливим аспектом є розгляд кінетики цієї реакції. Для опису кінетики анодної реакції потрібно врахувати, яка стадія є визначальною. Уповільненість дифузійної стадії призводить до виникнення концентраційної поляризації. У цьому граничний струм дифузії залежить від потенціалу. Якщо повільною стадією електрохімічного процесу є перехід заряджених частинок через межу розділу фаз, відбувається уповільнена стадія розряду – іонізація. У цьому разі швидкість корозії залежить від потенціалу та змінюється за експоненціальною залежністю. Встановлена залежність перенапруги від lgi_a була сформульована Тафелем та отримала назву рівняння Тафеля. З цього рівняння випливає, що швидкість анодної реакції іонізації металу тим вища, чим вищий струм обміну та більша перенапруга.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 8

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА КИСЛОТНУ КОРОЗІЮ МЕТАЛІВ

Експериментально визначають втрати маси зразків металів у розчині кислоти за різних температур.

Температура значно впливає на швидкість електрохімічної корозії металів, оскільки змінює швидкість дифузії, перенапругу електродних процесів, ступінь анодної пасивності, розчинність деполяризаторів, наприклад, кисню та вторинних продуктів корозії.

Під час корозії металів у неокислювальних кислотах, що проходить із водневою деполяризацією, спостерігається експоненціальна залежність швидкості корозії від температури, яка описується таким рівнянням:

$$K_{\text{Вар}}^- = A \cdot e^{-Q/RT},$$

де $K_{\text{Вар}}^-$ – негативний ваговий показник корозії, $\text{г/м}^2 \cdot \text{год}$;

A – постійна, однакова за $T = \infty$ або $1/T = 0$;

Q – ефективна енергія активації процесу, Дж/моль;

$R = 8,314$ Дж/моль \cdot К – універсальна газова стала;

T – абсолютна температура, К.

Це рівняння в координатах $\lg K_{\text{Вар}}^- - 1/T$ перетворюється на рівняння прямої:

$$\lg K_{\text{Вар}}^- = \lg A - \frac{Q}{2,303 \cdot R \cdot T}.$$

Ця залежність дуже зручна для визначення за графіками відсутніх значень $K_{\text{Вар}}^-$ за будь-яких температур і постійних A і Q з отриманих із дослідних даних:

$$\lg A = \lg K_{\text{Вар}}^- \text{ за } -\frac{1}{T} = 0,$$

$$\frac{Q}{2,303 \cdot R} = \text{tg} \beta,$$

де β – кут, що утворює пряма $\lg K_{\text{Вар}}^- = f\left(\frac{1}{T}\right)$ з від'ємним напрямком осі $1/T$.

Значення ефективної енергії активації процесу дає можливість приблизно говорити про природу стадії, що контролює швидкість цього

корозійного процесу. За концентраційної поляризації значення ефективної енергії активації Q розбавлених водних розчинів багатьох речовин становить приблизно 12,6–21,0 кДж/моль, за аномально-рухливих іонів водню – 4,2–12,6 кДж/моль. За електрохімічної поляризації, зокрема, під час перенапруги виділення водню ефективна енергія активізації Q помітно більша (37,7–87,9 кДж/моль), ніж під час концентраційної поляризації.

МЕТА РОБОТИ – дослідити вплив температури на швидкість корозії металів у розчинах кислот і встановити характер контролю корозійного процесу.

ПРИЛАДИ ТА РЕАКТИВИ

Три водяні термостати, шість електродів із низьколегованої сталі, три кришки з гачками для підвішування електродів, аналітичні терези, три склянки на 100 мл, розчин соляної кислоти, наждачний папір, содовий розчин, фільтрувальний папір.

ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ

1. Шість зразків із низьколегованої сталі зачистити наждачним папером, знежирити содою або содовим розчином, промити проточною та дистильованою водою, висушити фільтрувальним папером.
2. Підготовлені зразки зважити на аналітичних терезах. Виміряти площу зразків.
3. Підготувати термостати до роботи, для цього ввімкнути електронагрівання всіх термостатів і чекати, коли в них встановиться необхідна температура (в першому – 25 °С, у другому – 35 °С і третьому – 45 °С).
4. Налити в склянки соляної кислоти і витримати в термостатах 5–10 хвилин.
5. Підвісити попарно на гачки зразки та опустити їх у склянки з кислотою. Зразки повинні бути занурені в розчин кислоти повністю. Витримати

стаканчики із зразками в термостатах за заданої температури впродовж 1–2 годин.

6. По закінченні 1–2 годин швидко витягти з розчинів усі зразки, промити їх проточною та дистильованою водою, ретельно висушити фільтрувальним папером.

7. Зважити всі зразки на аналітичних терезах.

Оброблення результатів

1. Розрахувати від'ємний ваговий показник швидкості корозії для кожного зразка за такою формулою:

$$K_{\text{Ваг}}^- = \frac{m_0 - m}{S_0 \cdot \tau},$$

де m_0 та m – відповідно маса зразка до та після випробування на корозію, г; S_0 – поверхня зразка, м²; τ – час дослідів, год.

2. Розрахувати середнє значення $(K_{\text{Ваг}}^-)_{\text{сер.}}$ для кожної температури, а також $\lg(K_{\text{Ваг}}^-)_{\text{сер.}}$ і $1/T$.

3. Результати експерименту та розрахунків занести до таблиці 7.

Таблиця 7 – Дані для розрахунку енергії активації процесу корозії

№ зразка	Розміри зразка, мм	Площа поверхні зразка S_0 , м ²	Початкова маса зразка m_0 , г	Кінцева маса зразка m , г	Температура розчину T , К	Від'ємний ваговий показник ($K_{\text{Ваг}}^-$), г/(м ² · ч)	Середнє значення ($K_{\text{Ваг}}^-$) для певної температури T , г/(м ² · ч)	$\lg (K_{\text{Ваг}}^-)_{\text{сер.}}$	$1/T$, К ⁻¹

4. Із даних таблиці 7 побудувати графік $\lg(K_{\text{Ваг}}^-)_{\text{сер.}} = f(1/T)$.

5. Графічним чи методом найменших квадратів, чи за допомогою рівняння лінії тренда знайти значення ефективної енергії Q та постійної A у рівнянні. Приклад графіка залежності $\lg(K_{Ba2}^-)_{сер.} = f(1/T)$, побудований на основі дослідних даних в Excel (рис. 15) із побудовою лінії тренда та рівнянням лінії тренда. Коефіцієнт перед x у рівнянні лінії тренда відповідає $tg\beta$. Енергію активації Q знаходимо за зазначеним вище рівнянням.

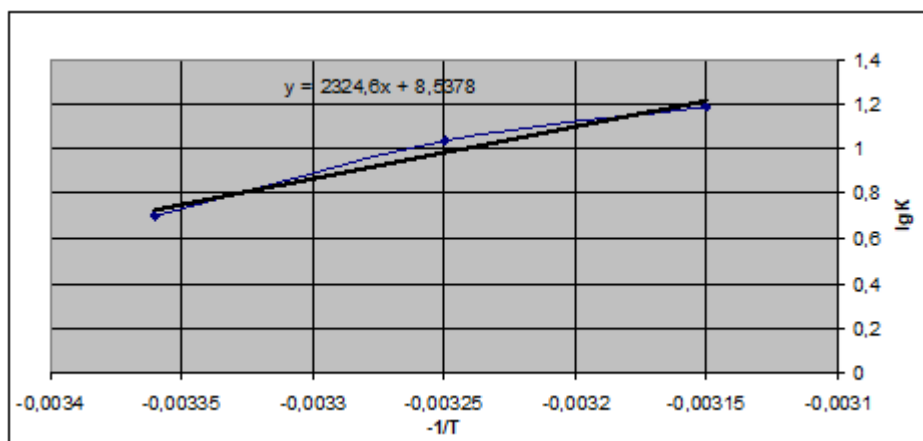


Рисунок 15 – Приклад графіка залежності $\lg(K_{Ba2}^-)_{сер.} = f(1/T)$, побудований на основі дослідних даних в Excel із побудовою лінії тренда та рівнянням лінії

6. Перевірити правильність одержаного емпіричного рівняння температурної залежності швидкості корозії металу в розчині кислоти: розрахувати за одержаною емпіричною формулою значення (K_{Ba2}^-) для іншої температури та порівняти з отриманими дослідними значеннями.

На підставі значення Q роблять висновок про природу стадії, що визначає швидкість корозії.

Питання для самоперевірки

1. Показники швидкості корозії.
2. Вплив температури на швидкість корозії.
3. Загальне ставлення до електрохімічної корозії.
4. Кінетика анодної реакції.
5. Концентраційні обмеження анодної реакції та роль продуктів корозії.
6. Воднева деполяризація.
7. Киснева деполяризація.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Кислова О. В. Основи електрохімії : навч. посіб. / О. В. Кислова, І. С. Макеєва. – Київ : КНУТД, 2017. – 128 с.
2. Шейко С. Г. Електрохімія : навчальний посібник / С. Г. Шейко, М. П. Міхєєва ; Донец. нац. техн. ун-т. – Донецьк : Вид-во «Ноулідж», 2013. – 226 с.
3. Петрушина Г. О. Електрохімія : навч. посіб. / Г. О. Петрушина. – Дніпро : Пороги, 2018. – 84 с.
4. Теоретична електрохімія: Рівноважні і нерівноважні явища в розчинах електролітів : Лабораторний практикум / О. В. Лінючева, С. В. Фроленкова, Ю. С. Мірошніченко ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – Ч. 1. – 49 с.
4. Лабораторний практикум з фізичної хімії / К. А. Плясовська та ін. – Дніпропетровськ : РВВ ДНУ, 2001. – 45 с.
5. Електрохімія. Методичні рекомендації та завдання до самостійного вивчення дисципліни студентами всіх напрямів підготовки / В. Д. Мешко та ін. – Дніпро : Національний гірничий університет, 2013. – 21 с.
6. Тульський Г. Г. Теоретична електрохімія : навч. посібник / Г. Г. Тульський, В. М. Артеменко, С. Г. Дерібо. – Харків : Видавництво Іванченко І. С., 2019. – Ч. 1. – 182 с.
7. Гилевич М. П. Задачи по электрохимии. Для студентов хим. фак. БГУ спец. 1-31 05 01 «Химия» / М. П. Гилевич и др. – Минск : БГУ , 2006. – 139 с.
8. Jonson G. Dialysis / Ed. by P. M. Bungay, H. K. Lonsdale and M. N. de Pinho // Synthetic membranes: science, engineering and applications – Dordrecht : D. Reidel Publishing company, 1986. – P. 625–645.
9. Лейси Р. Е. Основы электромембранных процессов / Р. Е. Лейси ; пер. с англ. под ред. Ю. А. Мазитова // Технологические процессы с применением мембран. – Москва : Мир, 1976. – С. 11–28.

10. Strathman H. Electrodialysis / Ed. by P.M. Bungay, H. K. Lonsdale and M. N. de Pinho // Synthetic membranes: science, engineering and applications – Dordrecht: D. Reidel Publishing company, 1986. – P. 197–233.
11. Відкритий інтернет-ресурс. Фізична та колоїдна хімія https://stud.com.ua/80833/tovarovnavstvo/fizichna_i_koloyidna_himiya1.
12. Bolshanina S. B. Membrane Processes during the Regeneration of Galvanic Solution / V. O. Serdiuk, V. I. Sklavbinskyi, S. B. Bolshanina, V. D. Ivchenko, M. N. Qasim, K. O. Zaytseva // Journal of Engineering Sciences. – Sumy : Sumy State University, 2018. – Volume 5, Issue 2. – P. F1-F6. DOI: 10.21272/jes.2018.5(2).f1.

Електронне навчальне видання

Методичні вказівки
до виконання лабораторних робіт
із дисципліни «Основи електрохімії»
для студентів спеціальності *102 «Хімія»*
всіх форм навчання

Відповідальний за випуск С. Б. Большаніна
Редактор Н. М. Мажуга
Комп'ютерне верстання О. Д. Мавланової

Формат 60×84/16. Ум. друк. арк. 2,79. Обл.-вид. арк. 2,45.

Видавець і виготовлювач
Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3062 від 17.12.2007.