

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«КУЗБАССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Т. Ф. ГОРБАЧЕВА»

Кафедра химии и технологии неорганических веществ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Методические указания к выполнению лабораторных работ
по дисциплине «Химия» для студентов инженерно-технических
специальностей и направлений подготовки
очной и заочной форм обучения

Составители Л. Л. Прилепская
О. А. Кузнецова

Утверждены на заседании кафедры
Протокол № 5 от 02.02.2012
Рекомендованы к печати
учебно-методической комиссией
направления 270800
Протокол № 12 от 08.02.2012
Электронная копия хранится
в библиотеке КузГТУ

Кемерово 2012

Лабораторная работа № 1

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ. НАПРАВЛЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

Цель работы

Изучить процессы, протекающие на электродах в гальванических элементах. Научиться определять направление окислительно-восстановительных процессов.

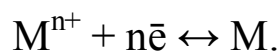
Общие положения

Процессы взаимного превращения химической и электрической форм энергии, протекающие в электрохимических системах, называют *электрохимическими процессами*. Их можно разделить на две основные группы:

- 1) процессы превращения химической энергии в электрическую (в гальванических элементах);
- 2) процессы превращения электрической энергии в химическую (электролиз).

Простейшая *электрохимическая система* состоит из двух электродов и ионного проводника между ними. Ионным проводником (проводником II рода) служат растворы или расплавы электролитов, а также твердые электролиты. *Электродами* называют проводники, имеющие электронную проводимость (проводники I рода) и находящиеся в контакте с ионным проводником. Для обеспечения работы системы электроды соединяют друг с другом металлическим проводником, называемым внешней цепью электрохимической системы. Электрохимические системы гетерогенны. *Окислительно-восстановительные реакции* в них протекают на поверхности раздела фаз.

На поверхности раздела фаз, например, металлического электрода, устанавливается равновесие



При этом металл и электролит оказываются разноименно заряженными и между ними возникает разность потенциалов, которая называется *электродным потенциалом* или потенциалом электрода. В зависимости от вида электрода (металлический, газовый, редокси – окислительно-восстановительный и др.) электродный потенциал называют окислительно-восстановительным или редокси-потенциалом, потенциалом сопряженных окислительно-восстановительных пар, окислительным потенциалом и т.д. Для всех видов электродов мы будем пользоваться термином «электродный потенциал». Для характеристики электродных процессов пользуются относительными значениями электродных потенциалов, так как их абсолютные значения экспериментально определить невозможно. В качестве электрода сравнения чаще всего используют *стандартный водородный электрод*, потенциал которого условно принимается равным нулю.

Величина электродного потенциала зависит от природы веществ-участников электродного процесса, от соотношения концентраций (точнее активностей) окисленной и восстановленной форм этих веществ, от температуры, природы растворителя, рН среды и др. Электродный потенциал, возникающий при *стандартных условиях* (активность – 1 моль/л, давление для газообразных веществ – 101325 Па, температура – 298 К), называют *стандартным электродным потенциалом* (E°). Значения E° некоторых окислительно-восстановительных (электрохимических) систем приведены в Приложении. При расчёте E для условий, отличных от стандартных, используют *уравнение Нернста*:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^x_{\text{окисл.}}}{a^y_{\text{восст.}}}$$

или

$$E = E^\circ + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{a^x_{\text{окисл.}}}{a^y_{\text{восст.}}},$$

где R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,31$ Дж/(моль·К); T – абсолютная температура, К; n – число электронов, участвующих в элементарном электродном процессе; F – число Фарадея, $F = 96500$ Кл/моль; $a_{\text{окисл.}}$ и $a_{\text{восст.}}$ – активности (для разбавленных

растворов, в которых активности мало отличаются от концентраций $a \approx c$, в уравнениях активность можно заменить концентрацией) окисленной и восстановительной форм веществ, участвующих в электродном процессе, моль/л; x и y – стехиометрические коэффициенты в уравнении электродного процесса.

Для электродного процесса $M^{n+} + n\bar{e} \leftrightarrow M$ окисленной формой металла являются ионы M^{n+} , а восстановленной атомы M . Следовательно, $a_{\text{окисл.}} = [M^{n+}]$, а $a_{\text{восст.}} = [M] = \text{const}$ (активность атомов в металле при постоянной температуре величина постоянная), тогда, подставляя в уравнение Нернста $T = 298 \text{ K}$ и соответствующие значения R и F , получаем

$$E_{M^{n+}/M} = E^{\circ}_{M^{n+}/M} + \frac{0,059}{n} \lg[M^{n+}]. \quad (*)$$

Величина $E^{\circ}_{M^{n+}/M}$ называется стандартным потенциалом металлического электрода.

Стандартные электродные потенциалы количественно характеризуют окислительную способность окислителя и восстановительную способность восстановителя.

Окислительная способность проявляется в большей степени у того вещества, которое в роли окислителя при одинаковых условиях имеет более высокое значение E° . Восстановительная способность вещества тем выше, чем меньше значение стандартного потенциала полуреакции, где данное вещество является восстановленной формой. Таким образом, при помощи таблицы (см. Приложение) стандартных электродных потенциалов можно составлять уравнения различных окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водных растворах, а также решать вопрос о направлении этих реакций и полноте их протекания.

Для определения направления окислительно-восстановительных процессов необходимо сравнить стандартные потенциалы окислительно-восстановительных (редокси) электродов, участвующих в данном процессе. Реакция будет протекать в направлении, в котором выполняется условие:

$$E^{\circ}_{\text{окислителя}} > E^{\circ}_{\text{восстановителя}} \quad \text{или} \quad E^{\circ} > 0,$$

где $\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{окислителя}} - E^{\circ}_{\text{восстановителя}}$.

В этом случае $\Delta G < 0$, так как

$$\Delta G^{\circ} = - nF\Delta E^{\circ},$$

где ΔG° – энергия Гиббса, кДж/моль; F – число Фарадея, Кл; n – число передаваемых электронов от восстановителя к окислителю.

Гальванический элемент – это химический источник электрического тока. Действие гальванического элемента основано на протекании в нем окислительно-восстановительной реакции. При этом **окисление** протекает на **аноде**, а **восстановление** – на **катоде**. Поэтому при работе гальванического элемента электрод с более высоким значением электродного потенциала выступает в качестве **катада** (заряжен положительно), а электрод с более низким – в качестве **анода** (заряжен отрицательно).

Максимальная разность потенциалов электродов, которая может быть получена при работе гальванического элемента, называется **электродвижущей силой** (ЭДС) элемента. Она равна разности равновесных потенциалов катада и анода элемента.

Экспериментальная часть

Приборы и реактивы: стаканчики, подставка с гальванометром к прибору для гальванического элемента, электролитный мостик, цинковые и медные электроды, пробирки, пипетки, стеклянные палочки.

Растворы: сульфат меди (1М), сульфат цинка (1М и 0,0001М), хлорид калия (1М и насыщенный), серная кислота (2н.), соль Мора (2н.), гексацианоферрат (III) калия (0,5М).

Опыт 1. Составление медно-цинкового элемента

Всякий гальванический элемент состоит из двух электродов – металлов, погруженных в растворы электролитов, последние сообщаются друг с другом обычно через пористую перегородку или электролитный мостик. Схема гальванического элемента показана на рис. 1.

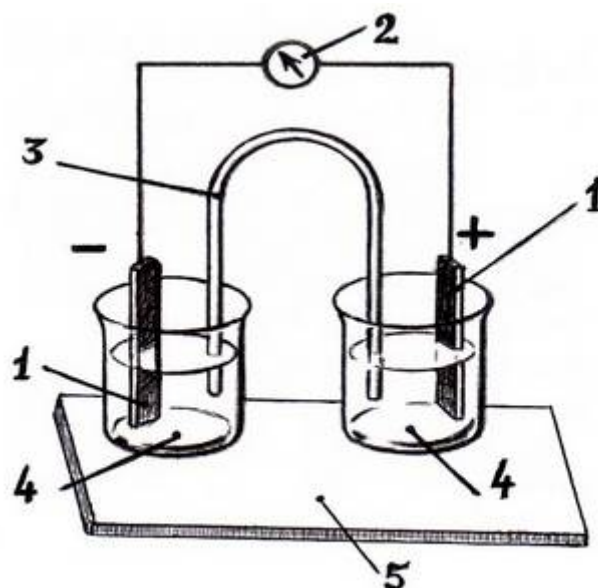


Рис. 1. Схема гальванического элемента:
1 – электроды; 2 – гальванометр; 3 – электролитный мостик; 4 – стаканчики; 5 – подставка

Выполнение опыта. Составьте медно-цинковый элемент. Для этого один из стаканчиков 4 (рис. 1) заполните 1М раствором сульфата цинка ($ZnSO_4$), другой – 1М раствором сульфата меди (II) ($CuSO_4$). Оба стаканчика поставьте в углубления подставки 5. Соедините стаканчики электролитным мостиком 3, заполненным насыщенным раствором хлорида калия в смеси с агар-агаром (желатин). Соедините электроды 1 с гальванометром 2 и опустите в раствор сульфата цинка цинковый электрод, а в раствор сульфата меди (II) – медный. Наблюдайте отклонение стрелки гальванометра, запишите показания гальванометра.

Запись данных опыта. Нарисуйте схему медно-цинкового элемента. На схеме укажите анод, катод и направление движения электронов во внешней цепи и ионов в растворе.

Напишите уравнения электродных процессов (полуреакций окисления и восстановления, протекающих соответственно на аноде и катоде) и суммарное уравнение реакции, протекающей в гальваническом элементе.

Выпишите (см. Приложение) числовые значения стандартных потенциалов цинкового и медного электродов и вычислите ЭДС гальванического элемента. Сравните расчетное значение ЭДС с показанием гальванометра.

Опыт 2. Составление концентрационного гальванического элемента

Гальванический элемент может быть составлен и из электродов, изготовленных из одного и того же материала. Гальванические элементы, составленные из таких электродов, погруженных в растворы одного и того же электролита различной концентрации, называются *концентрационными*.

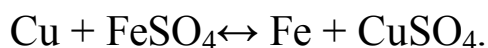
Выполнение работы. Наполните стаканчики 4 (рис. 1) растворами сульфата цинка разной концентрации: один стаканчик – 1М ZnSO₄, другой – 0,0001М ZnSO₄. Соедините стаканчики электролитным мостиком 3. Опустите в каждый стаканчик цинковые электроды 1, соединив последние с гальванометром 2. Наблюдайте отклонение стрелки гальванометра. Запишите показания гальванометра.

Запись данных опыта. Нарисуйте схему концентрационного гальванического элемента. Укажите на схеме анод, катод, концентрации растворов, в которые опущены электроды, и направление движения электронов во внешней цепи.

Напишите уравнения электродных процессов. Пользуясь таблицей стандартных электродных потенциалов (см. Приложение) и уравнением Нернста для металлического электрода (*), определите потенциал каждого электрода и вычислите ЭДС концентрационного гальванического элемента. Как и в опыте 1, ЭДС концентрационного гальванического элемента равна разности потенциалов составляющих его электродов. Сравните вычисленное значение ЭДС с показанием гальванометра.

Опыт 3. Направление окислительно-восстановительных процессов

Определите направление окислительно-восстановительной реакции:



Выполнение опыта. Возьмите две пробирки. В одну из них внесите несколько кусочков металлической меди и добавьте 1 мл раствора FeSO₄ (соли Мора). В другую пробирку налейте 1–2 мл раствора медного купороса CuSO₄, опустите в него железный гвоздь.

Через 5–10 минут осмотрите поверхность металлов из обеих пробирок, предварительно промыв их небольшим количеством воды. Почему на поверхности железного гвоздя появился красный налет?

Проанализируйте свои наблюдения и сделайте вывод о направлении (прямое или обратное) протекания данной окислительно-восстановительной реакции.

Запись данных опыта. Составьте уравнения полуреакций окисления и восстановления для протекающей окислительно-восстановительной реакции. Рассмотрите данную реакцию как процесс, протекающий при работе гальванического элемента. Выпишите значения соответствующих стандартных электродных потенциалов (см. Приложение) и вычислите ЭДС.

Положительное значение ЭДС свидетельствует о правильности сделанного вывода относительно направления самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной реакции при данных условиях. Отметьте тот факт, что окислителем является окисленная форма той полуреакции (электродного процесса), которая характеризуется более высоким электродным потенциалом, а восстановителем – восстановленная форма полуреакции (электродного процесса), характеризуемой меньшим потенциалом.

Контрольные вопросы

1. Вычислите потенциалы металлов, находящихся в контакте с растворами их солей с заданной активностью, (моль/л) катиона:

- а) Fe/FeSO₄, [Fe²⁺] = 0,01;
- б) Pb/Pb(NO₃)₂, [Pb²⁺] = 0,1;
- в) Cr/Cr₂(SO₄)₃, [Cr³⁺] = 0,001;
- г) Ag/AgNO₃, [Ag⁺] = 0,00001;
- д) Zn/ZnSO₄, [Zn²⁺] = 0,0001;
- е) Cu/CuSO₄, [Cu²⁺] = 0,001;
- ж) Cd/CdCl₂, [Cd²⁺] = 0,01.

2. Вычислите ЭДС гальванических элементов, представленных ниже схемами в ионной форме:

- а) Mg | Mg²⁺ || Pb²⁺ | Pb;

- б) $\text{Pb} \left| \text{Pb}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \right| \text{Cu};$
 в) $\text{Cu} \left| \text{Cu}^{2+} \parallel \text{Ag}^+ \right| \text{Ag};$
 г) $\text{Mn} \left| \text{Mn}^{2+} \parallel \text{Ni}^{2+} \right| \text{Ni};$
 д) $\text{Zn} \left| \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Pb}^{2+} \right| \text{Pb};$
 е) $\text{Fe} \left| \text{Fe}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \right| \text{Cu};$
 ж) $\text{Ni} \left| \text{Ni}^{2+} \parallel \text{Pd}^{2+} \right| \text{Pd},$

если все растворы электролитов одномолярные. Какой металл будет растворяться в каждом из этих случаев?

3. Вычислите ЭДС концентрационного элемента, состоящего из цинковых электродов, опущенных в раствор ZnSO_4 с активностью катиона Zn^{2+} (моль/л):

а) 0,01 и 0,02; б) 0,3 и 0,4; в) 0,4 и 0,05; г) 0,6 и 0,07; д) 0,8 и 0,09; е) 0,01 и 0,7; ж) 0,02 и 0,4.

4. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых медь служила бы катодом, а в другом – анодом. Напишите уравнения реакций, происходящих при работе этих элементов.

5. Определите, в каком направлении могут самопроизвольно протекать при стандартных условиях приведенные ниже окислительно-восстановительные реакции:

- а) $\text{NaI} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaOH};$
 б) $\text{HOCl} + \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{HCl} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O};$
 в) $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HI} \leftrightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O};$
 г) $\text{I}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HIO}_3 + \text{HCl};$
 д) $\text{SnCl}_4 + \text{KI} \leftrightarrow \text{SnCl}_2 + \text{I}_2 + \text{KCl};$
 е) $\text{KMnO}_4 + \text{KOH} \leftrightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O};$
 ж) $\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{Br}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}.$

Лабораторная работа № 2

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Цель работы

Изучение процесса коррозии и некоторых методов защиты металлов от коррозии.

Общие положения

Коррозия – это самопроизвольное разрушение металла в результате его физико-химического взаимодействия с окружающей средой. При этом металлы *окисляются* и образуются термодинамически более устойчивые соединения – оксиды, гидроксиды, соли.

По механизму протекания коррозионного процесса, зависящему от характера внешней среды, с которой взаимодействует металл, различают химическую и электрохимическую коррозию.

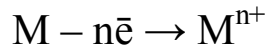
Химическая коррозия происходит в средах, не проводящих электрический ток. По условиям протекания различают: а) газовую коррозию сухими окислительными газами (кислородом, галогенами, диоксидом серы и др.) при повышенной температуре и б) коррозию в жидких неэлектролитах (бензине, масле и др.). Сущность химической коррозии сводится к окислительно-восстановительной реакции, осуществляемой непосредственным переходом электронов металла на окислитель. Примером такого типа процесса коррозии является окисление металлов кислородом по уравнению в общем виде:



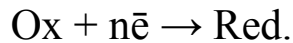
Электрохимическая коррозия происходит в средах, имеющих ионную проводимость (в растворах электролитов, во влажном воздухе, в почве) и сопровождается возникновением внутри металла электрического тока в результате образования *коррозионных гальванических элементов*. Последние образуются вследствие энергетической неоднородности отдельных участков по-

верхности металла, дефектов структуры, наличия примесей, контактов разнородных металлов в присутствии электролита, разности температур и т.д.

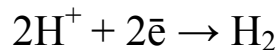
Движущей силой электрохимической коррозии является разность электродных потенциалов пассивных (катодных) и активных (анодных) участков. При этом происходит анодное окисление металла



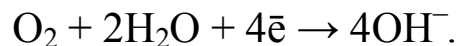
и катодное восстановление окислителя (Ox)



Наиболее часто при коррозии наблюдается восстановление водорода в кислой среде (коррозия с водородной деполяризацией)



или кислорода, растворенного в воде (коррозия с кислородной деполяризацией)



Скорость коррозии зависит от природы металла, строения его поверхности, температуры, свойств внешней среды и других факторов.

Существуют металлы, такие как хром, алюминий, никель, цирконий и др., способные *пассивироваться*, т.е. переходить в состояние повышенной коррозионной устойчивости. Это происходит благодаря образованию на их поверхностях плотных защитных оксидных или иных пленок, имеющих хорошее сцепление с металлом.

Некоторые ионы активируют металл, препятствуя их пассивации. Так, ионы Cl^- способствуют растворению защитных пленок и облегчают переход ионов металла в раствор.

Методы для борьбы с коррозией основаны на

1) изменении свойств агрессивной среды, добавляя в нее небольшие количества веществ – замедлителей коррозии, называемых *ингибиторами*;

2) изменении свойств корродирующего металла путем легирования, т.е. введения в его состав определенных компонентов (хрома, никеля, вольфрама и др.), вызывающих пассивирование металла;

3) изолировании металла от среды путем создания на его поверхности защитной пленки;

4) применении электрохимической защиты.

В качестве покрытий используют различные материалы: металлические и неметаллические, в частности лаки, краски, пластмассы, фосфатные, нитридные и оксидные пленки. Последние образуют на поверхности металлов при соприкосновении с воздухом или при искусственном окислении с использованием сильных окислителей (азотной кислоты, дихромата калия и др.).

Металлические покрытия по характеру защитного действия против коррозии разделяют на *катодные* и *анодные*.

К *катодным* относятся покрытия, электродные потенциалы которых в данной среде имеют большие значения, чем потенциал основного металла. В этом случае металл может быть защищен от коррозии лишь при условии целостности покрытия. При повреждении катодного покрытия (или наличии пар) возникает гальванический элемент, в котором основной металл (с меньшим потенциалом) служит анодом и растворяется. Примерами катодных покрытий из стали являются Cu, Ni, Sn, Ag.

Анодные покрытия характеризуются меньшими значениями электродных потенциалов, чем потенциал основного металла. Примером анодного покрытия может служить цинк на стали. При обыкновенной температуре на воздухе на поверхности цинка образуется оксидная пленка, защищающая его от дальнейшего окисления. В растворе электролита анодное покрытие, в частности цинк на железе, растворяется и тем самым защищает от коррозии основной металл, являющийся в возникшей гальванической паре катодом.

К *электрохимическим методам* относятся:

а) протекторная защита путем присоединения к конструкции более активного металла (протектора), который является анодом и окисляется;

б) защита за счет извне приложенного тока, для чего металлическое изделие подключается к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, становится катодом и не окисляется.

Экспериментальная часть

Приборы и реактивы: гальванометр, пробирки, U-образная трубка, графитовые стержни, наждачная бумага, железные гвозди, железо оцинкованное, железо луженное (полоски), алюминий (гранулированный), алюминиевая фольга, уротропин.

Растворы: соляная кислота (0,1н., 2н., плотностью 1,19 г/см³), серная кислота (2н.), гексацианоферрат (III) калия (0,5н.), азотная кислота (плотностью 1,4 г/см³), сульфат меди (II) (0,5н.), хлорид меди (II) (0,5н.).

Опыт 1. Электрохимическая коррозия металлов

а) Фиксация процесса электрохимической коррозии

Выполнение опыта. Укрепите U-образную трубку в зажиме штатива и наполните ее на $\frac{3}{4}$ объема 0,1н. раствором соляной кислоты. Добавьте в трубку несколько капель раствора гексацианоферрата (III) калия ($K_3[Fe(CN)_6]$), который является чувствительным реактивом на ионы Fe^{2+} и дает с ним синее окрашивание.

Вставьте в одно колено трубки графитовый электрод, а в другое железный электрод (или железный гвоздь). Соедините электроды с гальванометром.

Обратите внимание на отклонение стрелки прибора, выделение газа у одного из электродов и посинение раствора у другого электрода.

Запись данных опыта. Объясните наблюдаемые явления, для этого ответьте на следующие вопросы:

- а) о чем свидетельствует отклонение стрелки гальванометра?
- б) существует ли аналогия между коррозионными процессами и процессами, протекающими при работе гальванического элемента как источника тока?
- в) анодом или катодом является корродирующий металл?

г) свидетельствует ли синее окрашивание раствора в присутствии гексацианоферрата (III) калия об окислении железа?

Напишите уравнения реакций, протекающих на аноде и катоде.

б) Взаимодействие цинка с серной кислотой в присутствии других металлов и их солей

Выполнение опыта. Внесите в две пробирки по 5–6 капель 2н. серной кислоты и по кусочку цинка.

В одной пробирке коснитесь кусочка цинка медной проволокой. Как при этом изменяется интенсивность выделения водорода и на каком из металлов он выделяется? Удалите медную проволоку и убедитесь, что интенсивность выделения водорода снова замедляется.

В другую пробирку прибавьте каплю 2н. раствора сульфата меди. Как при этом изменяется интенсивность выделения водорода? Что появилось на поверхности цинка в присутствии сульфата меди?

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции взаимодействия цинка с серной кислотой. Объясните, в чем проявляется влияние металлической меди и раствора соли меди на процесс окисления цинка. Какой металл является катодом и анодом при образовании гальванической пары цинка с медью? Какой из металлов при этом подвергается коррозии? Сделайте выводы на основе сравнения электродных потенциалов металлов (см. Приложение).

Опыт 2. Влияние хлорид-иона на коррозию алюминия

Выполнение работы. В две пробирки поместите по кусочку алюминия. Добавьте в одну из пробирок 5–8 капель 0,5н. раствора сульфата меди, а в другую столько же раствора хлорида меди.

Отметьте различный результат действия растворов солей меди на металлический алюминий. В присутствии какой соли алюминий быстрее покрывается налетом меди?

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции восстановления меди алюминием. В выводах сделайте заключение о влиянии хлорид-ионов на состояние оксидной пленки алюминия.

Опыт 3. Защита металлов от коррозии

а) Пассивация алюминия

Выполнение работы. В пробирку с 2н. раствором соляной кислоты (5–6 капель) опустите полоску алюминиевой фольги. Наблюдайте выделение водорода. Напишите уравнения реакций.

Удалите алюминий из пробирки, ополосните его водой и опустите на 2–3 мин в сосуд с раствором концентрированной азотной кислоты. После этого ополосните алюминий водой и повторно опустите в пробирку с раствором соляной кислоты.

Запись данных опыта. Выделяется ли водород после взаимодействия алюминия с азотной кислотой? Растворяется ли при этом алюминий? В выводе объясните, что произошло с алюминием после выдержки его в азотной кислоте.

б) Анодные и катодные металлические покрытия

Выполнение опыта. В две пробирки налейте на $\frac{1}{2}$ их объёма дистиллированной воды и по 2–3 капли 2н. раствора серной кислоты. В обе пробирки добавьте по 2–3 капли гексацианоферрата (III) калия. Растворы перемешайте стеклянной палочкой.

В одну из пробирок опустите кусочек оцинкованного, а в другую луженого железа (покрытого оловом).

Почему в одной из пробирок через несколько минут появляется синее окрашивание? Для ответа на данный вопрос можно обратиться к описанию и результатам опыта 1. Можно ли системе «основной металл–покрытие» рассматривать как гальванический элемент?

Запись данных опыта. Выпишите значения электродных потенциалов металлов, участвовавших в образовании гальванических пар (см. Приложение). Напишите уравнения электродных реакций, происходящих при коррозии оцинкованного и луженого железа. Укажите, в каком случае покрытие является катодным либо анодным. В выводе отметьте, при использовании какого покрытия его местное разрушение приведет к коррозии основного металла (железа). Когда более рационально применение анодного покрытия, когда – катодного?

в) Действие ингибитора на процесс коррозии железа

Выполнение опыта. В две пробирки налейте $\frac{1}{4}$ объема 2н. раствора серной кислоты и по 1 капле раствора гексацианоферрата (III) калия. В одну из пробирок добавьте один микрошпатель уротропина. Два гвоздика очистите наждачной бумагой и опустите в каждую пробирку.

Путем сравнения интенсивности синей окраски растворов отметьте различную скорость окисления железа в пробирках.

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакции взаимодействия железа с серной кислотой и полученного сульфата железа (II) с гексацианоферратом (III) калия. В выводах укажите, какое действие оказал уротропин на скорость коррозии железа.

Контрольные вопросы

1. В чем отличие электрохимической коррозии от химической? Какие существуют методы защиты металлов от коррозии?

2. Почему химически чистое железо является более стойким против коррозии, чем техническое железо?

3. В раствор соляной кислоты поместили цинковую пластинку, частично покрытую медью. В каком случае процесс коррозии цинка происходит интенсивнее?

4. Какой металл будет первым разрушаться в процессе коррозии в следующих парах: алюминий – медь, медь – никель, железо – никель?

5. В каком случае коррозия железа при повреждении покрытия будет происходить быстрее: в случае хромированного железа или никелированного?

6. Две железные пластинки, частично покрытые одна оловом, другая медью, находятся во влажном воздухе. На какой из этих пластинок быстрее образуется ржавчина? Почему? Каков состав продуктов коррозии железа?

7. Возможна ли коррозия олова в водном растворе с рН 6 при контакте с воздухом. При каких значениях рН возможна коррозия с выделением водорода?

8. Приведите примеры металлов, которые могут корродировать с выделением водорода в водном растворе, имеющем рН: а) 2,0; б) 7,0; в) 10,0.

9. Приведите пример катодного покрытия для никеля. Напишите уравнения анодного, катодного и суммарного процессов коррозии, протекающих в аэрируемом водном растворе и в солянокислой среде при частичном нарушении такого покрытия.

10. Приведите пример анодного покрытия для кадмия. Напишите уравнения анодного, катодного и суммарного процессов коррозии, протекающих в сернокислном растворе и во влажном воздухе при частичном нарушении такого покрытия.

11. В чем заключается сущность протекторной защиты металлов от коррозии? Приведите пример протекторной защиты железа в электролите, содержащем растворенный кислород. Составьте уравнения анодного и катодного процессов.

12. Какой металл может служить протектором при защите железа от коррозии в водном растворе с рН 10 в контакте с воздухом. Напишите уравнения реакций протекающих процессов.

Лабораторная работа № 3

ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Цель работы

Изучить особенности химических реакций под действием электрического тока.

Общие положения

Электролиз – это совокупность процессов, протекающих на электродах при прохождении постоянного электрического тока через расплав или раствор электролита. Как в гальваническом элементе, электрод, на котором происходит восстановление частиц вещества, называют *катодом*, а электрод, на котором происходит окисление, называют *анодом*. Но при электролизе катод – это отрицательный полюс, а анод – положительный полюс электролизера.

Если система содержит несколько различных окислителей, то *на катоде* будет восстанавливаться наиболее активный из них, т.е. окисленная форма частиц той электрохимической системы, которой отвечает *наибольшее значение* электродного потенциала.

Аналогично при наличии в системе, подвергающейся электролизу, нескольких восстановителей *на аноде* будет окисляться, восстановленная форма частиц той электрохимической системы, которая характеризуется *наименьшим значением* электродного потенциала.

При первом приближении для решения вопроса о том, какие конкретно вещества получатся на электродах, можно пользоваться величиной стандартных электродных потенциалов (см. Приложение).

При определении природы продуктов электролиза необходимо различать *электролиз растворов* и *электролиз расплавов*; электролиз с *инертными электродами* и электролиз с *активным анодом*.

Электролиз водных растворов имеет ту особенность, что молекулы растворителя воды могут конкурировать с ионами

электролита, участвуя в процессах как на катоде, так и аноде. При этом необходимо учитывать потенциалы разложения воды, сильно зависящие, например, от водородного показателя среды pH (см. таблицу).

Электродные потенциалы разложения воды

Вода как окислитель (на катоде)			Вода как восстановитель (на аноде)		
pH	Реакция	E, В	pH	Реакция	E, В
0	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$	0,0	0	$2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$	+1,23
7	$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + \text{OH}^-$	-0,41	7	$2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$	+0,82
14	$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + \text{OH}^-$	-0,83	14	$4\text{OH}^- - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,40

Электроды могут быть изготовлены из активного или пассивного материала (графитовые, платиновые). В последнем случае электродный потенциал материала анода выше, чем у частиц раствора, способных окисляться, и металл будет только проводником электронов, а процесс на нем будет протекать как на инертном электроде (нерастворимом).

Если же электродный потенциал металла анода будет меньше, чем у других участников окисления, окисляться (т.е. растворяться) будет сам материал анода. Процессы с растворимым анодом в практике используют, например, для рафинирования металлов (медь, никель и др.).

Количественные соотношения электролиза были установлены Фарадеем и излагаются двумя законами.

I закон Фарадея: масса вещества, претерпевшего превращение на электроде, пропорциональна количеству прошедшего через электролит электричества.

II закон Фарадея: при электролизе различных химических соединений равные количества электричества приводят к электрохимическому превращению эквивалентных количеств веществ.

Для превращения одного эквивалента вещества требуется 96500 кулон электричества (постоянная Фарадея, равная произведению постоянной Авогадро на заряд электрона).

Математически законы Фарадея отражает следующее уравнение:

$$m = \frac{M_{\text{ЭК}} \cdot I \cdot t}{F},$$

где m – масса превращенного вещества, г; $M_{\text{ЭК}}$ – молярная масса эквивалентов вещества, г/моль; I – сила тока, А; t – время, с; F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль.

Экспериментальная часть

Приборы: U-образный электролизер, графитовые электроды, выпрямитель, пробирки.

Растворы и реактивы: сульфат натрия (0,5М), сульфат меди (II) (0,5М), иодид калия (0,5М), фенолфталеин, лакмус, крахмал.

Описанные ниже опыты проводят на установке, представленной на рис. 2. Электролизер заполнен рабочим раствором соли на $\frac{3}{4}$ объема. После каждого опыта электролизер и электроды тщательно промывают проточной водой.

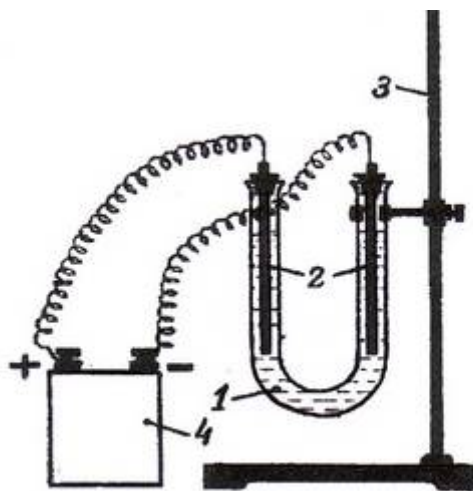


Рис. 2. Прибор для электролиза:

1 – U-образный электролизер, 2 – электроды, 3 – штатив, 4 – источник постоянного тока

Опыт 1. Электролиз раствора сульфата натрия

Выполнение работы. В пробирке смешайте приблизительно $\frac{1}{2}$ объема пробирки раствора сульфата натрия с $\frac{1}{4}$ объема пробирки раствора лакмуса и смесь перенесите в электролизер. В оба колена электролизера опустите графитовые (инертные) электроды, присоединенные к источнику тока. Пропустите через раствор постоянный электрический ток в течение нескольких минут. Обратите внимание на выделение пузырьков газа на электродах и на изменение окраски раствора.

Запись данных опыта. Для того чтобы объяснить наблюдения, необходимо проанализировать возможные процессы на обоих электродах и определить какие вещества на них получились. Сульфат натрия в водном растворе диссоциирует:



На катоде из двух возможных процессов восстановления:

1. $\text{Na}^+ + \bar{e} = \text{Na}$, $E^\circ = -2,71 \text{ В}$;
2. $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$, $E = -0,41 \text{ В}$ (при pH 7),

выбираем тот, которому отвечает *большее значение электродного потенциала*, т.е. процесс *восстановления воды*.

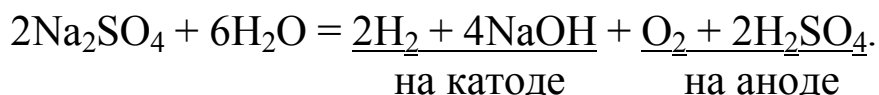
На аноде из двух возможных процессов окисления:

1. $2\text{SO}_4^{2-} - 2\bar{e} = \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $E^\circ = +2,01 \text{ В}$;
2. $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$, $E = +0,82 \text{ В}$ (при pH 7),

выбираем тот, которому отвечает *меньшее значение электродного потенциала*, т.е. процесс *окисления воды*.

Таким образом, *на катоде* получили водород, а в катодном пространстве гидроксид натрия; *на аноде* – кислород, а в анодном пространстве – серную кислоту. Это и объясняет наблюдения: выделение пузырьков газа с поверхности обоих электродов и изменение окраски индикатора в обоих коленах электролизера. С

ионами соли превращений на электродах не произошло, соль сыграла роль электропроводника, создав электропроводность системы, в которой прошел процесс разложения воды. Суммарно электролиз отражает следующее уравнение:



Опыт 2. Электролиз раствора йодида калия

Выполнение работы. В пробирку на $\frac{3}{4}$ объема налейте раствор йодида калия (KI), добавьте 3–4 капли фенолфталеина и 5–6 капель крахмального клейстера. Приготовленную бесцветную смесь перенесите в электролизер и опустите в него графитовые электроды. В течение нескольких минут пропустите через раствор электрический ток.

Запись данных опыта. Отметьте изменение цвета раствора в обоих пространствах электролизера. Объясните наблюдения: на присутствие каких частиц указывает малиновая окраска фенолфталеина и темно-синяя крахмала.

Запишите уравнения полуреакций, которые могут протекать на катоде и аноде соответственно. По величинам электродных потенциалов (см. Приложение) определите те, которые реально протекают в данном опыте. В выводе запишите суммарное уравнение электролиза, указав продукты реакции.

Опыт 3. Электролиз раствора сульфата меди (II)

Выполнение работы. Налейте в электролизер раствор сульфата меди CuSO_4 . Опустите черные графитовые электроды и пропустите в течение нескольких минут через раствор электрический ток. Наблюдайте, как изменяется цвет раствора, выделяется ли газ на электродах, отметьте появление на поверхности одного из электродов красного налета.

Запись данных опыта. Напишите уравнения полуреакций, возможных на катоде и на аноде. Сопоставляя величины электродных потенциалов, определите реальные процессы на электродах и объясните наблюдения. Запишите суммарное уравнение электролиза сульфата меди.

Опыт 4. Электролиз с растворимым анодом

Выполнение работы. Воспользуйтесь системой, приготовленной в предыдущем опыте 3, но осуществите переполюсовку электродов так, чтобы катод, получивший красный налет меди в опыте 3, превратился в анод. Для этого измените присоединение электродов к полюсам источника тока. Пропустите электрический ток через раствор. Что происходит с медью на аноде? Как изменился цвет анода? Как изменился цвет черного графитового катода?

Запись данных опыта. Напишите уравнения полуреакций, возможных на катоде и аноде. Учтите, что в данном опыте число конкурирующих восстановителей на аноде возрастает до трех: H_2O , SO_4^{2-} , Cu . Сравните величины электродных потенциалов для каждого из них, определите реализуемый процесс и сопоставьте с наблюдениями. Сделайте вывод. С какой целью можно использовать процессы электролиза с растворимым анодом?

Контрольные вопросы

1. Напишите уравнения полуреакций, которые могут протекать на графитовых электродах при электролизе водных растворов указанных ниже веществ, а также суммарное уравнение реально происходящего процесса электролиза:

Вариант	1	2	3	4	5	6	7
Вещество	NiCl_2	NaBr	KOH	FeSO_4	CaI_2	H_2SO_4	CoBr_2

2. В какой последовательности будут выделяться металлы при электролизе раствора, содержащего в одинаковой концентрации катионы?

Вариант	1	2	3	4	5	6	7
Вещество	Fe^{2+} Pb^{2+} Ag^+	Sn^{2+} Hg^{2+} Ni^{2+}	Bi^{3+} Zn^{2+} Fe^{2+}	Pt^{2+} Pb^{2+} Ni^{2+}	Sn^{2+} Cu^{2+} Co^{2+}	Pd^{2+} Cd^{2+} Cu^{2+}	Cr^{3+} Zn^{2+} Ag^+

Запишите полуреакции катодных процессов.

3. Напишите уравнения электродных процессов, протекающих на электродах при электролизе раствора:

Вариант	Задание
1	NiSO_4 , анод из никеля
2	AgNO_3 , анод из серебра
3	CrCl_3 , анод из хрома
4	ZnSO_4 , анод из цинка
5	CoCl_2 , анод из кобальта
6	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, анод из кадмия
7	SnCl_2 , анод из олова
8	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, анод из свинца
9	$\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, анод из индия
10	MnSO_4 , анод из марганца
11	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, анод из висмута
12	PdCl_2 , анод из палладия
13	VSO_4 , анод из ванадия
14	FeCl_2 , анод из железа

Техника безопасности

При выполнении лабораторных работ необходимо соблюдать общие правила работы в химической лаборатории, изложенные в инструкции по технике безопасности.

Особое внимание следует уделить работе по электролизу водных растворов. Электролизер включать и выключать следует сухими руками. Нельзя касаться электродов, находящихся под напряжением.

Список рекомендуемой литературы

Основная литература

1. Глинка, Н. Л. Общая химия / под ред. А. И. Ермакова.– М. : Интеграл-Пресс, 2008. – 728 с.
2. Глинка, Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии. – М. : Интеграл-Пресс, 2008. – 258 с.

Дополнительная литература

3. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия. – М. : Высш. шк., 2005. – 743 с.
4. Коровин, Н. В. Общая химия. – М. : Высш. шк., 2005. – 557 с.
5. Прилепская, Л. Л. Электролиз расплавов и растворов: виртуальные лабораторные работы и электронные методические указания к выполнению лабораторных работ по дисциплинам «Химия», «Общая и неорганическая химия» для студентов 1 курса всех специальностей очной и заочной форм обучения / ГОУ ВПО «Кузбасс. Гос. техн. ун-т». Кемерово, 2009. URL <http://library.kuzstu.ru/meto.php?n=302> – 161 Мб.

Приложение

Стандартные электродные потенциалы некоторых окислительно-восстановительных систем при 298 К

Окисленная форма	Восстановленная форма	Уравнение электродного процесса	E° , В
1	2	3	4
Al^{3+}	Al (к.)	Алюминий $Al^{3+} + 3\bar{e} = Al$	-1,66
Ba^{2+}	Ba (к.)	Барий $Ba^{2+} + 2\bar{e} = Ba$	2,91
Be^{2+}	Be (к.)	Бериллий $Be^{2+} + 2\bar{e} = Be$	-1,85
$2Br^-$	Br_2 (ж.)	Бром $Br_2 + 2\bar{e} = 2Br^-$	+1,07
V^{2+}	V (к.)	Ванадий $V^{2+} + 2\bar{e} = V$	-1,18
Bi^{3+}	Bi (к.)	Висмут $Bi^{3+} + 3\bar{e} = Bi$	+0,22
$2H^+$	H_2 (г.)	Водород $2H^+ + 2\bar{e} = H_2$	0,00
Fe^{2+}	Fe (к.)	Железо $Fe^{2+} + 2\bar{e} = Fe$	-0,44
Au^{3+}	Au (к.)	Золото $Au^{3+} + 3\bar{e} = Au$	+1,50
In^{3+}	In (к.)	Индий $In^{3+} + 3\bar{e} = In$	-0,34
$2IO_3^-$ I_2 (к.)	I_2 (к.) $2I^-$	Йод $2IO_3^- + 12H^+ + 10\bar{e} = I_2 + 6H_2O$ $I_2 + 2\bar{e} = 2I^-$	+1,19 +0,54
Cd^{2+}	Cd (к.)	Кадмий $Cd^{2+} + 2\bar{e} = Cd$	-0,40
K^+	K (к.)	Калий $K^+ + \bar{e} = K$	-2,92

Продолжение табл.

1	2	3	4
Ca^{2+}	Ca (к.)	Кальций $\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ca}$	-2,87
O_2 (г.) O_2 (г.)	H_2O_2 2OH^-	Кислород $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = 4\text{OH}^-$	+0,68 +0,40
Co^{2+}	Co (к.)	Кобальт $\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Co}$	-0,29
Mg^{2+}	Mg (к.)	Магний $\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mg}$	-2,36
Mn^{2+} MnO_4^-	Mn (к.) MnO_4^{2-}	Марганец $\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mn}$ $\text{MnO}_4^- + \bar{e} = \text{MnO}_4^{2-}$	-1,18 +0,56
Cu^{2+}	Cu (к.)	Медь $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$	+0,34
Na^+	Na (к.)	Натрий $\text{Na}^+ + \bar{e} = \text{Na}$	-2,71
Ni^{2+}	Ni (к.)	Никель $\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}$	-0,25
Sn^{2+} Sn^{4+}	Sn (к.) Sn^{2+}	Олово $\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Sn}$ $\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} = \text{Sn}^{2+}$	-0,14 +0,15
Pd^{2+}	Pd (к.)	Палладий $\text{Pd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pd}$	+0,90
Pt^{2+}	Pt (к.)	Платина $\text{Pt}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pt}$	+1,19
Hg_2^{2+}	2Hg (ж.)	Ртуть $\text{Hg}_2^{2+} + 2\bar{e} = 2\text{Hg}$	+0,85
SO_4^{2-} SO_4^{2-} $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	SO_3^{2-} SO_2 2SO_4^{2-}	Сера $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$ $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\bar{e} = 2\text{SO}_4^{2-}$	-0,93 +0,17 +2,01

Продолжение табл.

1	2	3	4
Ag^+	Ag (к.)	Серебро $\text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}$	+0,80
Pb^{2+}	Pb (к.)	Свинец $\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pb}$	-0,13
Sr^{2+}	Sr (к.)	Стронций $\text{Sr}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Sr}$	-2,89
Ti^{2+}	Ti (к.)	Титан $\text{Ti}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ti}$	-1,60
H_3PO_4	H_3PO_3	Фосфор $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,28
Cl_2 (г.) HClO	2Cl^- Cl^-	Хлор $\text{Cl}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Cl}^-$ $\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,36 +1,50
Cr^{3+}	Cr (к.)	Хром $\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Cr}$	-0,74
Zn^{2+}	Zn (к.)	Цинк $\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}$	-0,76

Составители

Людмила Львовна Прилепская
Ольга Анатольевна Кузнецова

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Методические указания к выполнению лабораторных работ
по дисциплине «Химия» для студентов инженерно-технических
специальностей и направлений подготовки очной и заочной форм обучения

Печатается в авторской редакции

Рецензент Н. А. Золотухина

Подписано в печать 16.02.2012. Формат 60×84/16.

Бумага офсетная. Отпечатано на ризографе.

Уч.-изд. л. 1,5. Тираж 100 экз. Заказ

КузГТУ. 650000, Кемерово, ул. Весенняя, 28.

Типография КузГТУ. 650000, Кемерово, ул. Д. Бедного, 4а.