

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени академика С.П. КОРОЛЕВА

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Методические указания к лабораторным работам по химии

Самара 2003

Составители: Г.А. Алемаскина, В.А. Векслина, И.Ю. Рощупкина, Е.Н. Тупикова

УДК 541.13

Электрохимические процессы: Метод. указания к лабораторным работам по химии/ Самар. гос. аэрокосм. ун-т; Сост.: Г.А. Алемаскина, В.А. Векслина, И.Ю. Рощупкина, Е.Н. Тупикова. Самара, 2003.

Методические указания являются руководством к лабораторным работам по трем темам курса химии, относящимся к разделу «Электрохимия». Описания лабораторных работ сопровождаются разъяснениями теоретических основ эксперимента, примерами решения задач, в конце каждой работы даны контрольные задания.

Предназначаются для студентов первого курса всех специальностей.

Печатаются по решению редакционно-издательского совета Самарского государственного аэрокосмического университета имени академика С.П. Королева.

Рецензент

Лабораторная работа

РЯД СТАНДАРТНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Цель работы – изучение электродных потенциалов металлов и ряда стандартных электродных потенциалов; процессов, происходящих в гальванических элементах; отношения металлов к кислотам и воде.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Электродные потенциалы и ряд стандартных электродных потенциалов

Одним из основных свойств металлов является способность их атомов отдавать электроны и превращаться в положительно заряженные ионы – катионы. На границе раздела фаз металл – раствор электролита создается некоторая разность потенциалов, которая называется *электродным потенциалом* металла. Чтобы величины потенциалов различных металлических электродов можно было сравнивать между собой, введено понятие о *стандартном электродном потенциале* E^0 . Стандартный потенциал возникает при погружении металла в раствор его ионов с концентрацией (активностью), равной 1 моль/л.

Стандартный потенциал *водородного электрода*, возникающий при погружении насыщенной водородом платины в раствор серной кислоты с концентрацией ионов водорода, равной единице, при температуре 298 К и парциальном давлении водорода 101,3 кПа, условно принят равным нулю:

$$E_{2H^+/H_2}^0 = 0,0 \text{ В.}$$

Если расположить металлы в порядке увеличения их стандартных потенциалов, то мы получим ряд стандартных электродных потенциалов (см. Приложение), на основе которого можно сделать следующие выводы:

1. Каждый металл способен вытеснять из растворов солей те металлы, которые имеют более положительный электродный потенциал.
2. Водород может быть вытеснен из кислот только теми металлами, которые имеют отрицательный электродный потенциал.

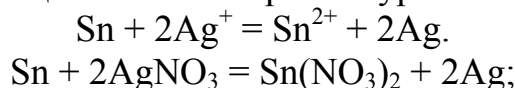
Пример. Если погрузить металлическое олово в раствор нитрата серебра, происходит выделение серебра на олове, так как

$$E_{Sn^{2+}/Sn}^0 = -0,14 \text{ В}; \quad E_{Ag^+/Ag}^0 = 0,8 \text{ В.}$$

восстановитель	$Sn - 2\bar{e} = Sn^{2+}$	-2	2	2	1 процесс окисления; 2 процесс восстановления.
окислитель	$Ag^+ + \bar{e} = Ag$	+1			

$$\Delta E^0 = E^0(\text{окислителя}) - E^0(\text{восстановителя}) = 0,8 - (-0,14) = 0,94 \text{ В} > 0.$$

Протекающую реакцию можно выразить уравнениями:



Вывод. Реакция вытеснения серебра оловом происходит, так как присутствует восстановленная форма металла с более отрицательным

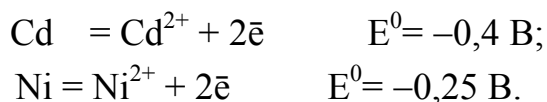
потенциалом (олово) и окисленная форма металла с более положительным потенциалом (ион серебра), разность стандартных электродных потенциалов окислителя и восстановителя положительна.

Это основное условие протекания окислительно-восстановительных, в том числе и электрохимических реакций.

Гальванические элементы

Гальванический элемент представляет собой систему, в которой окислительно-восстановительный процесс приводит к превращению химической энергии в электрическую за счет пространственного разделения процессов окисления и восстановления. Если два металла погрузить в растворы их солей, то возникнут соответствующие электродные потенциалы. При соединении металлов внешним проводником, а электролитов – электролитическим ключом или пористой перегородкой, возникает электрический ток в цепи за счет разности величин электродных потенциалов этих металлов. Чем больше различаются электродные потенциалы металлов, тем больше эта разность или электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента.

Например, при погружении кадмиевой и никелевой пластинок в растворы их сульфатных солей с концентрацией (активностью) 1 моль/л на границе раздела фаз металл – раствор устанавливается равновесие:



Из величин электродных потенциалов металлов следует, что у кадмия способность посылать ионы в раствор больше, чем у никеля, поэтому и количество свободных электронов на кадмиевом электроде будет больше при прочих равных условиях.

Если составить никелево-кадмиевый гальванический элемент, электроны с кадмия будут переходить на никель, такой переход нарушит равновесие в системах на границе металл – раствор, на кадмии произойдет смещение равновесия вправо, на никеле – влево. Каждый гальванический элемент можно изобразить в виде схемы:



Одна вертикальная черта обозначает поверхность раздела между электродом и раствором, двойная черта – раздел между растворами.

Электрод, на котором происходит процесс окисления, называется анодом. Это металл с более отрицательным потенциалом (кадмий). Катодом является электрод, на котором протекает процесс восстановления (никель).

Анодный процесс: $\text{Cd} - 2\bar{e} = \text{Cd}^{2+}$ окисление.

Катодный процесс: $\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}$ восстановление.

Используя величины электродных потенциалов металлов, можно определить направление тока в гальваническом элементе и вычислить электродвижущую силу элемента (ЭДС). Во внешней цепи электроны перемещаются от металла с более отрицательным потенциалом (анода) к

металлу с более положительным потенциалом (катоде). Для вычисления ЭДС (ΔE) находят разность между величинами потенциалов катода и анода:

$$\Delta E = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} = -0,25 - (-0,4) = 0,15 \text{ В.}$$

УКАЗАНИЯ ПО ПРОВЕДЕНИЮ ПРАКТИЧЕСКИХ РАБОТ

Взаимное вытеснение металлов из растворов их солей.

Опыт 1. Вытеснение свинца цинком

В пробирку с 5-10мл раствора нитрата свинца опустить 2-3 гранулы металлического цинка. Что при этом наблюдается? Выписать из таблицы стандартные потенциалы металлов. Объяснить ход реакции, исходя из величин электродных потенциалов металлов. Написать уравнения процессов окисления и восстановления, суммарной окислительно-восстановительной реакции в ионном и молекулярном видах.

Опыт 2. Вытеснение меди железом

Железный гвоздь опустить на несколько минут в пробирку с раствором сульфата меди. Что при этом наблюдается? Выписать из таблицы стандартные потенциалы металлов. Объяснить ход реакции, исходя из величин электродных потенциалов металлов. Написать уравнения процессов окисления и восстановления, суммарной окислительно-восстановительной реакции в ионном и молекулярном видах.

Опыт 3. Изучение возможности вытеснения свинца медью

Медную проволоку опустить в раствор нитрата свинца. Изменяется ли поверхность медной проволоки? Выписать из таблицы стандартные потенциалы металлов. Исходя из их величин, можно ли ожидать вытеснения свинца медью?

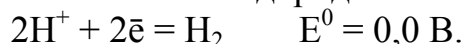
На основании результатов опытов 1, 2, 3 сделайте вывод о возможности взаимного вытеснения металлов из растворов их солей.

Опыт 4. Измерение ЭДС медно-цинкового гальванического элемента

Собрать медно-цинковый гальванический элемент. Для этого в два фарфоровых стакана налить растворы сульфата меди и сульфата цинка с концентрацией 1 моль/л. В каждый стакан опустить соответствующий раствору электрод (раствора должно быть налито столько, чтобы электрод был погружен на треть). Растворы следует соединить электролитическим ключом. Электроды соединить через регистрирующий прибор и измерить ЭДС составленного элемента. Составить электрохимическую схему гальванического элемента, выписать из таблицы стандартные потенциалы металлов, определить направление тока. Написать анодный и катодный процессы, уравнение токообразующей реакции в ионном и молекулярном видах. Вычислить ЭДС элемента. Объяснить разницу между вычисленной и измеренной величинами ЭДС.

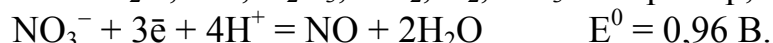
Ряд стандартных электродных потенциалов и отношение металлов к кислотам и воде

Соляная и разбавленная серная кислота. Продуктом восстановления при растворении в них металлов является водород:



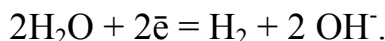
В этих кислотах растворяются металлы с отрицательным электродным потенциалом.

Азотная кислота. В реакции металлов с азотной кислотой окислителем является ион NO_3^- , а не ион водорода. При растворении металлов в азотной кислоте *водород никогда не выделяется*, продуктами восстановления, в зависимости от концентрации кислоты и восстановительной способности металла, могут быть N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2 , NH_3 . Например,



В азотной кислоте растворяются металлы, имеющие электродный потенциал более отрицательный, чем +0,96 В.

Вода. При растворении металлов в воде продуктом восстановления является водород:



Потенциал водорода в воде (нейтральная среда, $\text{pH}=7$) рассчитывают по уравнению Нернста:

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot \text{pH} = -0,41 \text{ В}$$

В воде растворяются металлы, имеющие электродный потенциал более отрицательный, чем -0,41 В.

Опыт 5. Отношение цинка и меди к соляной и разбавленной серной кислотам

В две пробирки опустить по грануле цинка, в одну пробирку прилить 3–5 мл разбавленной соляной кислоты, а в другую пробирку – такое же количество разбавленной серной кислоты. Какой газ выделяется? Выписать из таблицы стандартные потенциалы цинка и водорода. Объяснить ход реакций, исходя из величин электродных потенциалов. Написать уравнения процессов окисления и восстановления, суммарной окислительно-восстановительной реакции в ионном и молекулярном видах.

Провести аналогичный опыт с медной проволокой. Записать стандартные потенциалы меди и водорода. Исходя из их величин, можно ли ожидать растворения меди в соляной и разбавленной серной кислотах?

На основе опытов и величин стандартных потенциалов сделать вывод о связи между величиной потенциала металла и его способностью растворяться в соляной и разбавленной серной кислотах.

Опыт 6. Отношение цинка и меди к разбавленной азотной кислоте

В две пробирки налить по 2–3 мл разбавленной азотной кислоты. В одну пробирку опустить гранулу цинка, в другую – медную проволоку. Если реакция не идет при комнатной температуре, пробирки следует нагреть на спиртовке. Какой газ выделяется? Отметьте его цвет и запах. На основании

стандартных окислительно-восстановительных потенциалов составьте уравнения реакций растворения цинка и меди в азотной кислоте. Учтите, что цинк, как более активный металл, может восстанавливать разбавленную азотную кислоту до иона NH_4^+ , а в реакции разбавленной азотной кислоты с медью продуктом восстановления является оксид азота (II). Почему медь, не растворяющаяся в соляной кислоте, реагирует с азотной кислотой? Какие металлы не растворяются в азотной кислоте?

Опыт 7. Отношение магния к воде

Несколько кусочков магния опустить в пробирку с 5 мл воды. Нагреть в течение 3–4 минут до кипения, после чего добавить в пробирку 1–2 капли фенолфталеина. Отметить появление окраски раствора. Записать величины стандартного электродного потенциала магния и потенциала водорода в воде. Объяснить ход реакции, исходя из величин электродных потенциалов. Написать уравнения процессов окисления и восстановления, суммарной окислительно-восстановительной реакции в ионном и молекулярном видах. Сделать вывод о возможности растворения металлов в воде.

Опыт 8. Сравнение скорости растворения обычного и омедненного цинка в соляной кислоте

Выбрать два кусочка цинка, по возможности с одинаковой поверхностью. Один из них поместить на 3–4 минуты в пробирку с раствором сульфата меди. Слить раствор из пробирки и осторожно промыть омедненный цинк несколько раз водой. В две пробирки налить по 3–4 мл раствора соляной кислоты, в одну из них опустить кусочек обычного цинка, в другую – омедненного. В какой из пробирок происходит более энергичное выделение газа? Какого газа и почему? Сопоставьте ответы с результатами опытов 4 и 5.

Опыт 9. Увеличение скорости реакции растворения металла при работе гальванического элемента

В стакан налить раствор разбавленной серной кислоты, опустить в нее пластинку цинка. Происходит ли выделение газа на поверхности цинка? Какого газа? Прикоснитесь к пластинке концом медной, платиновой или серебряной проволоки. На каком из металлов происходит выделение газа? Почему? Оцените изменение скорости реакции.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Составьте схему серебрено-магниевого гальванического элемента. Какие процессы происходят на катоде и аноде? Рассчитайте ЭДС элемента.
2. Составьте схему медно-цинкового гальванического элемента с 0,01 молярными растворами сульфата цинка и меди. Рассчитайте потенциалы цинка и меди в этих растворах по уравнению Нернста, ЭДС элемента.
3. Напишите уравнение реакций растворения алюминия в разбавленных серной и азотной кислотах в молекулярном и ионном видах.

Лабораторная работа

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

Цель работы – изучение теории и механизма протекания коррозионных процессов. Изучение коррозионного поведения основных конструкционных металлов и сплавов.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Коррозией называется самопроизвольное разрушение металлов и сплавов в результате химического и электрохимического взаимодействия с окружающей средой. Коррозия металлов и сплавов в той или иной степени протекает всюду, где обрабатываются металлы или эксплуатируются металлические изделия и конструкции, при этом изменяется внешний вид изделий, цвет, вес и механические свойства.

Причина коррозии – термодинамическая неустойчивость металлов, вследствие чего в природе они всегда находятся в окисленном состоянии. Задача металлургии состоит в восстановлении металлов из различных природных соединений при затрате определенной энергии. Коррозия – процесс прямо противоположный металлургическому, не нуждающийся в каких-либо энергетических затратах. Определить возможность протекания коррозии, как и любого химического или электрохимического процесса, можно по изменению энергии Гиббса. Самопроизвольно протекают лишь те процессы, в результате которых происходит уменьшение энергии Гиббса.

По механизму протекания коррозионного процесса различают химическую и электрохимическую коррозии. При *химической коррозии* металл разрушается в результате химической реакции в средах, не проводящих электрического тока. Эта коррозия наблюдается в сухих газах при высоких температурах (газовая коррозия) или в жидкостях, не проводящих электрического тока (коррозия в неэлектролитах). Она возможна при операциях металлургического производства, при термической обработке металлов, при работе деталей конструкций в турбореактивных и ракетных двигателях, в энергетических установках и т. д.

Электрохимическая коррозия наблюдается в растворах электролитов и сопровождается переносом электричества от анода к катоду. Процесс электрохимической коррозии представляет собой совокупность двух сопряжено протекающих реакций:

Анодный процесс $Me^0 - n\bar{e} \rightarrow Me^{n+}$ (окисление).

Катодный процесс $D + n\bar{e} \rightarrow D^{n-}$ (восстановление),

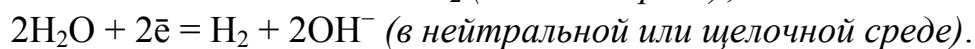
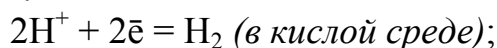
где D – деполаризатор (окислитель), присоединяющий к себе n электронов, освобождающихся в результате анодной реакции (ионизации металла).

Термодинамическую возможность протекания электрохимической коррозии можно определить по изменению энергии Гиббса:

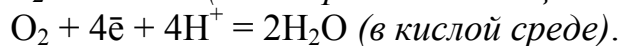
$$-\Delta G = nF\Delta E,$$

где F – число Фарадея; ΔE – разность потенциалов, характеризующих катодную и анодную реакции: $\Delta E = E_k - E_a$. Коррозия возможна, если $\Delta G < 0$, т. е. если $E_k > E_a$. Коррозия невозможна, если $E_k < E_a$.

На катоде происходит ассимиляция электронов каким-либо депполяризатором (ионами водорода, растворенным в воде кислородом или за счет восстановления каких-либо окислителей). Различают коррозию с водородной, кислородной или окислительной депполяризацией. С водородной депполяризацией корродируют металлы в кислых и нейтральных средах. Например, аппаратура химических и нефтехимических предприятий, цистерны для перевозки кислот, оборудование травильных отделений гальванических цехов и т. д. На катоде протекают реакции разряда ионов водорода по уравнениям:



Наиболее распространенным коррозионным процессом является коррозия с кислородной депполяризацией, т. к. молекулярный кислород всегда присутствует в электролитах. Катодный процесс заключается в ионизации кислорода по уравнениям:



С кислородной депполяризацией корродируют металлы во влажной атмосфере, воде, водных растворах солей, почве.

Необратимые потенциалы металлов

Реальный коррозионный процесс характеризуется величиной *стационарного (необратимого)* значения потенциала, при котором одновременно протекают анодная и катодная реакции. При анодном процессе происходит ионизация атомов металла, а при катодном наблюдается восстановление ионов водорода или молекулярного кислорода. Установившийся при этом не изменяющийся во времени потенциал называется стационарным или необратимым.

Стационарные электродные потенциалы нельзя вычислить с помощью уравнения Нернста, их можно определить только опытным путем. На их величину влияют различные факторы: химическая природа металлов, состояние поверхности металла, адсорбция атомов и молекул, механические напряжения, химическая природа и концентрация раствора, изменение температуры.

В табл. 1 приведены значения стационарных потенциалов некоторых металлов, полученных в 3 % растворе хлорида натрия.

Таблица 1

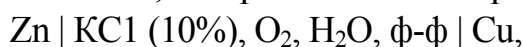
Стационарные потенциалы металлов

Металл	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Pb	Ni	Co	Sn	Bi	Cu	Ag
$E_{ст.}, \text{В}$	-1,45	-0,63	-0,05	-0,83	-0,02	-0,50	-0,26	-0,02	-0,17	-0,25	-0,15	+0,05	+0,20

УКАЗАНИЯ ПО ПРОВЕДЕНИЮ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

Контактная коррозия

Контактной коррозией называется электрохимическая коррозия, вызванная контактом металлов, имеющих разные стационарные потенциалы в данном электролите. При этом возникает коррозионный гальванический элемент, работа которого влияет на скорость коррозии одного из контактирующих металлов. Если металлическую пару погрузить в стакан с 10 % раствором хлорида калия, в который добавлено несколько капель раствора фенолфталеина, то около металла, имеющего более положительную величину стационарного потенциала, наблюдается красное окрашивание. Появление красного окрашивания объясняется работой коррозионного гальванического элемента. Для металлической пары цинк–медь, опущенной в 10 % раствор хлорида калия, возникает коррозионный элемент, который можно изобразить в виде схемы:



т. е. стационарный потенциал цинка $E_{\text{Zn}}^{\text{cm.}} = -0,83 \text{ В}$, а стационарный потенциал меди $E_{\text{Cu}}^{\text{cm.}} = +0,05 \text{ В}$, то цинк будет выполнять роль анода, а медь – роль катода.

На аноде: $\text{Zn}^0 - 2\bar{e} = \text{Zn}^{2+}$.

На катоде: $\text{O}_2 + 4\bar{e} + 2\text{H}_2\text{O} = 4 \text{OH}^-$ (кислородная деполяризация).

Образовавшиеся гидроксид - ионы обуславливают щелочную реакцию среды, поэтому около медной пластины наблюдается красное окрашивание.

Опыт 1

Металлическую пару алюминий-медь опустить в стакан с 10 % раствором хлорида калия, в который добавлено несколько капель раствора фенолфталеина. Отметить, возле какой пластинки появляется красное окрашивание, и объяснить появление щелочной реакции среды на основе работы коррозионного гальванического элемента. Величины стационарных потенциалов взять из таблицы 1. Вынуть из стакана металлическую пару алюминий-медь, перемешать раствор и проделать аналогичные опыты с металлическими парами цинк-медь и алюминий-железо. Объяснить появление красного окрашивания около медной и железной пластинок. Величины стационарных потенциалов взять из таблицы 1. Сделать соответствующие рисунки.

Атмосферная коррозия

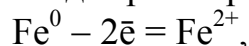
Наиболее распространенной является атмосферная коррозия, так как большинство металлических конструкций эксплуатируется в атмосферных условиях. Атмосферная коррозия представляет собой один из видов электрохимической коррозии, когда процессы идут под видимой (мокрая) и невидимой (влажная) пленкой влаги на границе поверхности металла и жидкой фазы. Скорость коррозионного разрушения различных металлических изделий в атмосфере определяется внешними условиями, т. е. метеорологическими факторами и загрязненностью воздуха коррозионно-агрессивными газами и солевыми примесями.

Чем больше загрязнена атмосфера, тем более агрессивна конденсированная пленка влаги. Агрессивность атмосферы за последние годы резко повысилась.

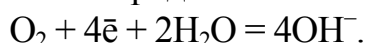
Примером атмосферной коррозии служит коррозия технического железа, в состав которого входят фазы чистого железа, карбида железа и другие примеси. Всю поверхность технического железа можно рассматривать как состоящую из множества маленьких короткозамкнутых через сам металл гальванических микроэлементов:



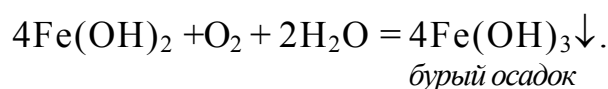
Так как стационарный потенциал железа более отрицателен, чем потенциал карбида железа, то на *аноде* происходит растворение железа:



а на *катоде* восстанавливается кислород:



Образовавшиеся ионы железа (II) с гидроксид-ионами образуют $\text{Fe}(\text{OH})_2$, который окисляется кислородом воздуха с образованием бурого осадка:



Опыт 2. Коррозия технического железа

На металлическую пластинку технического железа нанести раствор, состоящий из агар-агара, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и фенолфталеина. Объяснить появление синего окрашивания на некоторых участках пластины и написать уравнение реакции образования турнбулевой сини. Объяснить также образование щелочной реакции среды и появление красного окрашивания на других участках. Написать уравнение реакции.

Опыт 3. Ионы хлора как активаторы коррозии

В две пробирки с раствором сульфата и хлорида меди погружают алюминиевую проволоку. Наблюдают, что в первой пробирке медь не вытесняется алюминием из раствора сульфата меди, а во второй пробирке процесс протекает достаточно энергично.

Чем являются ионы хлора по отношению к алюминию, и как они относятся к оксидной пленке на алюминии?

Металлические защитные покрытия

Металлические покрытия по характеру защиты делятся на катодные и анодные. Катодными называют такие покрытия, электродный потенциал которых более положителен, чем электродный потенциал металла-основы. Например, покрытия железа медью, серебром, оловом. В случае нарушения покрытия корродировать будет металл основы, т. к. в образовавшемся гальваническом элементе он будет выполнять функцию анода. Коррозия будет идти под покрытием, продукты коррозии вызовут вспучивание металла, и он осыплется. Катодные покрытия защищают основной металл от коррозии механически, при отсутствии пор, трещин и царапин.

Пример. Образец железа, покрытый медью, с поврежденным покрытием, поместили в подкисленный раствор калия гексацианоферрата (III). В результате образования коррозионного элемента $\text{Fe} | \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6], \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O} | \text{Cu}$, в котором железо выполняет функцию анода ($E_{\text{Fe}}^{\text{cm.}} = -0,50 \text{ В}$), а медь – катода ($E_{\text{Cu}}^{\text{cm.}} = +0,05 \text{ В}$), наблюдается появление синего окрашивания в местах повреждения покрытия за счет образования турнбулевой сини.

На аноде: $\text{Fe}^0 - 2\bar{e} = \text{Fe}^{2+}$;

$3\text{Fe}^{2+} + 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \downarrow - \text{турнбулева синь.}$

На катоде: $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$.

Если потенциал металла покрытия более отрицателен, чем потенциал основного металла, то такие покрытия называются анодными. Примером является оцинкованное железо. Анодное покрытие защищает основной металл от коррозии, даже если оно само нарушено, так как в образовавшемся гальваническом элементе покрытие и играет роль анода. Такое покрытие защищает основной металл электрохимически.

Опыт 4. Коррозия оцинкованного и луженого железа

1. В стакан емкостью 100мл налить подкисленный серной кислотой раствор калия гексацианоферрата (III). На поверхности образца луженого железа в отдельных местах сделать ланцетом царапины и погрузить его в стакан. Через некоторое время можно наблюдать появление синего осадка в местах, где сделаны царапины. Объяснить появление осадка результатом работы коррозионного гальванического элемента, если $E_{\text{Fe}}^{\text{cm.}} = -0,50 \text{ В}$, а $E_{\text{Sn}}^{\text{cm.}} = -0,25 \text{ В}$. Написать уравнение реакции образования турнбулевой сини.

2. В стакан емкостью 100мл налить подкисленный серной кислотой раствор калия гексацианоферрата (III). На поверхности образца оцинкованного железа в отдельных местах сделать ланцетом царапины и погрузить его в стакан. Наблюдать появление белого осадка. Дать объяснение коррозии оцинкованного железа, если $E_{\text{Fe}}^{\text{cm.}} = -0,50 \text{ В}$, а $E_{\text{Zn}}^{\text{cm.}} = -0,83 \text{ В}$. Описать работу коррозионного гальванического элемента. Написать уравнение реакции получения белого осадка. Почему синий осадок в этом случае получается только после растворения большей части цинка?

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Цинковый и платиновый электроды соединены проволокой и погружены в раствор соли никеля. Изобразите схему образовавшегося гальванического элемента и напишите уравнения реакций, протекающих у электродов.

2. Железная и цинковая пластинки, будучи погружены каждая в отдельности в разбавленную серную кислоту, растворяется в ней с выделением водорода. Изменится ли картина явления, если опустить их обе одновременно в сосуд с кислотой, соединив концы проволокой? Что будет происходить?

3. Алюминий склепан с железом. Какой из металлов будет подвергаться коррозии в атмосферных условиях? Изобразите схему коррозионного гальванического элемента и напишите уравнения электродных реакций.

Лабораторная работа

ЭЛЕКТРОЛИЗ

Цель работы – изучение основ процесса электролиза и его применения для гальванических покрытий.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Если систему, состоящую из двух электродов и раствора электролита, включить в цепь постоянного электрического тока, то у электродов начинают протекать окислительно-восстановительные реакции.

Источник постоянного тока передает электроны от одного электрода (анода), к другому электроду (катоде). Поэтому анод имеет положительный заряд, а катод – отрицательный заряд. Находящиеся в растворе электролита положительно заряженные ионы-катионы постепенно притягиваются к катоду, получают от него электроны и восстанавливаются. Отрицательно заряженные ионы-анионы притягиваются к аноду и отдают ему электроны, т.е. окисляются.

Совокупность процессов, происходящих при прохождении электрического тока через расплав или через раствор электролита, называют *электролизом*.

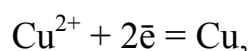
Итак, при электролизе *на катоде* происходит процесс присоединения электронов, т.е. *восстановление*, *на аноде* – процесс отдачи электронов, т.е. *окисление*.

Химические реакции, протекающие при электролизе, зависят от природы электролита, растворителя и материала электродов.

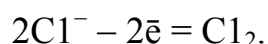
ЭДС поляризации

Если опустить два инертных электрода, например угольных, в *расплав хлорида меди $CuCl_2$* и приложить к ним внешнее напряжение меньше 1 В, то сначала ток проходит через электролит, затем ослабевает и совсем прекращается. Чем это объяснить?

При наложении внешнего напряжения на катоде пойдет процесс восстановления:



а на аноде – процесс окисления:

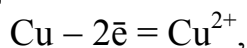


На катоде выделяется медь, на аноде выделяется хлор. Между двумя разными электродами, погруженными в электролит, возникает разность потенциалов, т. е. образуется гальванический элемент:

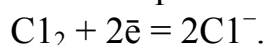


В данном гальваническом элементе, согласно величинам электродных потенциалов, медный электрод будет анодом, хлорный электрод – катодом

($E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34 \text{ В}$; $E^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = +1,36 \text{ В}$). На аноде такого гальванического элемента будет протекать процесс окисления меди:



на катоде – процесс восстановления хлора:



В гальваническом элементе протекают химические процессы обратные процессам, протекающим при электролизе. Таким образом, ЭДС этого гальванического элемента направлена против напряжения внешнего источника тока. Она носит название ЭДС поляризации. Величина ЭДС поляризации может быть вычислена из величин стандартных электродных потенциалов меди и хлора:

$$\Delta E_{\text{поляризации}} = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} = 1,36 - 0,34 = 1,02 \text{ В}.$$

Электролиз идет только тогда, когда внешнее напряжение будет превышать ЭДС поляризации.

Перенапряжение и напряжение разложения

Практически напряжение, необходимое для разложения вещества в растворе, выше алгебраической разности стандартных (равновесных) электродных потенциалов. Для выделения веществ, как на катоде, так и на аноде, требуется некоторое добавочное напряжение, следовательно, потенциал выделения вещества на электроде выше, чем равновесный электродный потенциал, вычисленный по уравнению Нернста. Это добавочное напряжение называется *перенапряжением* (η).

Чем же обусловлено перенапряжение?

Потенциал электрода, через который проходит ток, отличается от потенциала электрода без тока. Разность между этими потенциалами называется перенапряжением. Кроме того, требуется энергия для дегидратации иона, на перенос иона из раствора к поверхности электрода и т.д. Величина перенапряжения зависит от материала электрода, состояния его поверхности, природы разряжающегося иона, плотности тока и температуры раствора.

Перенапряжение металлов обычно величина незначительная и ей можно пренебречь. Перенапряжение необходимо учитывать в двух практически важных случаях – при выделении H_2 на катоде (η_{H_2}) и O_2 на аноде (η_{O_2}). В частности, можно принять, что на угольных электродах $\eta_{\text{H}_2} \approx -1\text{В}$ и $\eta_{\text{O}_2} \approx +1\text{В}$. На других электродах эти величины будут другими.

Наименьшее внешнее напряжение, при котором возможен электролиз, называется *напряжением разложения* данного электролита. Оно складывается из ЭДС поляризации и перенапряжения на катоде $\eta_{\text{к}}$ и на аноде $\eta_{\text{а}}$:

$$U_{\text{разложения}} = \Delta E_{\text{поляризации}} + \eta_{\text{к}} + \eta_{\text{а}}.$$

Последовательность разряда ионов на катоде

На катоде в первую очередь протекает тот процесс, которому соответствует *более положительный электродный потенциал*.

При электролизе водных растворов на катоде могут протекать следующие процессы:

1. $M^{n+} + n\bar{e} = M$ (M – металл).
2. $2H_2O + 2\bar{e} = H_2 + 2OH^-$ (из нейтральных и щелочных растворов).
3. $2H^+ + 2\bar{e} = H_2$ (из кислых растворов).

Из водных растворов солей на катоде должны выделяться те металлы, потенциалы которых более положительны, чем потенциал восстановления воды ($E_{2H^+/H_2} = -0,41$ В при $pH = 7$). К таким металлам относятся Cd, Ni, Co, Sn, Pb, Cu, Ag, Au и некоторые другие. Но благодаря перенапряжению процесса выделения водорода, из водных растворов могут восстанавливаться также Fe ($E^0 = -0,44$ В); Cr ($E^0 = -0,74$ В); Zn ($E^0 = -0,76$ В) и Mn ($E^0 = -1,05$ В). В этом случае параллельно протекают процессы по реакциям 1 и 2.

Металлы, имеющие более отрицательные электродные потенциалы, от Li ($E^0 = -3,05$ В) до Al ($E^0 = -1,67$ В) из водных растворов не восстанавливаются. В этом случае на катоде выделяется водород по реакциям 2 или 3.

Последовательность разряда ионов на аноде

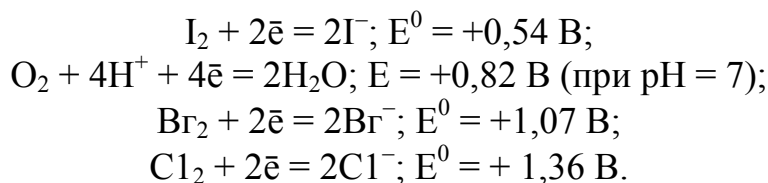
На аноде, в первую очередь, должен протекать тот процесс, которому соответствует *более отрицательный электродный потенциал*.

При рассмотрении анодных процессов следует иметь в виду, что материал, из которого сделан анод, в ходе электролиза может окисляться. Различают электролиз с инертным, то есть с нерастворимым, анодом, например, графит, уголь, платина, и с растворимым анодом.

При электролизе водных растворов на аноде могут протекать следующие процессы:

1. $2Gal^- - 2\bar{e} = Gal_2$ (Гал – галоген).
2. $2H_2O - 4\bar{e} = O_2 + 4H^+$ (из нейтральных и кислых растворов).
3. $4OH^- - 4\bar{e} = O_2 + 2H_2O$ (из щелочных растворов).
4. $M - n\bar{e} = M^{n+}$ (с растворимым анодом).

В ряду электродных потенциалов галогенные и кислородная окислительно-восстановительные системы располагаются в следующем порядке:



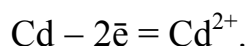
Согласно величинам потенциалов в первую очередь должны окисляться ионы I^- , затем молекулы H_2O и только потом ионы Br^- и Cl^- , но, благодаря

перенапряжению процесса окисления воды, из водных растворов кислот HBr, HCl и их солей на аноде окисляются ионы галогенов по реакции 1.

При электролизе водных растворов кислородсодержащих кислот и их солей, т. е. растворов, содержащих ионы SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} и других, а также фтористоводородной кислоты и фторидов, на аноде протекает процесс окисления молекул воды по реакциям 2 и 3. На аноде, в этих случаях, выделяется кислород.

Если потенциал металла, из которого сделан растворимый анод, более отрицательный по сравнению с потенциалами находящихся в растворе анионов, то анодным процессом будет окисление металла по реакции 4.

Например, если анод сделан из кадмия ($E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 = -0,4 \text{ В}$), то на аноде протекает процесс:



Гальванические покрытия

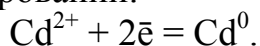
Металлические покрытия, нанесенные электролитическим методом, называются гальваническими.

Наиболее распространенными видами гальванических покрытий являются: цинковые, кадмиевые, медные, никелевые, хромовые, оловянные и серебряные. Нанесение гальванических покрытий на поверхность деталей производится в гальванических ваннах методом электролиза. Состав электролита определяется видом гальванического покрытия. Обязательным компонентом электролита является соединение, дающее при диссоциации ион металла покрытия. Чаще всего таким соединением является растворимая соль наносимого металла.

Часто в электролит вводятся и другие компоненты. Для повышения электропроводности в электролит никелирования добавляются соли Na_2SO_4 и MgSO_4 , в электролит меднения – кислота H_2SO_4 . Для улучшения растворимости анодов в электролит никелирования добавляется соль NaCl , в электролит меднения – H_2SO_4 . Как правило, все эти компоненты непосредственно в электрохимической реакции на катоде и аноде не участвуют.

При покрытии деталь подключается к отрицательному полюсу источника постоянного тока.

Катодный процесс в простейшем случае можно представить следующим образом, например, при кадмировании:



Если потенциалы выделения металла и водорода близки по величине, то могут идти оба процесса. На катоде выделяются и металл, и водород. Если потенциал выделения металла значительно положительнее потенциала выделения водорода, то выделяется, в основном, только металл.

В качестве анода при гальванических покрытиях берут металл покрытия, если он растворим в данных условиях. Это позволяет длительное время поддерживать постоянной концентрацию ионов восстанавливаемого

металла в электролите и сохранять необходимые характеристики гальванической ванны.

УКАЗАНИЯ ПО ПРОВЕДЕНИЮ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

Опыт 1. Электролиз водного раствора хлорида меди с угольными электродами

В U-образную трубку налить раствор CuCl_2 , вставить в оба колена трубки электроды и присоединить их к источнику постоянного тока. Пропускать ток в течение 5-6 мин. Нарисовать схему электролиза.

Что выделяется на катоде? Вынуть катод из трубки и посмотреть, что на нем выделилось.

Что выделяется на аноде? Определить по запаху или по посинению влажной йодокрахмальной бумаги.

Рассмотреть процесс электролиза теоретически. Написать возможные катодные и анодные процессы. Указать величины электродных потенциалов, соответствующие этим процессам. Выбрать действительно протекающий катодный и анодный процессы, записать их. Вычислить ЭДС поляризации.

Опыт 2. Электролиз водного раствора сульфата натрия с угольными электродами

В электролизер налить раствор сульфата натрия, смешанный с нейтральным раствором лакмуса. Пропускать ток через раствор до тех пор, пока раствор у катода не окрасится в синий цвет, а у анода в розовый. Какие ионы оказываются в избытке в катодном пространстве? Записать величины стандартного потенциала натрия и потенциала восстановления воды из нейтральной среды.

Что выделяется на катоде? Что выделяется на аноде?

Записать катодный и анодный процессы. Чем объясняется окраска раствора у электродов?

Рассмотреть процесс электролиза теоретически. Написать возможные катодные и анодные процессы. Указать величины электродных потенциалов, соответствующие этим процессам. Выбрать действительно протекающий катодный и анодный процессы, записать их. Вычислить ЭДС поляризации.

Опыт 3. Электролиз водного раствора иодида калия с угольными электродами

К раствору иодида калия добавить 10-12 капель фенолфталеина и крахмального клейстера. Перемешать раствор и перелить его в электролизер. Пропускать ток до тех пор, пока раствор у катода не окрасится в красный цвет, а у анода – в синий цвет. Чем это объясняется? Нарисовать схему электролиза и записать катодный и анодный процессы.

После электролиза анод промывают раствором гипосульфита, а затем дистиллированной водой.

Опыт 4. Электролиз водного раствора серной кислоты с угольным катодом и медным анодом

В электролизёр налить 4М раствор серной кислоты. В качестве катода взять угольный стержень, в качестве анода толстую медную проволоку. Нарисовать схему электролиза.

Что будет восстанавливаться на катоде? Какие процессы возможны на аноде?

Записать электродный потенциал меди и потенциал окисления молекул воды из кислой среды:

$$E_{O_2+4H^+/2H_2O} = + 1,23 \text{ В.}$$

Какой процесс будет протекать на аноде и почему? Написать катодный и анодный процессы. Какой будет второй катодный процесс и почему?

Опыт 5. Электролиз соли никеля с угольным катодом и никелевым анодом

Налить в электролизер раствор сульфата никеля, пропускать ток в течение нескольких минут.

Что выделяется на катоде? Что выделяется на аноде?

Написать уравнения катодного и анодного процессов. Вынуть электроды и поменять их местами. Теперь анодом окажется никелированный графит. Какой процесс происходит на аноде? Написать уравнение анодного процесса.

Опыт 6. Цинкование железа

Поверхность железного образца тщательно зачистить наждачной бумагой, сполоснуть дистиллированной водой и высушить фильтровальной бумагой. Погрузить его в раствор для цинкования, основными компонентами которого являются $ZnSO_4$; H_2SO_4 и H_2O . В качестве второго электрода взять цинковую пластинку. Присоединить железный образец к «-», а цинковую пластинку к «+».

Через 10-15 минут выключить ток, вынуть электроды из раствора. Нарисовать схему электролиза и написать анодный и катодный процессы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Нарисуйте схемы и напишите катодный и анодный процессы, протекающие при электролизе водных растворов: 1) сульфата магния; 2) нитрата свинца (II); 3) гидроксида калия с графитовыми электродами.

2. Нарисуйте схемы и напишите катодный и анодный процессы, протекающие при электролизе водных растворов: 1) нитрата калия с цинковыми электродами; 2) хлорида никеля с никелевым анодом.

РЯД СТАНДАРТНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

№ п/п	Электродная реакция	Величина потенциала E^0 , В
1	$\text{Li}^+ + \bar{e} = \text{Li}$	-3,04
2	$\text{K}^+ + \bar{e} = \text{K}$	-2,92
3	$\text{Ba}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ba}$	-2,9
4	$\text{Na}^+ + \bar{e} = \text{Na}$	-2,71
5	$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mg}$	-2,36
6	$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Al}$	-1,67
7	$\text{Ti}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ti}$	-1,63
8	$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mn}$	-1,15
9	$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,83
10	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}$	-0,76
11	$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Cr}$	-0,71
12	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Fe}$	-0,44
13	$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cd}$	-0,4
14	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Co}$	-0,28
15	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}$	-0,23
16	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Sn}$	-0,14
17	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pb}$	-0,13
18	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$	-0,0
19	$\text{SO}_4^{2-} + 2\bar{e} + 4\text{H}^+ = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,2
20	$\text{SO}_4^{2-} + 8\bar{e} + 10\text{H}^+ = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,3
21	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$	+0,34
22	$\text{SO}_4^{2-} + 6\bar{e} + 8\text{H}^+ = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,36
23	$\text{O}_2 + 4\bar{e} + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{OH}^-$	+0,4
24	$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Hg}$	+0,79
25	$\text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}$	+0,8
26	$\text{NO}_3^- + \bar{e} + 2\text{H}^+ = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,81
27	$\text{NO}_3^- + 8\bar{e} + 10\text{H}^+ = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,87
28	$\text{NO}_3^- + 3\bar{e} + 4\text{H}^+ = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
29	$\text{Br}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Br}^-$	+1,07
30	$\text{Pt}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pt}$	+1,19
31	$\text{O}_2 + 4\bar{e} + 4\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
32	$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Cl}^-$	+1,36
33	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Au}$	+1,5
34	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\bar{e} = 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,05
35	$\text{F}_2 + 2\bar{e} = 2\text{F}^-$	+2,85