

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Пензенский государственный университет» (ПГУ)

С. Ю. Киреев, С. Н. Киреева

ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Учебно-методическое пособие

Пенза
Издательство ПГУ
2022

УДК 541.1(076.5)

К38

Р е ц е н з е н т

кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой
«Защита в чрезвычайных ситуациях»

Пензенского казачьего института технологий, филиал МГУТУ
имени К. Г. Разумовского (Первый казачий университет)

О. С. Виноградов

Киреев, Сергей Юрьевич.

К38

Основы электрохимических процессов : учеб.-метод. пособие /
С. Ю. Киреев, С. Н. Киреева. – Пенза : Изд-во ПГУ, 2022. – 52 с.

Приведено описание семи лабораторных работ по разделу «Основы электрохимических процессов», изучаемому в рамках дисциплины «Физическая и коллоидная химия». Каждая работа предваряется необходимым теоретическим материалом, методикой и примерами обработки и анализа экспериментальных данных.

Издание подготовлено на кафедре «Химия» ПГУ и предназначено для обучающихся по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология».

УДК 541.1(076.5)

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
Лабораторная работа № 1. Электропроводность растворов электролитов	8
Лабораторная работа № 2. Определение потенциалов отдельных электродов и окислительно-восстановительного потенциала редокс-системы (ox red)	15
Лабораторная работа № 3. Электрохимические гальванические элементы. Определение электродвижущей силы элемента Даниэля – Якоби	22
Лабораторная работа № 4. Определение катодного выхода по току при электролизе растворов солей различных металлов	24
Лабораторная работа № 5. Электролиз с выделением газообразных продуктов	36
Лабораторная работа № 6. Коррозия металлов.....	41
Лабораторная работа № 7. Построение коррозионных диаграмм для бинарных металлических систем.....	44
Список литературы	51

ВВЕДЕНИЕ

Правила работы студентов в химической лаборатории, порядок работы и оформление отчета

Лабораторные работы по физической химии проводят в специально оборудованной химической лаборатории. Выполнение работ связано с использованием оборудования, химической посуды и реактивов, способных нанести травмы при неумелом обращении, поэтому от студентов требуется работать аккуратно и внимательно, строго соблюдать «Правила техники безопасности». При работе в химической лаборатории необходимо придерживаться следующих правил:

1) предварительно повторить теоретический материал соответствующей темы по учебнику и конспекту лекций и ознакомиться с содержанием лабораторной работы;

2) проверить наличие на лабораторном столе необходимого оборудования и реактивов для данной работы или опыта;

3) уяснить и точно соблюдать порядок и последовательность операций, указанных в руководстве;

4) соблюдать все меры предосторожности, указанные в инструкции или сообщенные преподавателем устно;

5) внимательно следить за ходом опыта; в случае неудачной постановки опыта прежде, чем его повторить, следует установить причину; в сомнительных случаях обращаться к преподавателю;

6) все записи наблюдений делать сразу же после окончания опыта в лабораторном журнале;

7) после окончания работы вымыть использованную посуду и привести в порядок рабочее место.

Отчет о выполнении лабораторной работы должен содержать следующие сведения:

- номер работы и ее название;
- дату выполнения работы;
- цель работы;
- номер и название опыта;
- рисунки и схемы используемых приборов;
- наблюдения;
- уравнения протекающих реакций;
- расчеты, таблицы, графики;
- выводы.

Отчет о проведенной работе проверяет и подписывает преподаватель.

Реактивы и обращение с ними

При пользовании реактивами необходимо соблюдать следующие правила:

1. Растворы и твердые вещества для проведения опытов необходимо брать в таком количестве и такой концентрации, как это указано в инструкции. Если нет указаний о дозировке реактивов для данного опыта, то брать их надо в возможно меньшем количестве.
2. Все склянки с растворами и сухими веществами держать закрытыми, открывать их только во время употребления.
3. Не путать пробки от склянок, а также пипетки для взятия реактивов.
4. При пользовании пипетками следить за тем, чтобы кончик пипетки не касался внутренних стенок пробирки. В случае загрязнения пипетки промыть ее дистиллированной водой.
5. Излишек реактива не высыпать и не выливать обратно в сосуд, из которого он был взят.
6. После употребления реактива склянку ставить на место.
7. Просыпанные и пролитые реактивы необходимо сразу убрать, а стол – вымыть.
8. Нельзя пробовать вещества на вкус, все реактивы в той или иной степени ядовиты.
9. Остатки солей серебра, а также концентрированных кислот и щелочей выливать в специальные емкости, находящиеся в вытяжных шкафах.

Техника безопасности при работе в химической лаборатории

1. Лабораторный стол содержать в чистоте и порядке, не загромождать лишними предметами, в том числе портфелями и сумками.
2. Пользоваться только чистой химической посудой; не проводить опыты в загрязненной посуде.
3. Аккуратно обращаться со стеклянной химической посудой. Остатки разбитой посуды убирать с помощью совка и щетки.
4. Все работы, связанные с выделением ядовитых, летучих и неприятнопахнущих веществ, проводить в вытяжном шкафу.
5. Не выполнять дополнительных опытов без разрешения преподавателя.

6. При определении запаха веществ отверстие сосуда держать на расстоянии 25–30 см от лица, направляя к себе струю газа движениями ладони.

7. При налипании реактивов не наклоняться над сосудом во избежание попадания брызг или частиц на лицо или одежду.

8. При разбавлении кислот их приливать в воду, а не наоборот.

9. При нагревании пробирки не держать ее отверстием к себе или в сторону находящихся рядом людей.

10. Запрещается принимать пищу в химической лаборатории, пить воду из лабораторной посуды, курить.

11. По окончании работы выключить из сети все электроприборы и убрать рабочее место.

12. Обо всех несчастных случаях немедленно сообщить преподавателю или лаборанту.

Первая помощь при несчастных случаях в химической лаборатории

В химических лабораториях наиболее часты ранения при порезах стеклом. В этом случае надо внимательно осмотреть рану и удалить остатки стекла ватой, смоченной спиртом или раствором перманганата калия, очистить поверхность вокруг раны от грязи и крови. Обработать края раны йодной настойкой. Если кровь продолжает сочиться, применить кровоостанавливающее средство – раствор пероксида водорода. Наложить на рану стерильную салфетку и плотно забинтовать.

Термические ожоги. При небольших ожогах горячими предметами пораженный участок обработать растворами перманганата калия или 96 % этиловым спиртом, делая примочки в течение 2–3 мин. Затем смазать обожженное место глицерином или мазью от ожогов. При сильных ожогах на пораженный участок наложить нетугую сухую повязку из стерильного бинта и пострадавшего немедленно доставить к врачу.

Ожоги концентрированными кислотами. При попадании концентрированных кислот на руки и лицо пораженный участок немедленно промыть в течение 10–15 мин струей водопроводной воды, а затем приложить ватный тампон, смоченный 2 % раствором гидрокарбоната натрия (питьевой соды). При ожогах полости рта кислотами после промывки проточной водой необходимо несколько раз прополоскать рот раствором гидрокарбоната натрия. При попадании капель кислоты в глаза промыть их в течение 10–15 мин струей водопроводной воды, а затем

2 % раствором гидрокарбоната натрия. После оказания помощи пострадавшего направить на консультацию в медицинское учреждение.

Ожоги концентрированными щелочами. При попадании растворов щелочей на кожу пораженный участок немедленно промыть в течение 10–15 мин струей водопроводной воды, а затем сделать примочку 2 % раствором уксусной кислоты. При ожогах полости рта после промывки водой следует прополоскать рот раствором уксусной кислоты. При поражении глаз щелочами необходимо в течение 15–20 мин промывать их из фонтанчика проточной водой, а затем ополоснуть 2 % раствором борной кислоты.

Лабораторная работа № 1

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ

ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Цель работы: измерение электропроводности раствора электролита NaCl, построение зависимостей удельной и молярной электропроводности от концентрации раствора (c) и от $\sqrt{c}$ соответственно, определение молярной электропроводности при бесконечном разбавлении. Сравнение полученной величины с табличным значением.

Общие сведения

Носителями зарядов в растворах электролитов служат ионы. Поэтому протекание электрического тока, т.е. направленное движение зарядов, осуществляется с одновременным переносом массы (возникновением потоков миграции). Во избежание осложнений, связанных с одновременной диффузией, изучение электропроводности растворов проводят при использовании переменного тока высокой частоты. При наложении на раствор переменной разности потенциалов ионы колеблются около некоторого среднего положения, и переноса вещества не происходит.

Как и для обычных металлических проводников, сопротивление растворов рассчитывается по формуле:

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (1.1)$$

где ρ – удельное сопротивление; l – длина проводника (расстояние между электродами); S – площадь поперечного сечения проводника (для растворов – площадь электродов).

Величина, обратная удельному сопротивлению

$$\kappa = \frac{1}{\rho}, \quad (1.2)$$

называется *удельной электропроводностью*. Из формул (1.1) и (1.2) следует, что размерность удельной электропроводности $[\kappa] = \text{Ом}^{-1} \text{м}^{-1} = \text{См/м}$, и следует ее определение.

Удельной электропроводностью называется электропроводность объема раствора, заключенного между двумя параллельными электродами, имеющими площадь 1 м^2 и расположенными на расстоянии 1 м друг от друга.

Зависимости удельной электропроводности от концентрации водных растворов некоторых электролитов представлены на рис. 1.1.

При $c \rightarrow 0$ величина κ стремится к удельной электропроводности чистой воды, которая составляет приблизительно 10^{-5} см/м и обусловлена присутствием ионов H_3O^+ и OH^- , возникающих при частичной диссоциации воды. С ростом концентрации электролита удельная электропроводность κ сначала увеличивается, что объясняется увеличением числа ионов (носителей заряда) в растворе. Однако чем больше ионов в растворе, тем сильнее проявляется ион-ионное взаимодействие, приводящее к замедлению движения ионов, а также к их ассоциации. Поэтому почти всегда зависимость удельной электропроводности от концентрации электролита проходит через максимум (рис. 1.1).

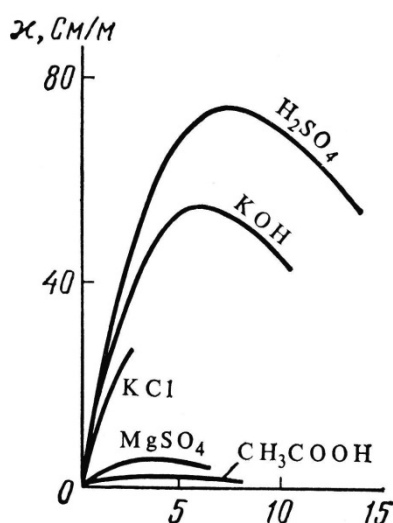


Рис. 1.1. Зависимости удельной электропроводности от концентрации водных растворов некоторых электролитов

Чтобы выделить эффекты ион-ионного взаимодействия, удельную электропроводность κ делят на концентрацию. В случае если в качестве концентрации выбрана молярная концентрация c , полученную величину называют молярной электропроводностью:

$$\lambda = \kappa / c. \quad (1.3)$$

При использовании значения молярной электропроводности, выраженной в $\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, концентрацию c следует выражать в моль/м³. Поскольку общепринятой размерностью молярной концентрации c является моль/л, а c (моль/м³) = 1000 c (моль/л), то это часто учитывают, записывая уравнение:

$$\lambda = \kappa / (c1000). \quad (1.4)$$

Следует отметить, что часто для удобства записи удельную электропроводность выражают в $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, тогда в уравнении (1.3) и концентрация c должна быть выражена в моль/см³. А так как $c(\text{моль/см}^3) = c(\text{моль/л}) / 1000$, уравнение (1.3) преобразуется к виду

$$\lambda = \kappa 1000 / c. \quad (1.5)$$

Таким образом, молярная электропроводность представляет собой электропроводность раствора электролита, содержащего 1 моль растворенного вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга.

Чем меньше концентрация электролита, тем больший объем его приходится на 1 моль и, следовательно, тем бóльшая площадь электродов покрыта раствором. Таким образом, уменьшение числа носителей тока в единице объема по мере уменьшения концентрации (увеличения разведения) компенсируется увеличением «поперечного сечения» проводника. Поэтому если бы потоки миграции не зависели от ион-ионного взаимодействия, то λ сохранялась бы постоянной при всех концентрациях. В реальных системах эквивалентная электропроводность зависит от концентрации (рис. 1.2).

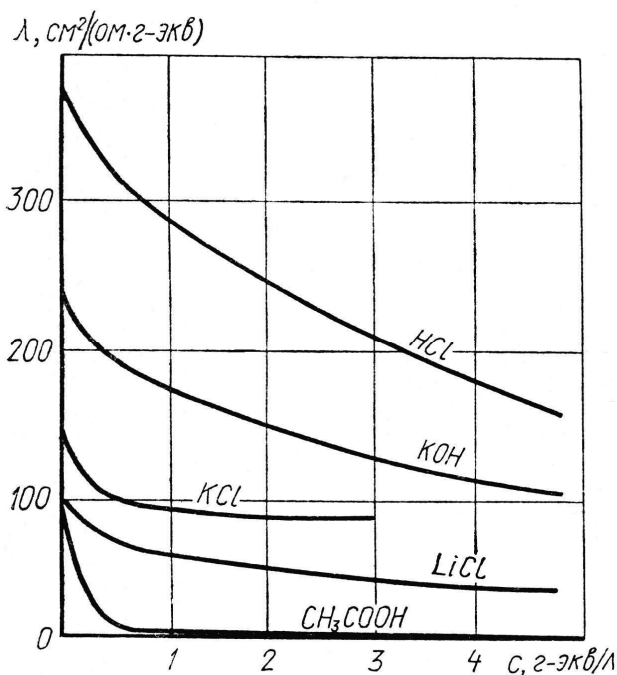


Рис. 1.2. Зависимости эквивалентной электропроводности от концентрации водных растворов некоторых электролитов

При $c \rightarrow 0$ величина λ стремится к своему предельному значению λ^0 , отвечающему отсутствию ион-ионных взаимодействий. Для

иллюстрации этого часто используют графическое представление в координатах $\lambda = f(1/c)$ (рис. 1.3). В растворах слабых электролитов, где ион-ионные взаимодействия приводят к образованию нейтральных молекул уже при очень низких концентрациях ионов, выход λ на предел экспериментально наблюдать не удастся.

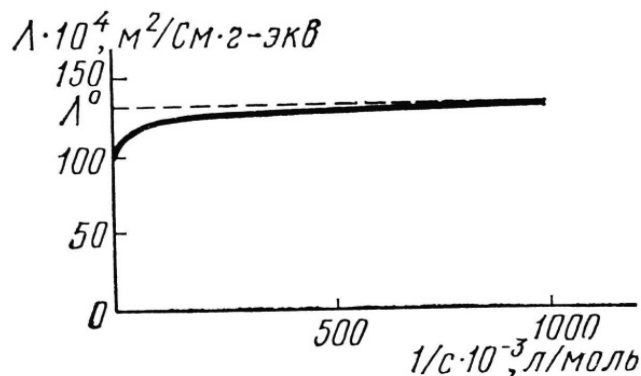


Рис. 1.3. Зависимость эквивалентной электропроводности раствора KCl от разбавления

Связь электропроводности при конечной концентрации и бесконечно разбавленного раствора можно представить в виде

$$\lambda = \alpha f_{\lambda} \lambda^o, \quad (1.6)$$

где $f_{\lambda} = \frac{u_+ + u_-}{u_+^o + u_-^o}$ – коэффициент электропроводности.

Из теории Аррениуса следует, что подвижности (u) ионов не зависят от концентрации (т.е. $\lambda_i = \lambda_i^o$ или $u_i = u_i^o$), а отличие λ от λ^o обусловлено только частичной диссоциацией электролита. Такое приближение приемлемо для слабых электролитов, для которых можно пренебречь ион-ионным взаимодействием, т.е. $f_{\lambda} \approx 1$. При этом допущении уравнение (1.6) упрощается:

$$\lambda = \alpha \lambda^o. \quad (1.7)$$

Для слабого 1-1 зарядного электролита константа диссоциации может быть представлена как

$$K_a = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}, \quad (1.8)$$

а при условии $\alpha \ll 1$ это соотношение можно упростить:

$$K_a = \alpha^2 c. \quad (1.9)$$

Выразив из уравнения (1.9) α , подставим ее в (1.7) и прологарифмируем:

$$\log \lambda = \text{const} - \frac{1}{2} \log c. \quad (1.10)$$

Такая зависимость эквивалентной электропроводности для слабых электролитов подтверждается экспериментально.

Для разбавленных растворов сильных 1-1 зарядных электролитов Кольраушем было получено эмпирическое соотношение:

$$\lambda = \lambda^0 - \text{const} \sqrt{c}, \quad (1.11)$$

находящееся в противоречии с выводами, получаемыми из теории Аррениуса.

Поскольку в растворах электролитов существует как минимум два типа носителей заряда (катионы и анионы) и априори их подвижности (скорости движения) неодинаковы, то очевидно, что количество электричества, переносимое ионами каждого сорта, не одинаково. Количественной оценкой этого факта является величина, которая называется *числом переноса* данного сорта ионов, представляющая собой *долю электричества, переносимую данным сортом ионов*:

$$t_+ = \frac{Q_+}{Q_+ + Q_-} = \frac{I_+}{I_+ + I_-}; \quad t_- = \frac{Q_-}{Q_+ + Q_-} = \frac{I_-}{I_+ + I_-}. \quad (1.12)$$

Из уравнений (1.12) очевидно, что сумма чисел переноса всегда равна единице:

$$t_+ + t_- = 1. \quad (1.13)$$

Для растворов сильных электролитов, учитывая условие электро-нейтральности $z_+ c_+ = |z_-| c_-$ и уравнения (1.1)–(1.3), несложно получить:

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-}; \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}. \quad (1.14)$$

Из уравнений (1.14) видно, что числа переноса определяются относительными подвижностями ионов: чем больше подвижность данного сорта ионов, тем большую долю электричества он переносит.

Оборудование. Определение электропроводности растворов электролитов на практике сводится к измерению их сопротивления и последующему расчету проводимости. Принципиально сопротивление растворов электролитов можно измерять при помощи как постоянного, так и переменного тока. В обоих случаях необходимо принимать меры

для предотвращения протекания реакций на электродах. Простейшей мерой является частое изменение направления тока, поэтому на практике чаще всего используют метод, основанный на применении переменного тока. Чем выше частота тока, тем меньше вероятность протекания химической реакции. Обычно электропроводность раствора определяют при помощи моста переменного тока или приборов (кондуктометры), построенных на его основе. Ячейка для измерения представляет собой сосуд с впаянными в него платиновыми электродами (рис. 1.4).

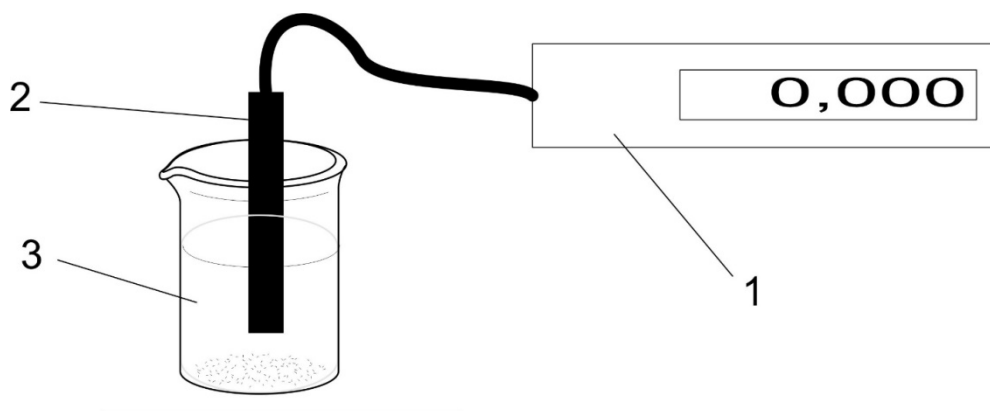


Рис. 1.4. Схема установки для измерения электропроводности водных растворов электролитов:
1 – кондуктометр; 2 – погружная измерительная ячейка;
3 – исследуемый раствор

Реагенты: растворы хлорида натрия с концентрацией 0,1; 0,05; 0,01; 0,005; 0,001; 0,0005 моль/л. Растворы готовят путем последовательного разбавления 0,1 моль/л раствора хлорида натрия с помощью пипетки на 25 мл и мерной колбы на 50 мл, т.е. берут пипеткой 25 мл 0,1 моль/л раствора, вносят его в мерную колбу на 50 мл и разбавляют дистиллированной водой до метки. Полученный раствор тщательно перемешивают. Аналогичным образом готовят и все последующие растворы.

Ход работы

Измерение электропроводности растворов NaCl различной концентрации. Полученный раствор (см. раздел Реагенты) тщательно перемешивают, 25 мл этого раствора заполняют ячейку и измеряют электропроводность. Оставшиеся 25 мл снова разбавляют для получения менее концентрированного раствора. Стакан и ячейку после измерения ополаскивают дистиллированной водой. Результаты измерений и расчетов заносят в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Результаты измерения электропроводности растворов NaCl

C , моль/л	0,1	0,05	0,01	0,005	0,001	0,0005
$\sqrt{c}$						
κ , Ом ⁻¹ см ⁻¹						
λ , Ом ⁻¹ см ² /моль						

Полученные результаты представляют графически в следующих координатах: $\kappa - f(c)$, $\lambda - f(c)$ и $\lambda - f(\sqrt{c})$. Определяется λ_{∞} для NaCl экстраполяцией графика $\lambda - f(\sqrt{c})$. Сравнивается полученная величина с табличной λ_{∞} .

Контрольные вопросы

1. Чем обусловлена электропроводность некоторых водных растворов?
2. Как изменяется удельная электропроводность растворов в зависимости от концентрации растворенного вещества, каковы причины этого?
3. Что такое молярная электропроводность при бесконечном разбавлении?
4. Сформулируйте закон Кольрауша.
5. Что характеризуют числа переноса?
6. Почему электропроводность измеряют с использованием переменного тока?

Лабораторная работа № 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛОВ ОТДЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ И ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА РЕДОКС-СИСТЕМЫ (OX|RED)

Цель работы: экспериментально определить и сравнить потенциалы медного электрода, погруженного в растворы солей CuSO_4 и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, и окислительно-восстановительный потенциал редокс-системы $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$.

Общие сведения

Если пластину металла поместить в раствор, содержащий его ионы, то металл может раствориться, образуя при этом положительные ионы и оставляя электроны на пластине:



т.е. она будет заряжаться отрицательно.

С другой стороны, ионы металла могут адсорбироваться на поверхности пластины, что приводит к положительному заряду пластинки.

Разность потенциала между пластиной металла и раствором зависит от природы металла и концентрации ионов, участвующих в равновесии.

В реакции между CuSO_4 и NH_4OH устанавливается следующее равновесие:



Таким образом, происходит связывание ионов меди в прочный комплексный ион, следовательно, концентрация ионов меди в растворе уменьшается, что вызывает изменение потенциала данного электрода.

Природа металла также оказывает воздействие на величину электродного потенциала. Цинк приобретает более отрицательный потенциал, чем медь, так как более склонен к растворению и переходу в ионное состояние, чем к осаждению в виде металла.

Все электроды делятся на три типа: электроды первого рода, обратимые по отношению к катиону; электроды второго рода, обратимые по отношению к аниону; окислительно-восстановительные электроды.

Примером электрода первого рода может служить любая металлическая пластинка, погруженная в раствор, содержащий катионы, одноименные с материалом электрода. К электродам второго рода относятся металлические электроды, покрытые трудно растворимой солью этого металла и опущенные в насыщенный раствор этой же соли с добавкой другой хорошо растворимой соли, имеющей общий анион с анионом трудно растворимой соли. Примером такого электрода могут служить хлорсеребряный и каломельный электроды. Потенциал электродов, обратимых по отношению к катиону, рассчитывается по уравнению:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a, \text{ или } E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg a,$$

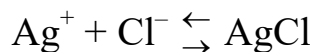
где E^0 – стандартный электродный потенциал (В); R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль); T – абсолютная температура; n – количество электронов, принимающих участие в электрохимической реакции; F – постоянная Фарадея (96 500 Кулон); a – активность потенциалопределяющих ионов в растворе электролита (моль/л).

Если потенциал электрода определяется активностью анионов (например, хлор-ионами), то уравнение электродного потенциала примет вид

$$E = E^0 - \frac{2,3RT}{nF} \lg a,$$

т.е. с ростом активности потенциалопределяющих ионов (анионов) потенциал электрода сдвигается в отрицательную сторону.

В данной работе в качестве электрода сравнения используется хлорсеребряный электрод. Он представляет собой серебряную проволоку, покрытую слоем трудно растворимой соли AgCl и опущенную в насыщенный раствор KCl . Согласно реакции, протекающей на хлорсеребряном электроде,



Потенциал его рассчитывается по уравнению:

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg a.$$

Для трудно растворимой соли AgCl активность ионов серебра равна активности ионов хлора ($\sqrt{\text{ПР}}$), а тогда

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{\text{ПР}}{a},$$

или

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \Pi P - \frac{2,3RT}{nF} \lg a.$$

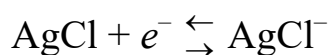
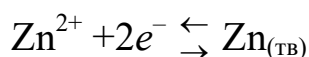
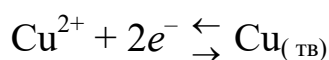
Обозначая $E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \Pi P = E'$, получим

$$E = E' - \frac{2,3RT}{nF} \lg a,$$

т.е. потенциал хлорсеребряного электрода определяется активной концентрацией ионов хлора.

Если ячейка составлена из стандартного электрода с известным потенциалом (в нашем случае потенциал хлорсеребряного электрода (ХСЭС) равен +0,222 В) и электрода, потенциал которого неизвестен (Cu или Zn электроды), то по изменению значения ЭДС ячейки можно найти значение неизвестного электродного потенциала.

Пример. Учитывая, что Zn^{2+} , Zn, а также Cu^{2+} и Cu являются электродами относительно катиона, а Ag, AgCl, Cl^- – относительно аниона, можем легко рассчитать значения потенциалов отдельных электродов. При этом происходят следующие окислительно-восстановительные реакции:



Поскольку в комплексной соли $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ медь оказывается в связанной форме, величина стандартного потенциала изменяется, так как изменяется концентрация ионов меди в растворе.

В нестандартных условиях электродный потенциал не равен стандартному электродному потенциалу, и в этом случае значение первого описывается уравнением Нернста, которое соотносит значения электродных потенциалов со значениями стандартных электродных потенциалов:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a, \text{ или } E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg a.$$

На медной пластине, погруженной в раствор ионов меди, возникает потенциал, равный

$$E = 0,337 + \frac{8,314 \cdot T}{2 \cdot 96\,500} \ln a_{Cu^{2+}}.$$

Для разбавленных растворов активности в уравнениях могут быть заменены концентрациями, так как коэффициент активности в разбавленных растворах стремится к единице:

$$E = 0,337 + \frac{2,3 \cdot 8,314 \cdot T}{2 \cdot 96\,500} \lg [\text{Cu}^{2+}].$$

Зная концентрацию $[\text{Cu}^{2+}]$ в растворе и потенциал электрода сравнения (хлорсеребряного электрода (+222 мВ)), можно легко найти потенциал отдельного электрода.

Окислительно-восстановительные системы состояются из различных окислительно-восстановительных полуэлементов или электродов. Каждый окислительно-восстановительный электрод или полуэлемент состоит из инертного электрода (платина, уголь), опущенного в раствор окислительно-восстановительной системы. Окислительно-восстановительный потенциал при этом равен

$$E = E_o + RT / nF \ln \{ [\text{Me}^{+x}] / [\text{Me}^{+y}] \},$$

и если потенциал зависит от концентрации ионов водорода, то

$$E = E_o + RT / nF \ln \{ [\text{Me}^{+x}][\text{H}^+]^n / [\text{Me}^{+y}] \}.$$

В данной работе используется следующий окислительно-восстановительный электрод: $\text{Pt}|\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ – окислительно-восстановительный электрод. Этот электрод состоит из инертного электрода, опущенного в окислительно-восстановительную систему, состоящую из смеси ионов одного и того же металла в двух степенях окисления. С этой целью используют растворы солей железо-аммиачных квасцов $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$ 0,001 М и соли Мора $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,1 М.

Может быть использован и раствор, содержащий дихромат и хромат (III) ионы. Этот электрод состоит из инертного электрода, опущенного в смесь растворов солей хромовокислого калия K_2CrO_4 0,1 М и хромовых квасцов 0,001 М.

Оборудование: милливольтметр (рН-метр), медные пластинки, химические стаканы, хлорсеребряный электрод сравнения.

Реагенты: растворы сульфата меди с концентрациями 0,05; 0,1; 0,25 и 0,5 моль/л, растворы солей железо-аммиачных квасцов $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$ 0,001 М и соли Мора $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,1 М, или растворы солей хромовокислого калия K_2CrO_4 0,1 М и хромовых квасцов 0,001 М.

Ход работы

Опыт 1. Определение потенциала отдельного электрода. Перед началом работы милливольтметр включается и прогревается.

Приготовить по 100 мл растворов сульфата меди концентрациями 0,05; 0,1; 0,25 моль/л и 200 мл раствора с концентрацией 0,5 моль/л.

К 100 мл 0,5 М раствора сульфата меди добавить 10 мл 25 % раствора NH_4OH .

По значениям константы нестойкости комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ рассчитать концентрацию ионов меди в растворе комплексной соли.

Погрузить в стаканчик с раствором сульфата меди концентрацией 0,05 моль/л хлорсеребряный и медный электроды.

После установления показаний (через 2–3 мин) снять показания прибора.

Аналогичные измерения провести с остальными растворами.

К полученным экспериментальным данным прибавить потенциал электрода сравнения (+222 мВ) и занести результаты в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Концентрация CuSO_4 , моль/л	$E_{\text{эксп}}$, В	$E_{\text{теор}}$, В	Относительная погрешность, %
0,05			
0,1			
0,25			
0,5			
Раствор комплексной соли ($[\text{Cu}^{2+}] =$)			

Построить график зависимости потенциала медного электрода от концентрации ионов меди в растворе. Решить контрольные задания.

Опыт 2. Определение окислительно-восстановительного потенциала редокс-системы (Ox|Red). Для приготовления электролита в стеклянный стаканчик наливают смесь, состоящую из равных объемов растворов соли Мора и железо-аммиачных квасцов. В полученную смесь погружают инертный электрод.

Может быть использован и раствор, содержащий дихромат и хромат (III) ионы. Этот электрод состоит из инертного электрода, опущенного в смесь растворов солей хромовокислого калия K_2CrO_4 0,1 М и хромовых квасцов 0,001 М. При составлении полуэлемента смешивают 25 мл 0,1 М раствора хромовокислого калия с 5 мл 0,001 М раствора

хромовых квасцов. Полученный раствор тщательно перемешивают и в случае помутнения (выпадение основных солей хрома) подкисляют 1–2 каплями серной кислоты. В полученную окислительно-восстановительную систему погружают инертный электрод.

Определение потенциалов отдельных электродов. Для выяснения скачка потенциала в каждом отдельном окислительно-восстановительном полуэлементе необходимо составить гальваническую цепь, состоящую из исследуемого электрода и стандартного электрода сравнения – хлорсеребряного электрода сравнения:



Измеряют ЭДС (ΔE) такого элемента на высокоомном милливольтметре (рН-метре). Измерив суммарное значение ЭДС такой цепи, вычисляют искомую величину электродного потенциала:

$$E_{\text{Me}^{x+}/\text{Me}^{y+}} = \Delta E + E_{\text{хсэс}}.$$

Для выяснения влияния добавок на величину окислительно-восстановительного потенциала добавки следует делать небольшими порциями: жидкие добавки – из капельницы по каплям, твердые – по 0,1–0,2 г. Каждая последующая порция добавки производится только после того, как убеждаются в постоянстве значения потенциала электрода. Добавки вводятся при непрерывном и тщательном размешивании. В качестве добавок к системе $\text{Pt}|\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ используют концентрированную серную кислоту и твердый уксуснокислый натрий (лиганд – добавку производят до окрашивания раствора в красный цвет – уксусное железо). После введения каждой порции добавки измеряют ЭДС системы.

Добавкой к $\text{Pt}|\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ электродам служит концентрированная серная кислота, которая добавляется по каплям. После каждой капли кислоты измеряют ЭДС системы. Добавку делают до тех пор, пока от внесенной добавки кислоты потенциал электрода не будет постоянным. Затем вычерчивается кривая зависимости потенциала электрода от количества прибавленных капель кислоты.

Полученные результаты вносят в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Электродная система	Потенциал электрода, мВ	
	Измеренный	Рассчитанный
$\text{Pt} \text{Me}^{x+} \text{Me}^{y+} $		
Добавка		

Объясните полученные результаты. Сделайте вывод.

Контрольные вопросы

1. Объясните возникновение скачка потенциалов на границе металл – раствор его соли. От каких параметров зависит численное значение электродного потенциала?
2. Как определяется численное значение электродного потенциала? Что такое электрод сравнения?
3. Цинковый электрод погружен в 0,1 М раствор ZnSO_4 . Вычислите, как изменится потенциал цинка, если раствор ZnSO_4 разбавить в 10 и в 100 раз.
4. Что такое ряд напряжений металлов?
5. Какая разница между концентрацией раствора и активностью? Когда эти понятия тождественны?
6. Какую роль выполняют стандартные электроды сравнения? Назовите типы электродов.
7. Можно ли ЭДС гальванического элемента измерять при помощи вольтметра? Если нет, то почему?
8. Какие элементы называются окислительно-восстановительными?
9. Что называют стандартным окислительно-восстановительным потенциалом?
10. Объясните влияние добавок на окислительно-восстановительный потенциал. В каких случаях потенциал электрода зависит от pH среды? Как влияют комплексообразователи на электродный потенциал окислительно-восстановительных систем?

Лабораторная работа № 3

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩЕЙ СИЛЫ ЭЛЕМЕНТА ДАНИЭЛЯ – ЯКОБИ

Цель работы: экспериментально определить и сравнить с расчетным значением ЭДС элемента Даниэля – Якоби.

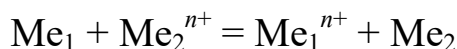
Общие сведения

Химический источник тока (гальванический элемент) – это прибор, предназначенный для превращения энергии химической реакции в электрическую энергию и состоящий из ионных и электронных проводников, на границе соприкосновения которых возникает разность электрических потенциалов, или электродвижущая сила (ЭДС). ЭДС (ΔE) определяется как разность между потенциалом анода и катода или разность между большим и меньшим значением электродных потенциалов (E). ЭДС – всегда величина положительная. Превращение энергии химической реакции в электрическую возможно только в том случае, если энергия Гиббса данной реакции меньше нуля, т.е. реакция идет с выделением энергии (самопроизвольно). При этом зависимость между ЭДС и энергией Гиббса имеет следующий вид:

$$\Delta E \cdot n \cdot F = -\Delta G.$$

Химические источники тока подразделяются на гальванические батарейки, аккумуляторы и топливные элементы.

Для реакции



с учетом, что концентрации (активности) металлов постоянны, Нернстом получено уравнение для расчета ЭДС химического источника тока:

$$\Delta E = E_{\text{Me}_2^{n+}/\text{Me}_2}^0 - E_{\text{Me}_1^{n+}/\text{Me}_1}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Me}_2^{n+}]}{[\text{Me}_1^{n+}]}$$

Из данного уравнения видно, что ЭДС гальванического элемента состоит из алгебраической суммы двух потенциалов, образующихся на границе раздела двух фаз металл – раствор его соли. Электрод, на котором происходит реакция окисления и при этом образуются электроны,

называется анодом (–). Электрод, на котором происходит реакция восстановления, называется катодом (+).

Оборудование: милливольтметр (рН-метр), медные и цинковые пластинки, химические стаканы, хлорсеребряный электрод сравнения.

Реагенты: растворы сульфата меди и цинка с концентрациями 0,05; 0,1; 0,25 и 0,5 моль/л.

Ход работы

Опыт 1. Гальванический элемент. Медную и цинковую пластинки опустите в стаканчики с раствором сульфата меди и цинка соответственно. Соедините оба стаканчика изогнутой трубкой, заполненной раствором хлорида калия с примесью клея.

Подсоедините медную и цинковую пластинки с помощью проводов с вольтметром. Измерьте ЭДС гальванического элемента.

Задание 1. Напишите уравнения реакций, протекающих на катоде, аноде, и суммарную реакцию данного гальванического элемента.

Задание 2. Произведите расчет электродных потенциалов Cu и Zn электродов, опущенных в растворы их солей при температуре 25 °С и концентрации солей, равной 0,01, 0,05, 0,1, 0,5 и 1,0 моль/л. Определите ЭДС данного гальванического элемента и сравните с измеренным значением.

Контрольные вопросы

1. Опишите принцип работы гальванического элемента.
2. Вычислите ЭДС цепи $\text{Ag}|\text{AgNO}_3(0,1\text{M})||\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(0,5\text{M})|\text{Cd}$ при 25 °С.

Лабораторная работа № 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАТОДНОГО ВЫХОДА ПО ТОКУ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Цель работы: ознакомление с методом определения катодного выхода по току при электрохимическом осаждении никеля и его зависимости от плотности тока.

Общие сведения

I. Понятие электролиза

Электролизом называются процессы окисления и восстановления веществ, происходящие на поверхности электродов под действием электрического тока, подаваемого от внешнего источника тока. При электролизе происходит превращение электрической энергии в химическую, т.е. под действием электрического тока происходит превращение одних веществ в другие.

Пример 1. Рассмотрим электролиз раствора сульфата меди с растворимым медным анодом. В водном растворе CuSO_4 подвергается диссоциации:

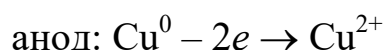
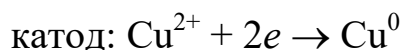


Под действием электрического тока катионы меди и H^+ движутся к отрицательному, а анионы SO_4^{2-} и OH^- – к положительному электроду.

Электрод, на котором идет процесс присоединения электронов ионами (процесс восстановления), называется катодом, и он имеет заряд (–). Электрод, на котором идет процесс отдачи электронов веществом (процесс окисления), называется анодом, и он имеет заряд (+).

При электролизе катод заряжен отрицательно, а анод – положительно, т.е. распределение знаков заряда электродов противоположно тому, которое имеется при работе гальванического элемента. Причина этого в том, что процессы, протекающие при электролизе, обратные процессам, идущим при работе гальванического элемента.

На электродах протекают следующие реакции:

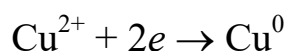


т.е. при электролизе на катоде будет выделяться медь, а на аноде будет происходить растворение меди.

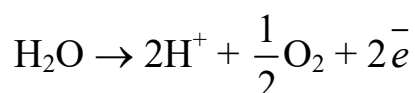
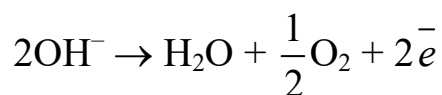
Рассмотрим процесс электролиза сульфата меди с применением нерастворимого (графитового) анода.



Катодный процесс не зависит от анодного, поэтому на катоде будет идти процесс восстановления меди:



На аноде протекают реакции окисления, т.е. отдача электронов восстановителем аноду. В нашем случае на аноде может протекать несколько процессов. В случае применения нерастворимых анодов (графитовых, платиновых и др.) на аноде могут протекать реакции окисления различных веществ, в частности гидроксид-ионов:



Находящийся в электролите ион SO_4^{2-} на аноде не окисляется. Если в растворе находятся галогидные ионы (Cl^- , Br^- , I^-), то они будут окисляться совместно с кислородом.

В случае применения растворимых анодов уменьшение концентрации катионов металла при их восстановлении на катоде восполняется за счет растворения анодов. Это очень важно в производственных условиях – состав электролита автоматически поддерживается в заданных технологических режимах.

Пример 2. При прохождении тока через раствор CuCl_2 катионы меди под действием электрического поля движутся к отрицательному электроду, а анионы Cl^- – к положительному.

Мы видим, что, как и в случае работы гальванического элемента, электрод, на котором происходит восстановление, называется катодом, а электрод, на котором происходит окисление, называется анодом.

При электролизе катод заряжен отрицательно, а анод – положительно, т.е. распределение знаков заряда электродов противоположно тому, которое имеется в работе гальванического элемента. Причина этого в том, что процессы, протекающие при электролизе, обратны процессам, идущим при работе гальванического элемента.

II. Законы электролиза

Таким образом, прохождение постоянного электрического тока в электролитах всегда сопровождается выделением на электродах химических составных частей электролита (продуктов электролиза). Выше мы рассмотрели процесс электролиза с качественной стороны, т.е. обсудили вопрос о том, какие вещества могут выделяться на электродах при различных условиях.

С количественной стороны процесс электролиза был впервые изучен в 30-х гг. XIX в. Фарадеем, который установил на опыте два основных закона электролиза.

Первый закон Фарадея. Количество вещества, восстановленного на катоде или окисленного на аноде, прямо пропорционально количеству пропущенного электричества:

$$m = KQ = KIt, \quad (4.1)$$

где m – масса вещества; Q – количество пропущенного электричества; I – сила тока; t – время электролиза; K – электрохимический эквивалент, различный для разных веществ. Он равен массе данного вещества, выделяемой при электролизе зарядом $q = 1$ Кулон. Обычно K выражается в граммах (килограммах) на кулон.

Значения электрохимических эквивалентов для некоторых веществ приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Значения электрохимических эквивалентов

Вещество	Молярная масса M , г/моль	Валентность Z	Электрохимический эквивалент K , $\cdot 10^{10}$ г/Кл
Серебро	107,9	1	11,18
Медь	63,57	2	3,294
Водород	1,008	1	0,1045
Кислород	16,000	2	0,8293
Хлор	35,46	1	3,674

Второй закон Фарадея касается величины электрохимического эквивалента. Фарадей обратил внимание на то, что электрохимические эквиваленты различных веществ всегда пропорциональны молярной массе вещества M и обратно пропорциональны валентности вещества Z . Отношение M/Z называется эквивалентной массой.

Второй закон Фарадея: электрохимический эквивалент прямо пропорционален химическому эквиваленту ($\mathcal{E}$) данного вещества:

$$k = \frac{cM}{Z} = c\mathcal{E}. \quad (4.2)$$

В этой формуле коэффициент пропорциональности C имеет одно и то же значение для всех веществ. Обозначим $1 / C = F$, тогда

$$k = \frac{\mathcal{E}}{F}. \quad (4.3)$$

Величина F получила название постоянной Фарадея. Опыт показывает, что

$$F = 96,4845 \cdot 10^3 \text{ Кл/моль} \approx 96\,500 \text{ Кл/моль}.$$

Второй закон Фарадея чаще формулируют по-другому (справочник по физике Яворского): электрохимические эквиваленты различных веществ относятся как их химические эквиваленты (т.е. $m_{\mathcal{E}}$). Действительно, из уравнения (4.3) следует, что

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\mathcal{E}_1}{F} : \frac{\mathcal{E}_2}{F} = \frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2}. \quad (4.4)$$

Однако трудность в том, что из этой формулировки закон Фарадея не вывести.

Объединенный закон Фарадея. Оба закона Фарадея можно выразить одной формулой. Подставляя выражение (4.3) в выражение (4.1), находим:

$$m = \frac{\mathcal{E} \cdot Q}{F} = \frac{\mathcal{E} \cdot I \cdot t}{96\,500}. \quad (4.5)$$

Следствие 1. Следовательно, если через любой электролит проходит заряд, равный постоянной Фарадея, то масса вещества, выделившегося на каждом из электродов, численно равна его эквивалентной массе.

Если в результате электролиза образуются газы, закон Фарадея имеет вид

$$V = \frac{V_{\mathcal{E}} \cdot I \cdot t}{96\,500}, \quad (4.6)$$

где $V_{\mathcal{E}}$ – эквивалентный объем выделившегося газа.

Пример. Сколько выделится меди и водорода при электролизе сульфата меди, если сила тока 2 А, а время электролиза 2 ч?

$$1. \quad m(\text{Cu}) = \frac{m_{\mathcal{E}}(\text{Cu})It}{96\,500}; \quad m_{\mathcal{E}} = \frac{M(\text{Cu})}{B(\text{Cu})} = 64 / 2 = 32 \text{ г/моль};$$

$$t = 2 \cdot 60 \cdot 60 = 7200 \text{ с};$$

$$m(\text{Cu}) = \frac{32 \cdot 2 \cdot 7200}{96\,500} = 4,8 \text{ г}.$$

2. При выделении газа обычно определяют его объем:

$$V(\text{H}_2) = \frac{V_{\text{Э}}(\text{H}_2)It}{96\,500} = \frac{5600 \cdot 2 \cdot 7200}{96\,500} = 836 \text{ мл};$$

$$V_{\text{Э}}(\text{H}_2) = 5,6 \text{ л} = 5600 \text{ мл}.$$

Следствие 2. Из объединенного закона Фарадея следует, что равные количества электричества выделяют при электролизе эквивалентные (т.е. одинаковое число их эквивалентов) количества различных веществ:

$$\frac{m_1}{\text{Э}_1} = \frac{m_2}{\text{Э}_2}. \quad (4.7)$$

Но отношение $m / \text{Э}$ представляет собой число эквивалентов вещества, следовательно, $n_1 = n_2$. Выражение (4.7) иногда записывают и по-другому:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\text{Э}_1}{\text{Э}_2}. \quad (4.8)$$

Соотношение (4.7) и (4.8) также иногда рассматривается в качестве математического выражения второго закона Фарадея.

Пример. Какой объем кислорода выделится на аноде при электролизе раствора сульфата натрия, если на катоде выделилось 44,8 мл водорода?

Соотношение (4.7) для газов имеет вид

$$\frac{V(\text{H}_2)}{V_{\text{Э}}(\text{H}_2)} = \frac{V(\text{O}_2)}{V_{\text{Э}}(\text{O}_2)};$$

$$V_{\text{Э}}(\text{H}_2) = 11,2 \text{ л/моль},$$

$$V_{\text{Э}}(\text{O}_2) = 5,6 \text{ л/моль}.$$

Обозначив $V_{\text{Э}}$ за x , имеем

$$x = \frac{44,8 \cdot 5,6}{11,2} = 22,4 \text{ л}.$$

Объединение законов Фарадея с точки зрения представлений об ионной проводимости электролитов. Представление об ионной проводимости электролитов позволяет не только качественно понять явление электролиза, но и объяснить законы Фарадея. Действительно, пусть число ионов, выделившихся на каком-либо электроде в процессе электролиза, равно ν , а заряд каждого из ионов есть q_1 . Тогда полный

заряд Q , прошедший через электролит, есть $Q = q_1 \cdot \nu$. Если масса одного иона равна m_1 , то масса, выделившаяся на электроде, есть $m = m_1 \cdot \nu$. Исключая из этих уравнений ν , находим

$$m = \frac{m_1}{q_1} Q, \quad (4.9)$$

т.е. первый закон Фарадея.

Из (4.9) следует, что электрохимический эквивалент $K = m_1 / q_1$ или (если умножить числитель и знаменатель на число частиц в 1 моле вещества, т.е. на постоянную Авогадро $N_A = 6,024 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹) $K = M / q_1 N$. С другой стороны, согласно объединенному закону Фарадея $K = M / (ZF)$. Сравнивая оба выражения для K , получаем

$$q_1 = \frac{ZF}{N}. \quad (4.10)$$

Следовательно, заряд электрохимического иона в растворе пропорционален валентности Z вещества, т.е. ионы двухвалентных веществ имеют вдвое больший заряд, нежели одновалентные ионы; ионы трехвалентных веществ – втрое больший и т.д.

Полученный результат показывает, что заряды ионов кратны между собой. Наименьший заряд (e) имеют ионы одновалентных веществ, заряд двухвалентного иона равен $2e$, Z -валентных – равен Ze , но дробные части e не наблюдаются. Отсюда Гельмгольц и Стоней, независимо друг от друга, в 1881 г. впервые сделали заключение, что электрохимические заряды имеют атомарную природу, т.е. разделены на определенные атомарные количества. Значение элементарного заряда получается из (4.10) при $Z = 1$:

$$e = \frac{F}{N} = \frac{96\,500}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Кл.}$$

Это значение прекрасно согласуется со значением заряда электрона, полученным позднее другими методами.

III. Последовательность электродных процессов

На процесс электролиза и характер конечных продуктов большое влияние оказывают различные факторы. Электролиз зависит:

- 1) от природы растворителя;
- 2) материала электродов;
- 3) плотности тока на электродах и др.

При рассмотрении электролиза водных растворов нельзя упускать из виду, что кроме ионов электролита во всяком водном растворе

имеются еще ионы, которые являются продуктами диссоциации воды: OH^- и H^+ . В электрическом поле ионы водорода перемещаются к катоду, а ионы OH^- – к аноду. Таким образом, у катода могут разряжаться как катионы электролита, так и катионы водорода. Аналогично, у анода может происходить разряд как анионов электролита, так и гидроксид-ионов. Кроме того, молекулы воды также могут подвергаться электрохимическому окислению или восстановлению.

На катоде протекает реакция восстановления. Чем больше восстановительная способность катиона, тем больше его электродный потенциал. Поэтому на катоде в первую очередь протекает реакция восстановления ионов, которые имеют наибольшую величину стандартного электродного потенциала.

Для катодного восстановления при электролизе водного раствора электролита все металлы можно разделить на три группы:

1 группа. Катионы металлов, имеющих больший стандартный электродный потенциал, чем у водорода. Эти ионы металлов находятся в ряду напряжений правее водорода. На катоде указанные ионы разряжаются в первую очередь и разряд ионов H^+ не проходит.

2 группа. Ионы металлов, потенциал которых отрицательнее потенциала водорода. Эти ионы металлов находятся в ряду напряжений между водородом и марганцем включительно. Стандартный потенциал иона H^+ больше стандартных потенциалов указанных ионов, и из водных растворов ионы водорода должны были бы восстанавливаться в первую очередь. Однако вследствие незначительной концентрации ионов водорода в воде потенциал выделения водорода становится более электроотрицательным, чем у марганца, цинка, железа и последующих металлов. Поэтому на катоде одновременно восстанавливаются и катион металла, и водород.

3 группа. Ионы металлов, потенциал которых существенно более отрицателен, чем потенциал водородного электрода. К ним относятся металлы, стоящие в ряду напряжений левее марганца. В водных растворах разряд этих ионов на катоде не происходит, так как на катоде восстанавливаются ионы водорода.

Металлы этой группы могут быть получены лишь электролизом их расплавленных солей, в которых ионы водорода отсутствуют.

Вследствие очень малой концентрации H^+ ($[\text{H}^+] = 10^{-7}$) процесс восстановления водорода происходит в основном за счет недиссоциированных молекул воды.

Если же водный раствор содержит катионы различных металлов, то при электролизе выделение их на катоде протекает в порядке умень-

шения величины электродного потенциала соответствующего металла. Так, из смеси катионов Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} сначала будут восстанавливаться катионы серебра, затем катионы меди и последними – катионы железа (табл. 4.2).

Таблица 4.2

Последовательность катодных процессов, протекающих при электролизе

Li^+	Na^+	Al^{3+}	Mn^{2+}	Ni^{2+}	H^+	Cu^{2+}	Au^{3+}
-3,04	-2,71	-1,66	-1,18	-0,25	0,00	+0,34	+1,50
$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$			$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Ni}$ $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$ $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$			$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}$	

На аноде протекают процессы окисления. При электролизе веществ используют **инертные (нерастворимые аноды)** из графита, платины, иридия, которые не изменяются в процессе электролиза, и **растворимые аноды** из цинка, никеля, серебра, меди и других металлов, которые растворяются, т.е. окисляются в процессе электролиза легче, чем анионы.

На нерастворимом аноде в процессе электролиза происходит окисление анионов или молекул воды. При этом анионы бескислородных кислот (S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^-) при их достаточной концентрации легко окисляются. Если же раствор содержит анионы кислородных кислот (SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}), а также фторид-ион F^- , то на аноде окисляются не эти ионы, а молекулы воды с выделением кислорода (табл. 4.3).

Таблица 4.3

Последовательность анодных процессов, протекающих при электролизе

Бескислородные анионы				Кислородосодержащие анионы				
Cu^{2-}	I^-	Br^-	Cl^-	H_2O	SO_4^{2-}	NO_3^-	PO_4^{3-}	F^-
0,34	0,536	1,065	1,358	1,229	2,01			2,86
$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\bar{e}$				$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+ + 4\bar{e}$				

В случае растворимого анода число конкурирующих окислительных процессов возрастает до трех (см. табл. 4.3): электрохимическое окисление воды с выделением кислорода, разряд анионы и электрохимическое окисление металла анода (так называемое анодное растворение металла). Из этих возможных процессов будет идти тот, который энергетически наиболее выгоден. Если металл анода расположен в ряду стандартных потенциалов раньше обеих других электрохимических

систем, то будет наблюдаться анодное растворение металла. В противном случае будет идти выделение кислорода или разряд аниона.

Электролиз с растворимым анодом применяется для очистки металлов. Рассмотрим процесс электрохимического рафинирования (очистки) меди, применяемый в промышленности. При рафинировании анодом служит очищаемый металл (черновая медь), катодом – тонкий лист чистой меди. Предположим, черновая медь включает в себя примеси цинка, железа, серебра и золота. На катоде в первую очередь будут окисляться (растворяться) металлы с более электроотрицательным потенциалом: цинк, железо, медь. Металлы с более положительным потенциалом (серебро и золото) будут выпадать из анода в виде шлама.

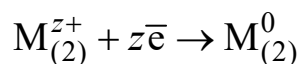
На катоде в первую очередь выделяется медь, имеющая наиболее положительный потенциал. Цинк и железо, стоящие левее меди в ряду напряжений, будут оставаться в растворе.

IV. Совместное протекание реакций на катоде

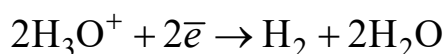
Не всегда весь ток, проходящий через электрод, расходуется на интересующий нас (полезный) процесс выделения металла. Поэтому возникает вопрос о соотношении плотностей тока двух или нескольких параллельных процессов (происходящих одновременно на поверхности катода при некотором заданном потенциале).

Параллельно основному катодному процессу выделения металла могут происходить:

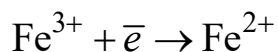
- 1) электрохимическое восстановление другого металла:



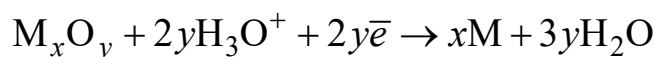
- 2) выделение водорода:



- 3) неполное восстановление металла:



- 4) восстановление поверхностных оксидных пленок:



а также другие процессы. Некоторые из них являются чисто химическими, т.е. происходят без участия электрического тока.

Если вторым процессом является выделение водорода или иной побочный электрохимический процесс, то говорят о величине катодного выхода металла по току (BT_k), имея в виду долю электрического заряда, расходуемого на основной (полезный, целевой) процесс:

$$BT_{\kappa}(\%) = \frac{Q_{\text{осн}}}{\sum Q} \cdot 100 \%. \quad (4.11)$$

Для экспериментального определения катодного выхода по току катод взвешивают до начала и после окончания электролиза, а в процессе электролиза определяют количество прошедшего электричества (с помощью либо электронного интегратора, электрохимического кулонометра, либо амперметра и секундомера). Выход по току равен отношению реального прироста массы электрода Δm к массе осадка, вычисленной по закону Фарадея:

$$BT_{\kappa} = \frac{\Delta m n F}{Q A}. \quad (4.12)$$

Если для каких-то условий электролиза величина BT_{κ} заранее определена, то для вычисления массы осадка или толщины покрытия величину BT_{κ} можно ввести в уравнение закона Фарадея:

$$h = \frac{BT_{\kappa} i A t}{d n F}, \quad (4.13)$$

где h – толщина покрытия, мкм; i – сила тока, А; t – время электролиза, с; d – плотность металла, г/см³.

Оборудование: источник постоянного тока, амперметр, гальваническая ванночка на 0,25–0,5 л, кулонометр и реостат, аналитические весы.

Реагенты: электролит никелирования, катоды из медной фольги, никелевые аноды.

Ход работы

1. Собрать установку согласно схеме (рис. 4.1).
2. Залить раствор электролита в электролитическую ячейку.
3. Взвесить на аналитических весах катод (с точностью до 0,0001 г).
4. Погрузить катод и аноды в электролит.
5. Включить источник тока в сеть.
6. Включить тумблер «сеть» на источнике тока. Установить на источнике тока силу тока, соответствующую плотности тока, равной 1 А/дм². Одновременно с включением тока включить секундомер.
7. Электролиз проводить в течение 20–30 мин.
8. После окончания электроосаждения выключить источник тока и остановить секундомер.

9. Вынуть катод из раствора, промыть дистиллированной водой, промокнуть фильтровальной бумагой и высушить. Взвесить катод на аналитических весах с точностью 0,0001 г.

10. Рассчитать массу осажденного металла.

11. Повторить операции 3–11 для плотностей тока 0,5 и 1,5 А/дм².

12. Произвести расчет катодного ВТ по формулам для каждого опыта:

$$\text{ВТ}_\kappa = \frac{\Delta mnF}{QA} \cdot 100\% \text{ и } \text{ВТ}_\kappa = \frac{\Delta mnF}{I\tau A} \cdot 100\%.$$

13. Сравнить полученные результаты.

14. Внести результаты эксперимента в табл. 4.4.

15. Построить график зависимости катодного выхода по току никеля от катодной плотности тока, объяснить характер полученной зависимости.

16. Выключить все приборы из сети, убрать рабочее место.

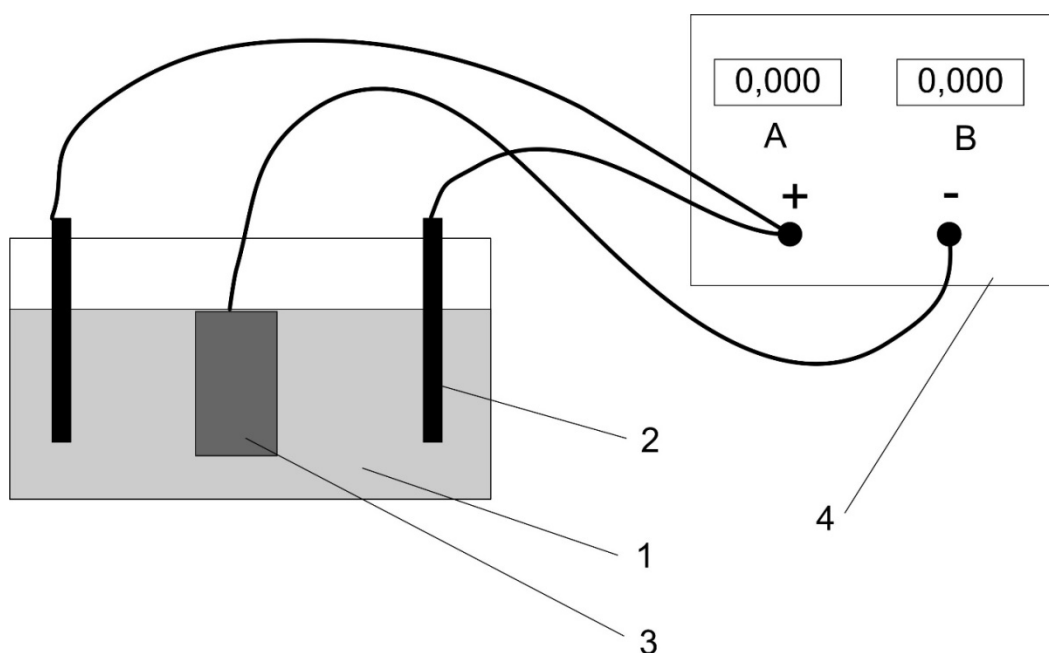


Рис. 4.1. Схема установки для проведения электролиза:

1 – гальваническая ванна с раствором электролита; 2 – анод; 3 – катод;
4 – стабилизированный источник постоянного тока

Таблица 4.4

$i_k, \text{А/дм}^2$	0,5	1,0	1,5
ВТ, %			

Выводы:

Контрольные вопросы

1. Сформулируйте первый и второй законы Фарадея.
2. Каков физический смысл постоянной Фарадея?
3. Какие процессы могут протекать на поверхности катода при электроосаждении металлов из водных растворов их солей?
4. Какой физический смысл имеет величина катодного выхода металла по току?

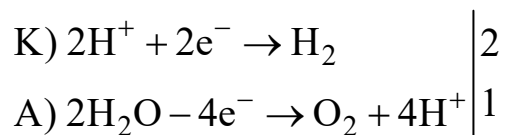
Лабораторная работа № 5 ЭЛЕКТРОЛИЗ С ВЫДЕЛЕНИЕМ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ

Цель работы: приобрести навыки проведения электролиза с выделением газообразных продуктов, установить зависимость объема выделяемого газа от количества пропущенного электричества.

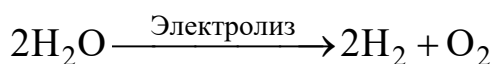
Общие сведения

Электролитическое разложение воды приводит к образованию газообразных продуктов: водорода на катоде и кислорода на аноде. Однако дистиллированная вода имеет низкую электропроводность, что не позволяет проводить процесс с высокой скоростью. Для увеличения электропроводности в воду необходимо добавить индифферентный электролит, наличие которого в растворе не будет влиять на состав продуктов электролиза. В качестве таких электролитов могут выступать серная кислота и щелочи.

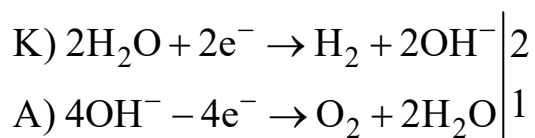
При электролизе водного раствора серной кислоты будут протекать следующие процессы:



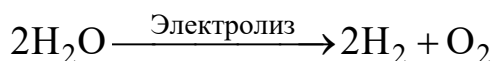
Суммарно процесс выглядит так:



При электролизе водного раствора гидроксида натрия будут протекать следующие процессы:



Суммарно процесс выглядит так:



Из закона Фарадея следует, что объем газов зависит от количества пропущенного электричества:

$$V_{(\text{газа при н.у.})} = \frac{V_M \cdot I \cdot \tau}{n \cdot F},$$

где $V_{(\text{газа при н.у.})}$ – объем газообразного продукта электролиза при н.у., л; V_M – молярный объем газа, моль/л; I – сила тока, А; τ – время электролиза, с; n – число электронов, принимающих участие в электрохимическом акте; F – постоянная Фарадея.

Газообразные продукты химических реакций, как правило, собирают методом вытеснения воды (при условии, что они не растворяются и не реагируют с ней). Для того чтобы пересчитать объем газа, измеренный при условиях опыта к нормальным условиям (V_0 , мл), можно воспользоваться законом объемных соотношений:

$$\frac{(P-h) \cdot V}{T} = \frac{P_0 \cdot V_0}{T_0},$$

где P – атмосферное давление, мм рт.ст.; h – давление паров воды над раствором при температуре эксперимента, мм рт.ст.; V – объем газа, измеренный в условиях эксперимента, мл; T – температура, К; P_0 – давление при н.у., мм рт.ст.; T_0 – температура при н.у., К.

Давление паров воды над раствором рассчитывают из закона Рауля:

$$\frac{h_0 - h}{h_0} = N_i,$$

где h_0 – давление паров воды над чистой водой при температуре эксперимента T , мм рт.ст.; h – давление паров воды над раствором при температуре эксперимента T , мм рт.ст.; N_i – мольная доля растворенного вещества i .

Мольная доля растворенного вещества i рассчитывается по формуле:

$$N_i = \frac{n_i}{n_i + n_{H_2O}},$$

где n_i – количество растворенного вещества, моль; n_{H_2O} – количество растворителя (воды), моль.

Систематические ошибки возникают в основном из-за растворения кислорода и других газов в электролите, прилипания газовых пузырьков к стеклу и нагрева электролита под действием электрического тока.

Часть выделившегося при электролизе атомарного кислорода вступает в реакцию и образует пероксосерную кислоту. Следовательно, количество собираемого в установке газообразного кислорода меньше, чем количество выделившегося при электролизе.

Оборудование: установка для проведения электролиза (рис. 5.1), стабилизированный источник постоянного тока.

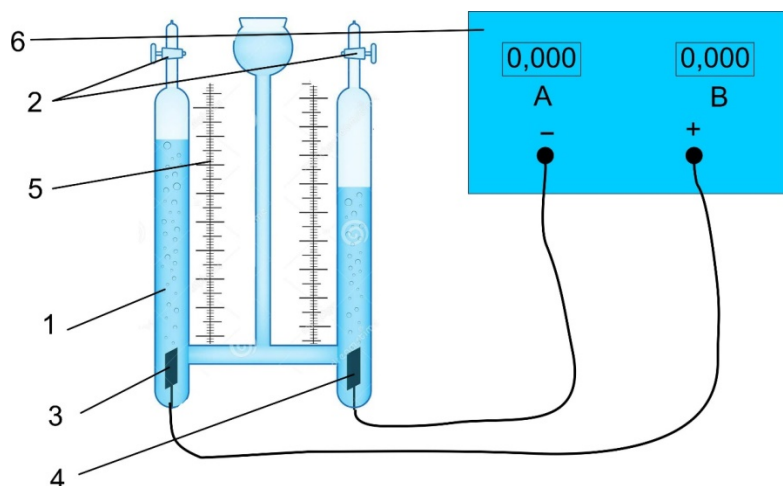


Рис. 5.1. Установка для проведения электролиза с выделением газов:
1 – электролитическая ячейка для сбора газообразных продуктов электролиза;
2 – вентили; 3 – анод; 4 – катод; 5 – шкала для измерения объема
газообразного продукта электролиза; 6 – стабилизированный источник
постоянного тока

Реагенты: 1М раствор серной кислоты.

Ход работы

1. Собрать установку согласно схеме (см. рис. 5.1).
2. Заполнить установку через заливную горловину раствором серной кислоты до вентиля, после чего их закрыть.
3. Произвести электрические подключения.
4. Выставить на источнике тока максимальное значение напряжения (15 В) и значение силы тока 1 А.
5. Произвести насыщение раствора газообразными продуктами процесса. Для этого включить источник тока, наблюдать выделение газов на обоих электродах. Процесс проводить до вытеснения раствора из прикатодной трубки на $\frac{2}{3}$ ее объема.

6. Открывая поочередно вентили, выпустить газообразные продукты из трубок.

7. Установить на источнике тока требуемое значение силы тока, включить источник тока и секундомер. Процесс проводить до вытеснения раствора из прикатодной трубки на $\frac{2}{3}$ ее объема, после чего временно выключить источник тока и секундомер.

8. Через несколько минут после окончания процесса замерить объемы газов, выделившихся на катоде и аноде. Значения занести в лабораторный журнал.

9. Для других значений силы тока повторить пп. 6–8.

10. После проведения эксперимента убрать рабочее место и приступить к обработке экспериментальных данных: заполнить табл. 5.1, рассчитать теоретические объемы водорода и кислорода из закона Фарадея, построить графики зависимости скорости выделения водорода и кислорода от силы тока. Сделать выводы.

Таблица 5.1

Результаты эксперимента

Сила тока, А	T , К	P , мм рт.ст.	τ , с	$V_{(H_2)}$, мл	$V_{0(H_2)}$, мл	$V_{\text{теор}(H_2)}$, мл	$V_{(O_2)}$, мл	$V_{0(O_2)}$, мл	$V_{\text{теор}(O_2)}$, мл	$v_{(H_2)}$, мл/мин	$v_{(O_2)}$, мл/мин
0,5											
1,0											
2,0											
3,0											

Контрольные вопросы

1. Сформулируйте первый и второй законы Фарадея.
2. Сформулируйте законы Рауля.
3. Как связана скорость электрохимического процесса со значением силы тока?

4. Какие побочные процессы могут протекать на поверхности электродов при электролизе раствора серной кислоты и как они могут влиять на результаты эксперимента?

5. Можно ли использовать данную установку для определения количества электричества, пропущенного через раствор? Что такое кулонометр? Какие виды кулонометров вы знаете?

Лабораторная работа № 6

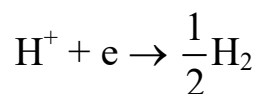
КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Цель работы: закрепление теоретических знаний о процессе коррозии металлов и исследование влияния различных факторов на коррозию.

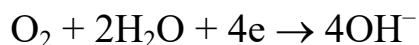
Общие сведения

Коррозией металлических изделий называют самопроизвольное разрушение металлов вследствие химического или электрохимического взаимодействия их с окружающей средой, приводящее к потере функциональных свойств изделия. Процесс коррозии протекает на границе раздела двух фаз и является гетерогенным процессом. Причиной коррозии является термодинамическая неустойчивость металла или сплава в окружающей среде, так как химическая реакция взаимодействия металла с компонентом окружающей среды идет с уменьшением энергии Гиббса ($\Delta G < 0$).

По механизму взаимодействия металла с внешней средой различают химическую (протекает в растворах неэлектролитов и в газах при высокой температуре) и электрохимическую (во влажной атмосфере и в растворах электролитов) коррозию. При электрохимической коррозии имеет место образование микрогальванических элементов, что обусловлено наличием примесей других металлов и неметаллов, неоднородности в строении кристалла металла и некоторыми другими причинами. На анодных участках, имеющих меньший потенциал, происходит растворение металла, а на катодных при $pH < 7$



и при $pH > 7$



По характеру разрушения металлического изделия коррозия подразделяется на равномерную и структурно-избирательную (пятнами, язвами, точечная, межкристаллическая и др.).

Энергичными ускорителями коррозии являются ионы хлора, а хроматы и бихроматы способствуют образованию прочной пленки, которая защищает изделие от коррозии.

По виду окружающей среды коррозия подразделяется на атмосферную, газовую, почвенную, биологическую и некоторые другие.

Методы защиты металлов от коррозии заключаются в следующем:

- изменение материала металла изделия (изготовление из нержавеющей стали с общим содержанием хрома, никеля, вольфрама или ванадия больше 13 %);

- нанесение лакокрасочного покрытия, оксидного слоя, другого неорганического покрытия и катодных, по отношению к покрываемому металлу, гальванических покрытий;

- нанесение анодных, по отношению к покрываемому металлу, гальванических покрытий металлами;

- протекторная защита;

- электрохимическая катодная или анодная защита;

- уменьшение агрессивности среды путем удаления агрессивных с точки зрения коррозии веществ (удаление влаги, газов, изменение pH среды, введение ингибиторов-замедлителей коррозии).

Реагенты: растворы сульфата и хлорида меди, гидроксида натрия, серная и хлороводородная кислоты, растворы красной кровяной соли и бихромата калия, полоски меди, цинка, железа и алюминия.

Оборудование: пробирки и химический стакан.

Ход работы

Опыт 1. Влияние гальванической пары на коррозию железа. Налейте в пробирку 6 мл дистиллированной воды, несколько капель раствора серной кислоты и раствора красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$, которая при наличии ионов железа образует соединение с интенсивно синей окраской. Разлейте полученный раствор в три пробирки.

Для приготовления гальванических пар в надрезы двух железных пластин вставьте тонкие цинковую и медную или оловянную пластинки. Полученные две гальванические пары совместно с одной железной пластинкой поместите в три ранее приготовленные пробирки с раствором. Через несколько минут в некоторых пробирках произойдет окрашивание раствора.

Задание 1. Определите, какой металл в проведенных экспериментах выполняет роль катода (или анода).

Задание 2. Напишите уравнения реакций, происходящих в пробирках на металлах.

Опыт 2. В стеклянный стакан налейте 0,1 н раствор хлороводородной кислоты и погрузите в него поочередно полоски цинка, меди и обе одновременно. При одновременном опускании двух полосок в стакан с кислотой соедините их выступающие на воздух концы.

Задание 1. Напишите реакции, которые протекают при опускании полосок меди и цинка в раствор кислоты.

Задание 2. Объясните явление, которое происходит при замыкании двух полосок. Напишите уравнения реакций, протекающих на медной и цинковой полосках.

Опыт 3. В две пробирки налейте 3–4 мл раствора серной кислоты и в одну из них добавьте 4–5 мл раствора бихромата калия. В обе пробирки опустите полоски железа.

Задание 1. Напишите уравнение реакций в первой пробирке и объясните, почему она не протекает во второй (где присутствует бихромат калия).

Опыт 4. В две пробирки налейте по 2–3 мл хлороводородной кислоты и раствора гидроксида натрия. В обе пробирки поместите полоски железа на 5–10 мин. Выньте полоски из пробирок и добавьте в каждую по 2–3 капли раствора красной кровяной соли.

Задание 1. Опишите наблюдения. Какое влияние оказывает гидроксид натрия на коррозию железа?

Опыт 5. В две пробирки налейте по 2–3 мл сульфата и хлорида меди. В обе пробирки поместите полоски алюминия.

Задание 1. Опишите ваши наблюдения. Какое влияние оказывает хлорид-ион на коррозию алюминия?

Контрольные вопросы

1. Что такое коррозия металлов? Каковы причины возникновения коррозии?
2. По каким признакам классифицируется коррозия металлов?
3. Какие методы/способы защиты от коррозии вы знаете?
4. Что такое электрохимическая коррозия металлов?

Лабораторная работа № 7

ПОСТРОЕНИЕ КОРРОЗИОННЫХ ДИАГРАММ ДЛЯ БИНАРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Цель работы: познакомиться с электрохимическими методами исследования коррозионной стойкости металлов, приобрести практические навыки построения коррозионных диаграмм и расчета основных количественных показателей коррозии.

Общие сведения

Материальный эффект всех видов электрохимической коррозии заключается в анодном растворении, что сопровождается потерей массы, увеличением глубины питтингов, снижением значений предела прочности и предела текучести материалов. Скорость электрохимической коррозии можно выразить через плотность тока коррозии:

$$i = \frac{I}{S},$$

где I – сила тока коррозии; S – площадь корродирующей поверхности.

Расчет скорости коррозии, исходя из потери массы Δm , может быть использован для оценки равномерной коррозии.

В случае локальных видов коррозии применяют методы, связанные с определением тока коррозии. Существуют аналитический и графический методы.

Аналитический метод заключается в расчете тока коррозии I по известным зависимостям, связывающим равновесные потенциалы анодного и катодного процессов и значение тока коррозии I по формуле:

$$I = \frac{\Delta E^0}{P_k + P_a + R} = \frac{E_k^0 - E_a^0}{P_k + P_a + R},$$

где E_k^0 и E_a^0 – потенциалы катода и анода.

Недостатком аналитического метода является возможность применения его только для относительно простых случаев.

Графический метод расчета скорости электрохимического коррозионного процесса позволяет, в отличие от аналитического, рассчитать величину коррозии для сложных случаев, соответствующих реальным условиям протекания коррозионного процесса. Графический метод расчета заключается в получении экспериментальным путем поляризационных кривых, которые показывают зависимость потенциала от плотности тока.

Кинетику электрохимического процесса коррозии изучают с помощью поляризационных кривых, которые называют диаграммами Эванса. Диаграмма Эванса представлена двумя кривыми: анодной и катодной. На диаграмме по оси ординат откладывают значение потенциала E , а на оси абсцисс – значение плотности катодного и анодного токов, вне зависимости от их направления. Пересечение этих кривых дает информацию о коррозионном процессе. Углы наклона отдельных участков кривых, точки перегиба анодной и катодной кривых характеризуют значения анодного, катодного и омического контроля. На рис. 7.1 приведены поляризационные диаграммы коррозии для различных случаев анодного, катодного и омического контроля.

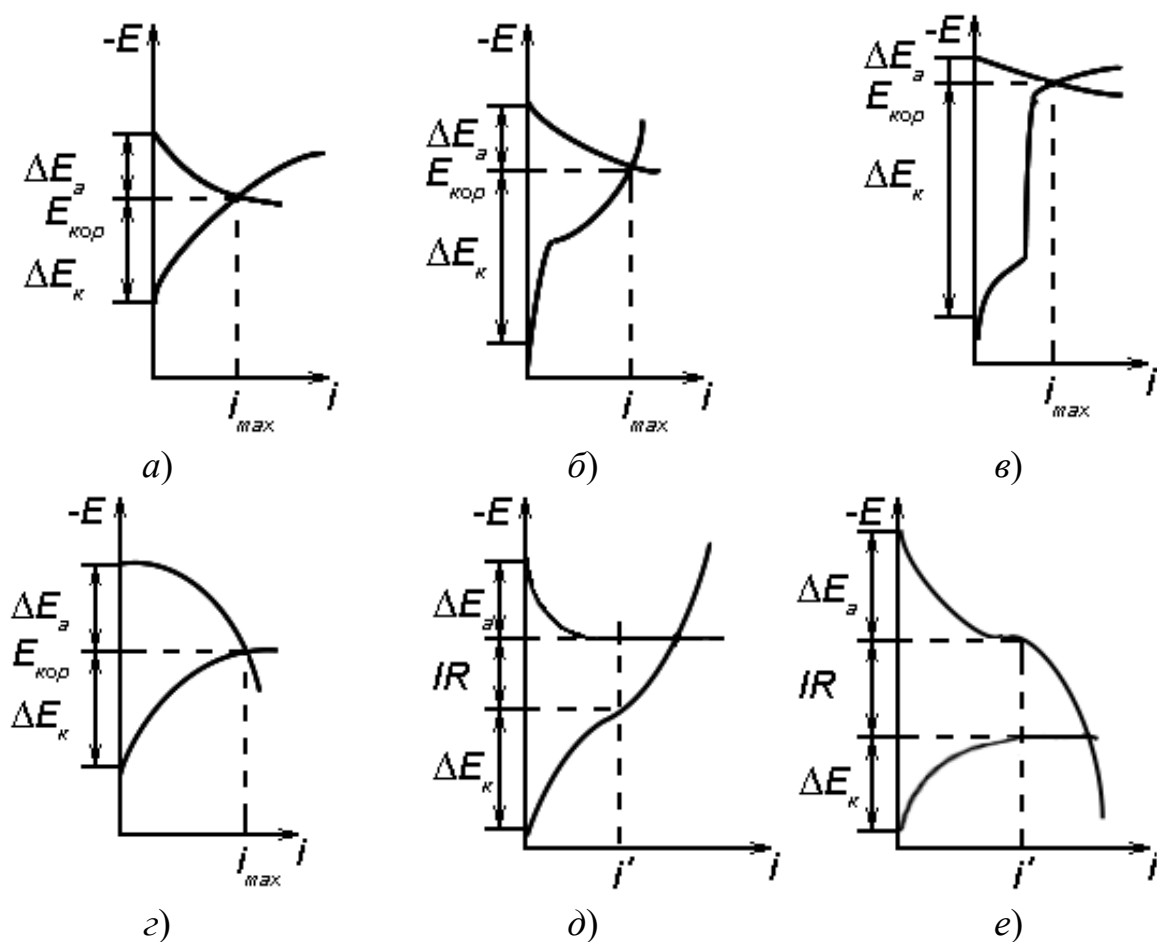


Рис. 7.1. Поляризационные диаграммы коррозии с различными соотношениями анодного, катодного и омического контроля:

- а* – преимущественно катодный контроль при преобладающем значении перенапряжения ионизации кислорода; *б* – преимущественно катодный контроль при преобладающем торможении за счет диффузии кислорода;
- в* – преимущественно катодный контроль с преобладающим значением процесса водородной деполаризации; *г* – смешанный анодно-катодный контроль;
- д* – смешанный катодно-омический контроль; *е* – смешанный катодно-анодно-омический контроль

Рассмотрим приведенные случаи:

1. Преимущественно катодный контроль при превалирующем значении перенапряжения ионизации кислорода (см. рис. 7.1,а). Анодная кривая пересекает катодную при плотности тока меньшей, чем половина величины плотности предельного диффузионного тока. Отношение поляризации катода к поляризации анода $\Delta E_k / \Delta E_a$ велико. Отсутствует анодная пассивность, нет заметных сопротивлений, скорость транспорта кислорода достаточно велика. Этот случай является характерным для коррозии в условиях перемешивания, что обеспечивает подвод кислорода или наличие другого деполяризатора.

2. Преимущественно катодный контроль при превалирующем торможении за счет диффузии кислорода (см. рис. 7.1,б). Абсцисса точки пересечения анодной и катодной кривых близка к величине предельного диффузионного тока. Отношение поляризации катода к поляризации анода $\Delta E_k / \Delta E_a$ велико. Скорость транспорта кислорода достаточно низкая, скорость перемешивания низкая, в растворе отсутствуют другие деполяризаторы. Характерный случай – коррозии железа, цинка и других металлов в нейтральных электролитах.

3. Преимущественно катодный контроль с превалирующим значением процесса водородной деполяризации (см. рис. 7.1,в). Анодная кривая пересекает катодную кривую при плотности тока, превышающей удвоенное значение плотности предельного диффузионного тока. Отношение поляризации катода к поляризации анода $\Delta E_k / \Delta E_a$ велико. Коррозия протекает при отрицательных потенциалах или при наличии включений с малым перенапряжением водорода, при низком значении рН. Случай коррозии магния в растворах хлоридов, а также железа, цинка и других металлов в неокисляющих электролитах.

4. Смешанный анодно-катодный контроль (см. рис. 7.1,г). Соотношение $\Delta E_k / \Delta E_a$ близко к 1. Коррозия происходит в условиях анодной пассивности, что характерно для нержавеющей сталей, алюминия и других пассивирующихся сплавов.

5. Смешанный катодно-омический контроль (см. рис. 7.1,д). Величины ΔE_k и IR соизмеримы. Омическое сопротивление внешней или внутренней цепи достаточно велико. Этот случай является характерным для коррозии трубопроводов при малой электропроводности электролита, больших размерах электродов коррозионных элементов (почвенная коррозия трубопроводов).

6. Смешанный катодно-анодно-омический контроль (см. рис. 7.1,е). Величины ΔE_k , ΔE_a и IR соизмеримы. Этот случай является характер-

ным для коррозии при беспрепятственном подводе кислорода, склонности к пассивированию и большом сопротивлении электролита. Подобные условия возникают при атмосферной коррозии под тонкой пленкой влаги в условиях обычной влажности воздуха.

Определение степени контроля является важной составляющей при изучении коррозионных процессов. Зная соотношение между величинами ΔE_k , ΔE_a и IR , можно определить, какие факторы будут способствовать снижению скорости коррозионного разрушения.

Ход работы

Для проведения исследования зависимости потенциала металла от величины коррозионного тока собрать установку, изображенную на рис. 7.2.

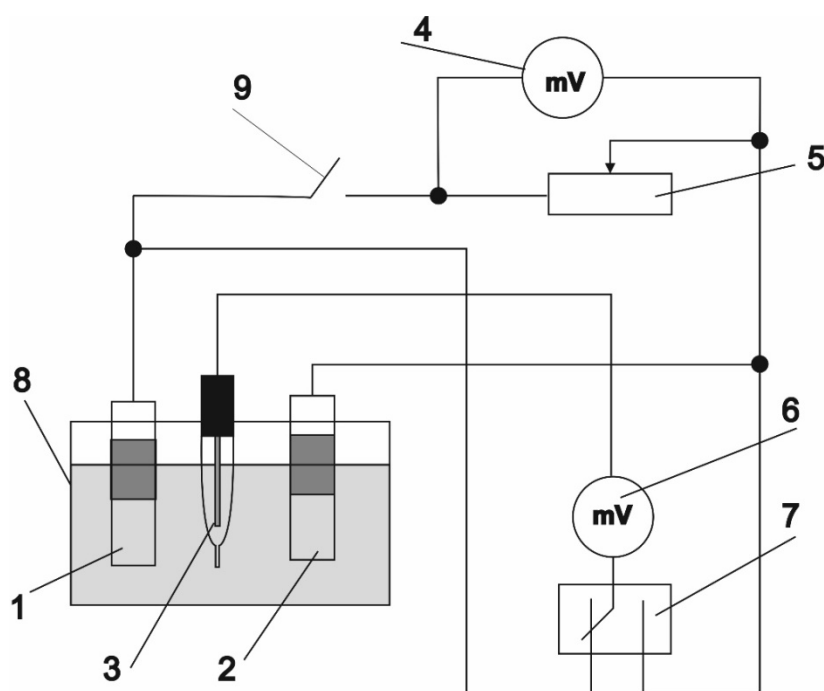


Рис. 7.2. Схема установки для исследования зависимости потенциалов металлических электродов от величины коррозионного тока:

- 1 – электрод из первого исследуемого металла; 2 – электрод из второго исследуемого металла; 3 – хлорсеребряный электрод сравнения; 4 – цифровой высокоомный милливольтметр для расчета величины силы тока; 5 – магазин сопротивлений типа Р-33; 6 – цифровой высокоомный милливольтметр для измерения электродного потенциала; 7 – переключатель; 8 – термостатируемая электролитическая ячейка с раствором; 9 – тумблер

Составить коррозионный элемент из двух исследуемых металлов. Металлический образец – плоскую пластинку толщиной 2–3 мм и шириной 5–7 мм – изолировать по длине термоусадочной трубкой для создания определенной площади поверхности и предотвращения контакта металлической поверхности с границей раздела фаз «раствор-воздух». Затем произвести обработку поверхности в соответствии с ГОСТ 9.305–84 (обезжирить и протравить поверхность).

Подготовленные электроды поместить в раствор хлорида натрия ($C(\text{NaCl}) = 0,1$ моль/л) или хлорида железа (III) ($C(\text{FeCl}_3) = 10\%$) и закончить сборку установки, причем тумблер 9 должен быть разомкнут.

Измерить потенциалы первого и второго металлического электродов при отсутствии тока в цепи, используя переключатель 7.

Далее на магазине сопротивлений выставить сопротивление в 5 Ом, включить тумблер 9 и производить замер потенциалов исследуемых электродов и напряжения на милливольтметре 4. После установления постоянных значений на милливольтметрах 4 и 6 записать результаты и увеличить сопротивление электрической цепи. Исследование проводить при следующих значениях сопротивления: 5, 10, 50, 100, 500, 750, 1000, 2000, 5000, 7500, 10 000, 20 000, 50 000 и 100 000 Ом. Запись результатов производили после установления постоянного значения (как минимум спустя 3 минуты после ввода нового значения сопротивления).

Затем рассчитать значение силы коррозионного тока по известному значению введенного сопротивления и показанию милливольтметра 4 и полученные результаты внести в табл. 7.1.

Таблица 7.1

№	I_0 , мкА	I , мкА	Потенциал катода относительно электрода сравнения, мВ		Потенциал анода относительно электрода сравнения, мВ		R , Ом
			ХСЭ	НВЭ	ХСЭ	НВЭ	

По табличным данным построить коррозионную диаграмму в координатах $E_{(CBЭ)} = f(I)$. На рис. 7.3 приведен пример такой диаграммы.

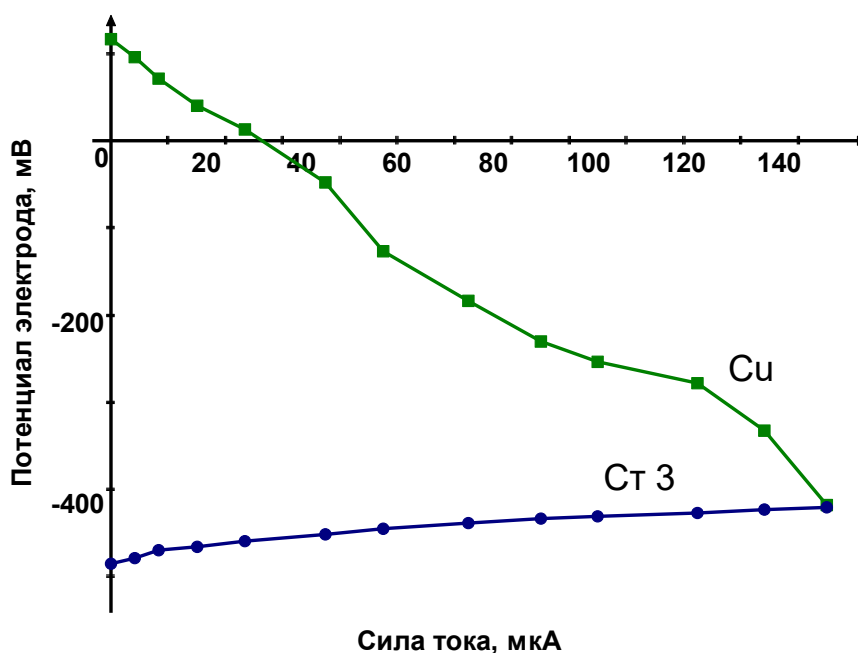


Рис. 7.3. Пример коррозионной диаграммы

Затем произвести расчет степени анодного, катодного и омического контроля по следующим формулам:

$$C_a = \frac{\Delta E_a}{\Delta E_a + \Delta E_k + \Delta E_R} \cdot 100 \% = \frac{\Delta E_a}{E_k^0 - E_a^0} \cdot 100 \%;$$

$$C_k = \frac{\Delta E_k}{\Delta E_a + \Delta E_k + \Delta E_R} \cdot 100 \% = \frac{\Delta E_k}{E_k^0 - E_a^0} \cdot 100 \%;$$

$$C_R = \frac{\Delta E_R}{\Delta E_a + \Delta E_k + \Delta E_R} \cdot 100 \% = \frac{\Delta E_R}{E_k^0 - E_a^0} \cdot 100 \%,$$

где C_a – степень анодного контроля; C_k – степень катодного контроля; C_R – степень омического контроля; $\Delta E_a = E_a - E_a^0$ – анодная поляризация, т.е. смещение потенциала анода при протекании через него тока, В; E_a^0 – начальный потенциал анода, В; E_a – эффективный потенциал анода (потенциал анода при пропускании через него тока), В; E_k^0 – начальный потенциал катода, В; E_k – эффективный потенциал катода (потенциал анода при пропускании через него тока), В; $\Delta E_k = E_k^0 - E_k$ – поляризация катода, В; $\Delta E_R = IR = E_k - E_a$ – омическое падение потенциала при величине тока пары I , В; R – омическое сопротивление, Ом; $E_k - E_a$ – эффективная разность потенциалов электродов при токе пары I , В.

Затем, зная величину коррозионного тока, произвести расчет массового показателя коррозии ($K_{\text{масс}}^-$):

$$K_{\text{масс}}^- = \frac{I \cdot A}{26,8 \cdot n \cdot S} \left[\frac{\text{г}}{\text{м}^2} \right].$$

По результатам выполненной работы сделать вывод о механизме контактной коррозии исследуемых металлов в условиях испытания (контролирующем факторе), о коррозионной стойкости анода.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение контактной коррозии.
2. Какие количественные показатели коррозии вы знаете?
3. В чем заключается суть электрохимических методов коррозионных исследований, как можно интерпретировать получаемые результаты?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ротинян А. Л., Тихонов К. И., Шошина И. А., Тимонов А. М. Теоретическая электрохимия : учебник для образовательных учреждений высшего профессионального образования. 2-е изд., перераб. и доп. М. : Студент, 2013. 496 с.
2. Гамбург Ю. Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М. : Янус-К, 1997. 384 с.
3. Лось И. С., Перелыгин Ю. П., Розен А. Е., Киреев С. Ю. Многослойные коррозионно-стойкие материалы : монография. 2-е изд., доп. Пенза : Изд-во ПГУ, 2015. 128 с.
4. Перелыгин Ю. П., Лось И. С., Киреев С. Ю. Коррозия и защита металлов от коррозии : учеб. пособие для студентов технических специальностей. 2-е изд., доп. Пенза : Изд-во ПГУ, 2015. 88 с.
5. Кайдриков Р. А., Виноградова С. С., Журавлев Б. Л. Электрохимические методы оценки коррозионной стойкости многослойных гальванических покрытий : монография. Казань : КГТУ, 2010. 140 с.
6. Балмасов А. В., Лукомский Ю. Я. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии / Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново, 2008. 84 с.
7. Бережная А. Электрохимические технологии и материалы : учеб. пособие. Ростов н/Д. ; Таганрог : Изд-во Южного федер. ун-та, 2017. 115 с.

Учебное издание

Киреев Сергей Юрьевич,
Киреева Светлана Николаевна

ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Редактор *В. В. Устинская*
Технический редактор *Р. Б. Бердникова*
Компьютерная верстка *Р. Б. Бердниковой*

Подписано в печать 29.04.2022. Формат 60×84¹/₁₆.
Усл. печ. л. 3,02. Заказ № 255. Тираж 30.

Издательство ПГУ.
440026, Пенза, Красная, 40.
Тел.: (8412) 66-60-49, 66-67-77; e-mail: iic@pnzgu.ru

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

С. Ю. Киреев, С. Н. Киреева

ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Учебно-методическое пособие

ПЕНЗА 2022

