

Министерство образования и науки Российской Федерации
Южно-Уральский государственный университет
Кафедра «Неорганическая химия»

544(07)
Э455

Г.П. Животовская, Е.В. Шарлай, Л.А. Сидоренкова, Е.Г. Антошкина

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Учебное пособие

Челябинск
Издательский центр ЮУрГУ
2010

УДК 544.6(075.8) + 546(075.8)
Э455

Одобрено учебно-методической комиссией химического факультета

*Рецензенты:
Э.А. Вансович, В.В. Обрезков*

Э455 **Электрохимические процессы:** учебное пособие / Г.П. Животовская, Е.В. Шарлай, Л.А. Сидоренкова, Е.Г. Антошкина. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2010. – 66 с.

Учебное пособие предназначено для студентов дневной формы обучения по курсу «Неорганическая химия» специальности 020100.62 – «Химия».

Пособие включает темы: окислительно-восстановительные реакции, химические свойства металлов, гальванический элемент, коррозия металлов и электролиз. По всем темам в настоящем учебном пособии предложены многовариантные лабораторные работы и указания к их выполнению. Каждой лабораторной работе предшествует соответствующее теоретическое введение, разбираются конкретные примеры и задания. Кроме того, в пособии дан список основной и дополнительной литературы для самостоятельной подготовки по рассматриваемым темам и решения заданий [1-9].

В разработке лабораторных работ принимали участие Л.М. Чекрыгина и С.С. Тихонов.

УДК 544.6(075.8) + 546(075.8)

© Издательский центр ЮУрГУ, 2010

1. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Окислительно-восстановительные реакции – это реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов элементов.

Понятия, которые необходимо уяснить: окислительно-восстановительные реакции, степень окисления и определение степени окисления элемента, определение восстановителя и окислителя, методы составления уравнений окислительно-восстановительных реакций (электронный и ионно-электронный баланс).

Для определения степени окисления какого-либо атома в молекуле или ионе, можно воспользоваться табл. 1, где даны степени окисления атомов элементов, наиболее часто встречающиеся в соединениях.

Таблица 1

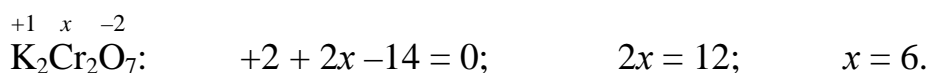
Степень окисления (CO) атомов некоторых элементов

Атомы элементов в химических соединениях	Простое вещество	Водород		Фтор	Щелочные металлы	Щелочно-земельные металлы	Кислород	
		с более ЭО элементом	с металлами (гид- риды)				с более электропо- ложительными элементами	со фтором
CO	0	+1	-1	-1	+1	+2	-2	+2

Пример 1. Определите, используя табл. 1, степень окисления (CO): а) хрома в бихромате калия $K_2Cr_2O_7$; б) серы в сульфит-ионе SO_3^{2-} .

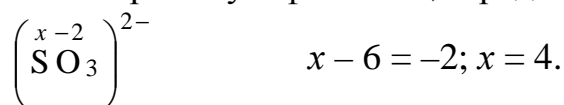
Решение. Степень окисления – это условный заряд атома в молекуле химического соединения, который определяется из допущения, что общая электронная пара в молекуле полностью смещена в сторону атома с большей электроотрицательностью. Молекула же в целом электронейтральна.

Определяем степень окисления хрома, если степень окисления калия +1, а степень окисления кислорода –2.



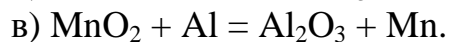
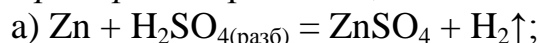
CO хрома равна +6.

Аналогично определяем CO серы в сульфит-ионе, заряд которого равен –2.



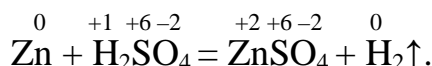
Степень окисления серы в сульфит-ионе равна +4.

Пример 2. Определите, какие из нижеприведенных реакций:



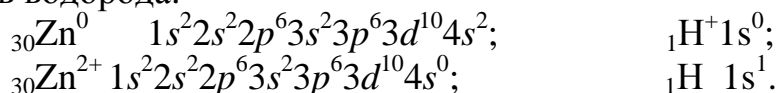
являются окислительно-восстановительными. Укажите окислитель и восстановитель, процессы окисления и восстановления. Расставьте коэффициенты, используя метод электронного баланса.

Решение. В окислительно-восстановительных реакциях изменяются степени окисления атомов элементов реагирующих веществ. Находим *CO* всех атомов в реакции а):

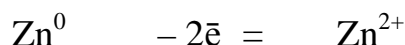


Изменились *CO* атомов элементов цинка и водорода, следовательно, реакция а) окислительно-восстановительная.

Произошли следующие изменения электронной структуры атомов цинка и ионов водорода:



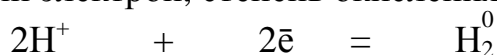
Как видно из электронных формул, атом цинка отдал два электрона. *CO* его повысилась:



восстановитель

Атомы, молекулы или ионы, отдающие электроны, называются *восстановителями*, а процесс отдачи электронов называется *окислением*. Восстановителем является Zn^0 , он окисляется.

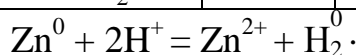
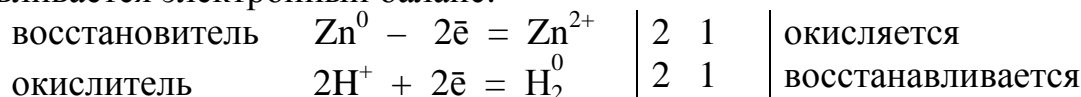
Водород-ион принял один электрон, степень окисления его понизилась:



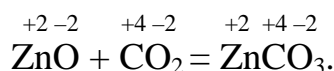
окислитель

Атомы, молекулы или ионы, принимающие электроны, называются *окислителями*, а процесс принятия электронов называется *восстановлением*. Окислителем является ион H^+ , он восстанавливается.

В любой окислительно-восстановительной реакции число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем, т.е. устанавливается электронный баланс:

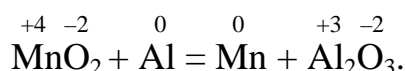


В реакции б) *CO* элементов не меняется:

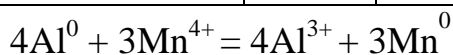
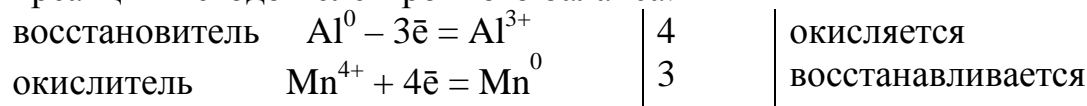


Следовательно, эта реакция не окислительно-восстановительная.

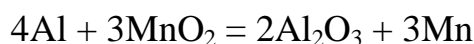
В реакции в) изменяются степени окисления атомов реагирующих веществ:



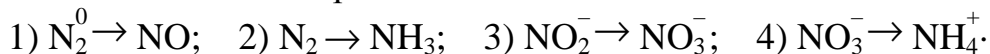
Реакция окислительно-восстановительная. Подберем коэффициенты в уравнении реакции методом электронного баланса:



Для подбора коэффициентов находим наименьшее кратное числу электронов, участвующих в реакции. Это наименьшее кратное (12) делим на число электронов, отданных восстановителем (3) и принятых окислителем (4), получаем соответствующие коэффициенты перед окислителем и восстановителем в данной реакции:



Пример 3. Определите, исходя из степени окисления азота: а) какие частицы из предложенных (N_2^0 , NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^-) могут проявлять свойства только восстановителя, только окислителя, окислителя и восстановителя; б) указать, что представляет собой каждый из процессов:



Решение. Определим *CO* азота в предложенных частицах: N_2^0 ; NH_4^+ ; NO_3^- ; NO_2^- .

Строение нейтрального атома азота следующее: ${}_{7}\text{N}^0 1s^2 2s^2 2p^3$. На внешнем энергетическом уровне атома пять электронов. В частице NH_4^+ *CO* атома азота равна -3 , ${}_{7}\text{N}^{-3} 1s^2 2s^2 2p^6$, т.е. на внешнем энергетическом уровне максимальное количество электронов – восемь. Такая частица может только отдавать электроны, т.е. окисляться, следовательно, проявляет только восстановительные свойства. В ионе NO_3^- ; азот проявляет $CO = +5$ (${}_{7}\text{N}^{+5} 1s^2 2s^0 2p^0$), это высшая положительная степень окисления азота, в этом состоянии азот может только принимать электроны, т.е. восстанавливаться, поэтому проявляет свойства только окислителя. В молекуле N_2^0 и ионе NO_2^- азот проявляет промежуточные степени окисления 0 и +3 соответственно, поэтому эти частицы могут проявлять свойства, как окислителя, так и восстановителя.

1) $\text{N}_2^0 \rightarrow \text{NO}$, *CO* азота повысилась от 0 до +2, атом азота отдает 2 электрона, N_2^0 является восстановителем, это процесс окисления.

2) $\text{N}_2^0 \rightarrow \text{NH}_4^+$ *CO* азота понизилась от 0 до -3 , атом азота принимает 3 электрона, N_2^0 является окислителем, это процесс восстановления.

3) $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$, *CO* азота повысилась от +3 до +5, атом азота отдает 2 электрона, это процесс окисления.

4) $\overset{+5}{\text{NO}_3^-} \rightarrow \overset{-3}{\text{NH}_4^+}$, CO азота понизилась от +5 до -3, атом азота принимает 8 электронов, это процесс восстановления

Пример 4. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции, идущей по схеме: $\text{Mg} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$

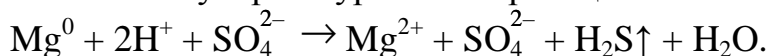
Подберите коэффициенты ионно-электронным методом.

Решение. Для подбора коэффициентов в реакциях, протекающих в растворах электролитов, удобно использовать метод ионно-электронного баланса.

1. Из уравнения реакции видно, что Mg меняет CO от 0 до +2. т.е., он окисляется и является восстановителем.

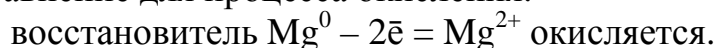
Сера изменяет CO от +6 до -2, т.е. сера восстанавливается и является окислителем.

2. Записываем ионно-молекулярное уравнение реакций:



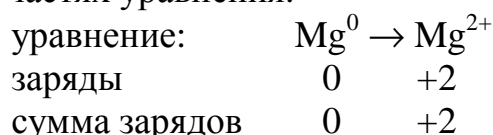
H_2SO_4 и MgSO_4 – сильные электролиты, H_2O – слабый электролит, H_2S – газообразное вещество. Сильные электролиты записываются в ионно-молекулярном уравнении в виде ионов. Слабые электролиты, газообразные, твердые вещества и комплексные ионы записываются в недиссоциированном состоянии.

3. Записываем уравнение для процесса окисления:

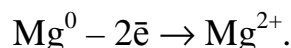


4. Уравниваем число атомов магния. В левой и правой частях уравнения реакции их по одному.

5. Количество атомов магния уравнено, поэтому подсчитываем сумму зарядов в левой и правой частях уравнения.



В левой части уравнения сумма зарядов равна нулю. В правой части уравнения два положительных заряда, поэтому отнимаем 2 электрона в левой части уравнения реакции и получаем:



6. Проверяем количество отданных электронов по изменению CO магния: $0 \rightarrow +2$. Магний отдает 2 электрона и переходит в состояние +2.

7. Записываем уравнение для процесса восстановления, на основании ионного уравнения:

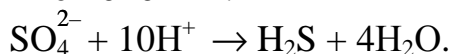


Атомов серы в правой и левой частях уравнения реакции по одному. Уравниваем атомы кислорода. В левой части их 4, а в правой – 0.

Избыточные 4 атома кислорода в левой части уравнения реакции в кислой среде образовали четыре молекулы H_2O .

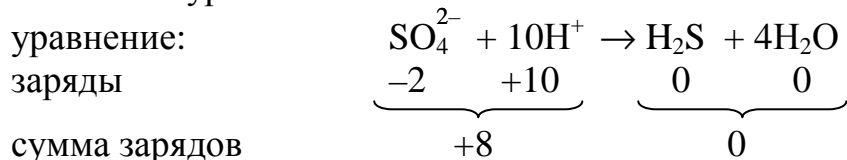


Наконец, уравниваем атомы водорода. В правой части их 10, в левой их нет. Ионно-молекулярное уравнение показывает, что они содержатся в виде H^+ -ионов. Добавляем в левую часть 10 ионов H^+ :

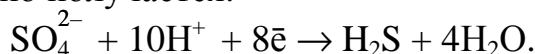


В кислой среде всегда «избыток» кислорода связывается ионами H^+ среды, каждый атом кислорода связывается двумя ионами H^+ , образуя молекулу H_2O .

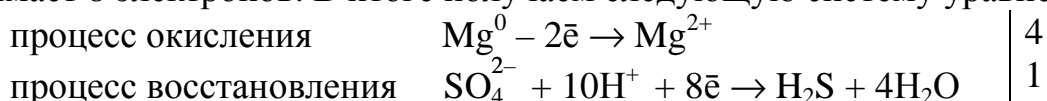
8. Количество атомов всех элементов уравнено, подсчитываем сумму зарядов в правой и левой частях уравнения:



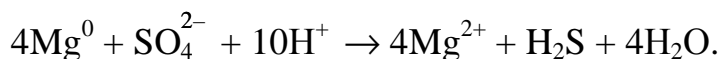
В левой части 8 избыточных положительных зарядов, поэтому добавляем сюда 8 электронов. Окончательно получается:



9. Проверяем число принятых электронов по изменению CO серы: $+6 \rightarrow -2$. Сера принимает 8 электронов. В итоге получаем следующую систему уравнений:



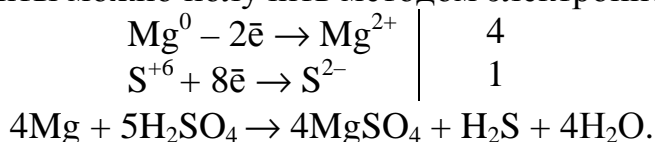
10. Находим коэффициенты для процессов окисления и восстановления, используя общее правило: число электронов, принятых окислителем должно быть равно числу электронов, отданных восстановителем. Число отданных и принятых электронов равно 2 и 8. Наименьшее кратное – 8, отсюда получаем коэффициенты: для процесса окисления – 4, для процесса восстановления – 1. Проверяем: отдается восемь электронов (4×2), принимается также восемь (1×8). Складываем электронные уравнения процессов окисления и восстановления, предварительно умножив их на найденные коэффициенты, и получаем полное ионно-молекулярное уравнение реакции:



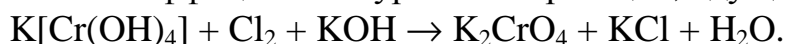
11. Перенесем полученные коэффициенты в молекулярное уравнение:



Эти же коэффициенты можно получить методом электронного баланса:



Пример 5. Расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме:



Решение. 1. Находим окислитель и восстановитель в реакции и записываем ионно-молекулярное уравнение. В него должны войти частицы, содержащие

Лабораторная работа №1

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

ВНИМАНИЕ!! Во избежание несчастных случаев при проведении опытов **СЛЕДУЕТ ПОМНИТЬ:**

1) работа с концентрированными кислотами, крепкими щелочами, бромной водой проводится только в вытяжном шкафу при включенной тяге. Опыты проводить последовательно, с каждым металлом в отдельности;

2) соли ртути ядовиты. Работать с солями ртути очень внимательно и осторожно, во избежание попадания растворов солей ртути на руки опыты проводить в резиновых перчатках;

3) остатки соединений ртути, отработанные кислоты сливать только в банки для слива;

4) при нагревании растворов в пробирке следует держать пробирку в держателе таким образом, чтобы отверстие пробирки было направлено в сторону от работающего и его соседей;

5) после работы с кислотами, щелочами и растворами солей тщательно вымыть руки.

КАТЕГОРИЧЕСКИ ЗАПРЕЩАЕТСЯ:

1) вдыхать выделяющиеся газы, близко наклоняясь к пробирке. Необходимо легким движением руки направить струю воздуха от отверстия пробирки к себе и осторожно вдохнуть;

2) зажигать спиртовку от горячей спиртовки.

Опыт 1. Взаимодействие металлов с кислотами

Реакции металлов с концентрированной серной, концентрированной и разбавленной азотной и концентрированной соляной кислотами, а также реакции металлов с бромной водой проводить только в вытяжном шкафу.

Поместите в пробирку маленький кусочек металла соответственно предложенному варианту, прилейте 1–2 мл кислоты. Если реакция идет медленно, следует осторожно нагреть содержимое пробирки. Прекратите нагрев, как только начнется выделение газа.

Варианты:

1) Fe+HNO ₃ конц. и разб.;	Cu+H ₂ SO ₄ конц.;	Al+HCl;	Zn+Br ₂ ;
2) Al+HNO ₃ конц. и разб.;	Zn+H ₂ SO ₄ конц.;	Fe+HCl;	Zn+Br ₂ ;
3) Zn+HNO ₃ конц. и разб.;	Al+H ₂ SO ₄ конц.;	Cu+HCl;	Zn+Br ₂ ;
4) Sn+HNO ₃ конц. и разб.;	Mg+H ₂ SO ₄ конц.;	Zn+HCl;	Zn+Br ₂ ;
5) Cu+HNO ₃ конц. и разб.;	Sn+H ₂ SO ₄ конц.;	Al+HCl;	Zn+Br ₂ ;
6) Fe+HNO ₃ конц. и разб.;	Cu+H ₂ SO ₄ конц.;	Mg+HCl;	Zn+Br ₂ ;
7) Mg+HNO ₃ конц. и разб.;	Fe+H ₂ SO ₄ конц.;	Sn+HCl;	Zn+Br ₂ ;
8) Zn+HNO ₃ конц. и разб.;	Al+H ₂ SO ₄ конц.;	Pb+HCl;	Zn+Br ₂ ;
9) Pb + HNO ₃ конц. и разб.;	Zn+ H ₂ SO ₄ конц.;	Ca+ HCl;	Zn+Br ₂ .

На основании проделанного опыта определите продукт восстановления окислителя (см. табл. П. 1, 2). Для распознавания SO_2 следует подержать над пробиркой с выделяющимся газом фильтровальную бумагу, смоченную раствором перманганата калия (KMnO_4). В присутствии SO_2 фиолетовая окраска исчезает, так как выделяющийся газ восстанавливает перманганат-ион до иона Mn^{2+} . Предложите соответствующее уравнение реакции. Для определения сероводорода H_2S необходимо подержать над пробиркой фильтровальную бумагу, смоченную раствором нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ или ацетата свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Фильтровальная бумага под действием H_2S окрашивается в черный цвет, так как выделяющийся газ переводит нитрат или ацетат свинца в сульфид свинца PbS . Предложите соответствующее уравнение реакции.

Напишите уравнения реакций взаимодействия металлов с кислотами, обоснуйте возможность их протекания, используя стандартные электродные потенциалы металлов и стандартные электродные потенциалы окислительно-восстановительных и газовых электродов (см. табл. П. 1, 2, 3, 4, 5). Подберите коэффициенты ионно-электронным методом.

Опыт 2. Взаимодействие металлов с водой и раствором щелочи

А. Поместите в пробирку маленький кусочек металла (натрий, алюминий, кальций, медь, железо или цинк) соответственно предложенному варианту, прилейте 1–2 мл воды. Почему Na, K и Ca хранят под слоем керосина?

Б. Поместите в пробирку маленький кусочек металла, соответственно предложенному варианту, прилить 1-2 мл раствора щелочи.

Варианты:

А		Б	
1) $\text{Na} + \text{H}_2\text{O};$	$\text{Zn} + \text{H}_2\text{O};$	1) $\text{Zn} + \text{NaOH};$	$\text{Al} + \text{NaOH};$
2) $\text{Al} + \text{H}_2\text{O};$	$\text{Ca} + \text{H}_2\text{O};$	2) $\text{Zn} + \text{NaOH};$	$\text{Al} + \text{NaOH};$
3) $\text{Ca} + \text{H}_2\text{O};$	$\text{Sn} + \text{H}_2\text{O};$	3) $\text{Zn} + \text{NaOH};$	$\text{Al} + \text{NaOH};$
4) $\text{Cu} + \text{H}_2\text{O};$	$\text{Na} + \text{H}_2\text{O};$	4) $\text{Zn} + \text{NaOH};$	$\text{Al} + \text{NaOH};$
5) $\text{Ca} + \text{H}_2\text{O};$	$\text{Al} + \text{H}_2\text{O};$	5) $\text{Zn} + \text{NaOH};$	$\text{Al} + \text{NaOH};$
6) $\text{Na} + \text{H}_2\text{O};$	$\text{Fe} + \text{H}_2\text{O};$	6) $\text{Zn} + \text{NaOH};$	$\text{Al} + \text{NaOH};$
7) $\text{Al} + \text{H}_2\text{O};$	$\text{K} + \text{H}_2\text{O};$	7) $\text{Zn} + \text{NaOH};$	$\text{Al} + \text{NaOH};$

Напишите соответствующие уравнения окислительно-восстановительных реакций. Определите окислитель и восстановитель. Объясните, почему визуально не наблюдается протекание отдельных реакций металлов с водой несмотря на то, что $\varphi_{\text{окислителя}} > \varphi_{\text{восстановителя}}$. Найдите коэффициенты в уравнениях протекающих окислительно-восстановительных реакциях, используя метод ионно-электронного баланса.

Опыт 3. Взаимодействие металлов с растворами солей

Поместите в пробирку кусочек (стружку) металла, добавьте 2–3 мл раствора соли, соответственно предложенному варианту. Наблюдайте за изменениями, происходящими на поверхности металла. Реакции вытеснения одного металла

другим протекают медленно, поэтому наблюдение следует продолжать в течение 5–10 мин. Если металл взаимодействует с раствором соли и реакция протекает с выделением пузырьков газа (водород), следовательно, в результате гидролиза соли среда становится кислой и этот процесс можно ускорить нагреванием.

Варианты:

- | | |
|-----------------------------|--|
| 1) Cu + ZnSO ₄ ; | Cu + Hg(NO ₃) ₂ ; |
| 2) Zn + AlCl ₃ ; | Fe + CuSO ₄ ; |
| 3) Fe + ZnCl ₂ ; | Cu + AgNO ₃ ; |
| 4) Sn + FeSO ₄ ; | Zn + AgNO ₃ ; |
| 5) Mg + ZnCl ₂ ; | Zn + CuSO ₄ ; |
| 6) Zn + MgCl ₂ ; | Mg + Pb(NO ₃) ₂ ; |
| 7) Fe + AlCl ₃ ; | Cu + Hg(NO ₃) ₂ . |

Напишите уравнения протекающих окислительно-восстановительных реакций. Прокомментируйте наблюдаемый эффект. Напишите уравнение реакции гидролиза соли, при взаимодействии которой с металлом выделяется газ (водород). Найдите окислитель и восстановитель, используя величины стандартных электродных потенциалов (табл. П. 3).

Вопросы и задачи для самостоятельного решения

Вариант 1

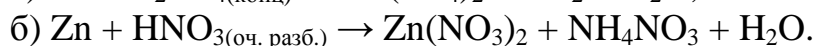
1. Определите степень окисления сурьмы в следующих соединениях:
а) H₃SbO₄; б) H₇SbO₆; в) H₃SbO₃; г) HSbO₂.
2. Определите степень окисления кобальта в следующих ионах¹:
а) CoF₆³⁻; б) CoI₄²⁻; в) CoOH⁺; г) Co(OH)₂⁺.
3. Определите, какие из перечисленных ниже реакций являются окислительно-восстановительными:
а) 3MnO₂ + 4Al = 2Al₂O₃ + 3Mn;
б) CaO + CO₂ = CaCO₃;
в) N₂ + 3H₂ = 2NH₃.
4. Определите степень окисления железа в следующих частицах:
а) Fe; б) FeOH⁺; в) FeO₂⁻; г) FeO₄²⁻. Определите, какая (какие) из частиц должна проявлять свойства: только восстановителя; только окислителя; и окислителя и восстановителя.
5. Даны следующие процессы:
а) Fe → Fe²⁺; б) Fe²⁺ → Fe³⁺; в) Fe₂O₃ → FeO₄²⁻; г) FeO₄²⁻ → FeO₂⁻.
Определите степень окисления железа в каждой из частиц. Установите, что представляет собой каждый из процессов – окисление или восстановление. Укажите для каждого процесса число отданных или принятых электронов.
6. Окислительно-восстановительная реакция, выражается ионным уравнением:
$$2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}.$$

¹ Обратите внимание, что цифра вверху справа обозначает общий заряд всего иона.

Какая из частиц, указанных в уравнении данной реакции является окислителем?
Какая – восстановителем?

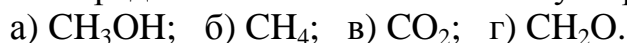
7. Подберите, методом электронного баланса, коэффициенты в уравнении реакции:
$$\text{KNO}_2 + \text{HClO}_3 \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{HCl}.$$

8. Подберите, ионно-электронным методом, коэффициенты в следующих уравнениях реакций:

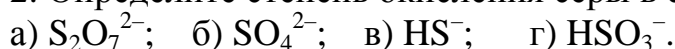


Вариант 2

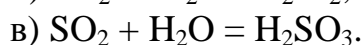
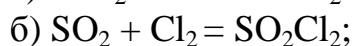
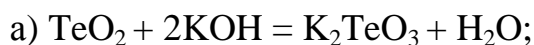
1. Определите степень окисления углерода в следующих соединениях:



2. Определите степень окисления серы в следующих ионах¹:



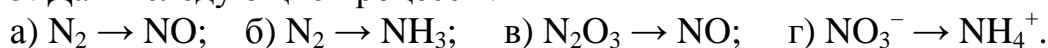
3. Определите, какие из перечисленных ниже реакций являются окислительно-восстановительными:



4. Определите степень окисления азота в следующих частицах:

а) N_2 ; б) NO_2^- ; в) NH_4^+ ; г) NO_3^- . Определите, какая (какие) из частиц должна проявлять свойства: только восстановителя; только окислителя; и окислителя и восстановителя.

5. Даны следующие процессы:

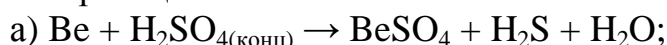


Определите степень окисления азота в каждой из частиц. Установите, что представляет собой каждый из процессов – окисление или восстановление. Укажите для каждого процесса число отданных или принятых электронов.

6. Окислительно-восстановительная реакция выражается уравнением:
 $2\text{NH}_3 + 3\text{Br}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{HBr}.$ Какая из частиц, указанных в уравнении данной реакции является окислителем? Какая – восстановителем?

7. Подберите, методом электронного баланса, коэффициенты в уравнении реакции:
$$\text{KCrO}_2 + \text{PbO}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{K}_2\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}.$$

8. Подберите, ионно-электронным методом, коэффициенты в следующих уравнениях реакций:



Вариант 3

1. Определите степень окисления ксенона в следующих соединениях:

¹ Обратите внимание, что цифра вверху справа обозначает общий заряд всего иона.

а) $KXeF_7$; б) XeO_4 ; в) XeF_2 ; г) H_4XeO_6 .

2. Определите степень окисления хрома в следующих ионах¹:

а) $Cr_2O_7^{2-}$; б) CrO_4^{2-} ; в) $[Cr(OH)_4]^-$; г) CrO_2^- .

3. Определите, какие из перечисленных ниже реакций являются окислительно-восстановительными:

а) $2H_2O + 2F_2 = 4HF + O_2$;

б) $Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2$;

в) $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$.

4. Определите степень окисления титана в следующих частицах:

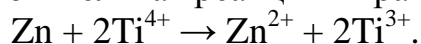
а) Ti ; б) $TiOH^{2+}$; в) TiO_3^{2-} ; г) TiO^{2+} . Определите, какая (какие) из частиц должна проявлять свойства: только восстановителя; только окислителя; и окислителя и восстановителя.

5. Даны следующие процессы:

а) $Ti \rightarrow Ti^{2+}$; б) $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{2+}$; в) $TiO^{2+} \rightarrow Ti^{3+}$; г) $TiO_3^{2-} \rightarrow TiO$.

Определите степень окисления титана в каждой из частиц. Установите, что представляет собой каждый из процессов – окисление или восстановление. Укажите для каждого процесса число отданных или принятых электронов.

6. Окислительно-восстановительная реакция выражается ионным уравнением:



Какая из частиц, указанных в уравнении данной реакции является окислителем? Какая – восстановителем?

7. Подберите, методом электронного баланса, коэффициенты в уравнении реакции: $KI + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$.

8. Подберите, ионно-электронным методом, коэффициенты в следующих уравнениях реакций:

а) $Mg + H_2SO_{4(конц)} \rightarrow MgSO_4 + S + H_2O$;

б) $Cu + HNO_{3(конц)} \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO_2 + H_2O$.

Вариант 4

1. Определите степень окисления азота в следующих соединениях:

а) HNO_2 ; б) HNO_3 ; в) NH_2OH ; г) KNH_2 .

2. Определите степень окисления мышьяка в следующих ионах¹:

а) AsO_4^{3-} ; б) AsO_2^- ; в) AsO_3^{3-} ; г) $HAsO_4^{2-}$.

3. Определите, какие из перечисленных ниже реакций являются окислительно-восстановительными:

а) $H_2CO_3 = CO_2 + H_2O$;

б) $NH_3 + H_2O = NH_4OH$;

в) $2Na + H_2 = 2NaN$.

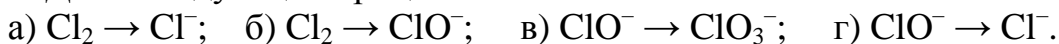
4. Определите степень окисления хлора в следующих частицах:

а) Cl^- ; б) Cl_2 ; в) ClO^- ; г) ClO_4^- .

¹ Обратите внимание, что цифра вверху справа обозначает общий заряд всего иона.

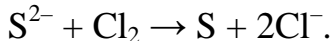
Определите, какая (какие) из частиц должна проявлять свойства: только восстановителя; только окислителя; и окислителя и восстановителя.

5. Даны следующие процессы:



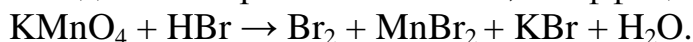
Определите степень окисления хлора в каждой из частиц. Установите, что представляет собой каждый из процессов – окисление или восстановление. Укажите для каждого процесса число отданных или принятых электронов.

6. Окислительно-восстановительная реакция выражается ионным уравнением:

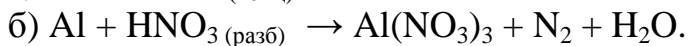
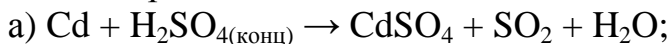


Какая из частиц, указанных в уравнении данной реакции является окислителем? Какая – восстановителем?

7. Подберите, методом электронного баланса, коэффициенты в уравнении реакции:



8. Подберите, ионно-электронным методом, коэффициенты в следующих уравнениях реакций:



2. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

Гальванический элемент (ГЭ) – устройство, вырабатывающее электрический ток в результате протекания окислительно-восстановительных реакций (токообразующие реакции). ГЭ состоит из двух электродов, погруженных в растворы электролитов. Между растворами устанавливается контакт с помощью пористой перегородки или электролитического мостика¹, обеспечивающих электрическую проводимость между растворами электролитов, но препятствующих их взаимной диффузии².

Разомкнутый ГЭ находится в заторможенном неравновесном состоянии, в котором может пребывать неопределенно долго. Замыкание электродов металлическим проводником снимает торможение, происходит перенос электронов в замыкающем проводнике (во внешней цепи) и ионов в растворах соответствующих электролитов (во внутренней цепи). Одновременно на одном из электродов протекает процесс окисления, на другом – процесс восстановления.

Необходимое условие работы ГЭ – разность потенциалов электродов. При изотермическом обратимом протекании окислительно-восстановительной реакции разность потенциалов (напряжение гальванического элемента) максимальна. Напряжение считается положительным, если токообразующая реакция в данном направлении протекает самопроизвольно. Напряжение гальванического элемента можно измерить, скомпенсировав его внешним противоположно направленным напряжением ГЭ (компенсационный метод). При этом ток в цепи отсутствует, и в ГЭ на электродах достигается равновесное состояние. Более простой метод заключается в прямом измерении напряжения на клеммах ГЭ высокоомным вольтметром.

В качестве примера рассмотрим магниевый-никелевый гальванический элемент (рис. 1). Магниевый-никелевый гальванический элемент состоит из магниевого электрода (1), опущенного в раствор соли с ионами Mg^{2+} (2) и никелевого электрода (3), опущенного в раствор собственной растворимой соли с ионами Ni^{2+} (4). Электроды соединены внешней цепью, которая состоит из проводника I рода и гальванометра (5). Растворы солей соединены (внутренней цепью) при помощи электролитического мостика (6). Анодом в данном гальваническом элементе является магний, катодом – никель, так как стандартный электродный потенциал³ магния ($\varphi_{Mg^{2+}/Mg}^0 = -2,37$ В) меньше, чем стандартный электродный потенциал никеля ($\varphi_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0,25$ В) (табл. П. 3).

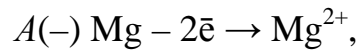
При работе этого ГЭ будут протекать следующие реакции.

¹ Сифонная трубка, наполненная насыщенным раствором хлористого калия.

² В простейшем случае гальванический элемент конструируют из двух металлов – проводников I рода, опущенных в раствор электролита.

³ Стандартным называется потенциал электрода φ^0 , измеренный относительно стандартного водородного электрода, при условии, что активности окисленной и восстановленной форм вещества в растворе равны 1 моль/л, давление в системе – 1 атм, температура – 25 °С (298 К).

На аноде протекает процесс окисления магния:



на катоде – процесс восстановления ионов никеля:

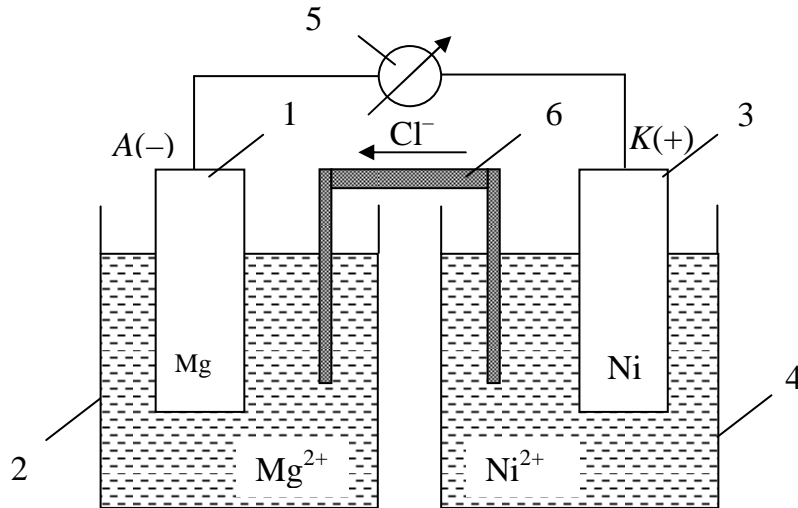
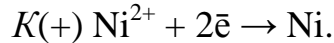
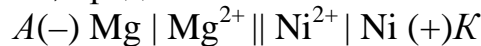


Рис. 1. Схема гальванического элемента

Суммарное уравнение окислительно-восстановительной реакции:



Сокращенная запись схемы, предложенного ГЭ:



Внешняя цепь в гальваническом элементе служит для перехода электронов от анода к катоду – для протекания электрического тока.

Максимальная электрическая работа гальванического элемента (A_{max}) при превращении 1 моль вещества равна произведению заряда ($g = nF$), перенесенного от одного электрода к другому, на значение напряжения ГЭ (ε^0):

$$A_{max} = -\Delta G^0_{p-цпп} = nF\varepsilon^0, \quad (2.2)$$

где $\Delta G^0_{p-цпп}$ – изменение энергии Гиббса обратимого процесса при p , $T = \text{const}$; n – заряд иона; F – постоянная Фарадея ($F = 96500$ Кл/моль).

Для реакции (2.1) изменение энергии Гиббса в стандартных условиях определяется по формуле:

$$\Delta G^0_{p-цпп} = \Delta G^0_{298 \text{ Mg}^{2+}} - \Delta G^0_{298 \text{ Ni}^{2+}} = -455,24 - (-45,56) = -409,68 \text{ кДж (409680 Дж)}$$

(величины ΔG^0_{298} некоторых ионов включены в табл. П. 7).

Используя уравнение (2.2), можно вычислить напряжение (ε^0) гальванического элемента:

$$\varepsilon^0 = -\Delta G^0_{p-цпп} / nF = 409680 / 2 \cdot 96500 = 2,12 \text{ В.}$$

Это значение совпадает с величиной напряжения ГЭ, вычисленной по разности электродных потенциалов, измеряемой при разомкнутой цепи, т.е. при силе тока $I = 0$ (электродвижущая сила (ЭДС)). Итак,

$$\varepsilon^0 = \varphi^0_k - \varphi^0_a, \quad (2.3)$$

где φ^0_k – стандартный электродный потенциал процесса, протекающего на катоде; φ^0_a – стандартный электродный потенциал процесса, протекающего на аноде.

Величины стандартных электродных потенциалов металлических электродов приведены в табл. П. 3.

Для рассматриваемого гальванического элемента в стандартных условиях, когда активность ионов Mg^{2+} равна активности ионов Ni^{2+} (1 моль/л), а $T = 298$ К, напряжение рассчитывается следующим образом:

$$\varepsilon^0 = \varphi^0_{Ni^{2+}/Ni} - \varphi^0_{Mg^{2+}/Mg} = -0,25 - (-2,37) = 2,12 \text{ В.}$$

Поскольку на аноде гальванического элемента протекает процесс окисления восстановителя, а на катоде – процесс восстановления окислителя, то

$$\varphi_a \equiv \varphi_{восст-ля}, \quad \varphi_k \equiv \varphi_{окисл-ля}.$$

Условие $\varepsilon^0 > 0$ соблюдается, если $\varphi_k > \varphi_a$. Основное условие протекания любой окислительно-восстановительной реакции в гальваническом элементе:

$$\varphi_{окисл-ля} > \varphi_{восст-ля} \quad (2.4)$$

Если активности ионов окисленной и восстановленной форм в растворе отличны от единицы, то электродный потенциал рассчитывается по уравнению Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{окисл.форма}}{a_{восст.форма}}, \quad (2.5)$$

где φ^0 – стандартный электродный потенциал; R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,314$ Дж/(моль·К)); T – температура, К; n – число электронов, участвующих в процессе окисления-восстановления; F – постоянная Фарадея (96500 Кл); $a_{окисл.форма}$ – активность окисленной формы вещества; $a_{восст.форма}$ – активность восстановленной формы вещества.

Переходя от натуральных логарифмов к десятичным и подставляя в уравнение (2.5) $T = 298$ К и соответствующие значения R и F , получим

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{окисл.форма}}{a_{восст.форма}}. \quad (2.6)$$

Активность иона a выражается в моль/л и является эффективной (кажущейся) концентрацией иона, соответственно которой ион реально проявляет себя в химических реакциях.

Отношение активности a к действительной концентрации иона C называется молярным коэффициентом активности и обозначается через γ . В общем виде можно записать:

$$\gamma = a/C. \quad (2.7)$$

Из этого уравнения следует, что

$$a = \gamma \cdot C. \quad (2.8)$$

Следовательно, активность иона равна произведению его концентрации на соответствующий коэффициент активности.

Коэффициенты активности можно рассчитать по формулам Дебая-Гюккеля:

$$\lg \gamma = -0,5 Z^2 \sqrt{J_c} \text{ при } J_c \leq 0,005 \text{ моль/л;} \quad (2.9)$$

$$\lg \gamma = -0,5 Z^2 \frac{\sqrt{J_c}}{1 + \sqrt{J_c}} \text{ при } 0,5 > J_c > 0,005 \text{ моль/л.} \quad (2.10)$$

В ур. 2.9 и 2.10 Z представляет собой заряд соответствующего иона, а J_c – ионная сила раствора, являющаяся мерой электростатического взаимодействия ионов в растворе. Величина J_c равна полусумме произведений молярных концентраций (C) ионов (моль/л) на квадрат их заряда (Z):

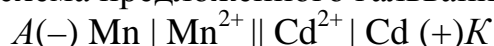
$$J_c = 1/2(C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots + C_n Z_n^2). \quad (2.11)$$

Существует сокращенный метод вычисления ионной силы раствора для некоторых электролитов: ионная сила раствора содержащего двухзарядные катионы и анионы (CoSO_4 , CuSO_4 , FeSO_4 , ZnSO_4) равна его исходной концентрации, умноженной на четыре, т.е. $J_c = 4 \cdot C$.

Активность характеризует отличие свойств растворов сильных электролитов от свойств разбавленных растворов слабых электролитов. В предельно разбавленных растворах (близких к идеальным) электростатическое взаимодействие ионов практически отсутствует из-за удаленности их друг от друга. В этом случае коэффициент активности близок к единице, т.е. $a \approx C$. В концентрированных растворах сильных электролитов наблюдаются дополнительные эффекты, которые не могут быть однозначно интерпретированы теоретически. При обсуждении последующего материала принимаем, что концентрации разбавленных растворов электролитов существенно не отличаются от их активности.

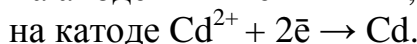
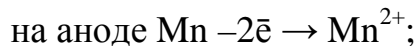
Пример 1. Составьте схему ГЭ, один из электродов которого $\text{Mn} / \text{Mn}^{2+}$, а второй – $\text{Cd} / \text{Cd}^{2+}$. Напишите уравнения электродных процессов и суммарной реакции, протекающих в гальваническом элементе. Рассчитайте стандартную ε^0 (табл. П. 3). Используя значение ε^0 , а также $\Delta G^0_{298 \text{ Mn}^{2+}}$ и $\Delta G^0_{298 \text{ Cd}^{2+}}$ (см. табл. П. 7), определите двумя способами стандартное изменение энергии Гиббса реакции.

Решение. Сокращенная схема предложенного гальванического элемента:



Анодом в этом гальваническом элементе будет марганец, катодом – кадмий, поскольку $\varphi^0_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}} = -1,18 \text{ В} < \varphi^0_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0,48 \text{ В}$ (см. табл. П. 3).

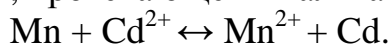
Электродные процессы:



Рассчитываем напряжение этого гальванического элемента:

$$\varepsilon^0 = \varphi^0_{\kappa} - \varphi^0_{a} = \varphi^0_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} - \varphi^0_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}} = -0,4 - (-1,18) = 0,78 \text{ В}.$$

Уравнение суммарной реакции, протекающей в гальваническом элементе:



Определяем значение изменения энергии Гиббса для этой реакции в стандартных условиях.

Способ I. Используем данные табл. П. 6:

$$\Delta G_{p-цнн}^0 = \Delta G_{298 \text{ Mn}^{2+}}^0 - \Delta G_{298 \text{ Cd}^{2+}}^0 = -229,91 - (-77,65) = -152,26 \text{ кДж}$$

Способ II. Используем уравнение (2.2):

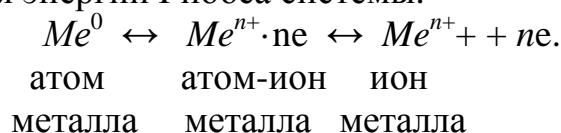
$$\Delta G_{p-цнн}^0 = -nF\varepsilon^0 = -2 \cdot 96500 \cdot 0,78 = -150,54 \text{ кДж/моль.}$$

2.1. Типы электродов. Измерение потенциала отдельных электродов

Все электроды делятся на четыре типа: металлические электроды I и II рода, газовые и окислительно-восстановительные.

Металлические электроды I рода представляют собой металл, погруженный в раствор своей соли (Me / Me^{n+}).

Рассмотрим процессы, протекающие при погружении металла в раствор собственных ионов. В узлах кристаллической решетки металла расположены атом-ионы, находящиеся в равновесии со свободными электронами. Поверхностно расположенные атом-ионы в металле имеют избыток свободной энергии по сравнению с энергией, внутренних атом-ионов. При тесном контакте металла с раствором электролита на границе раздела фаз возможны переходы поверхностно расположенных атом-ионов из одной фазы в другую, если это сопровождается уменьшением изменения энергии Гиббса системы:

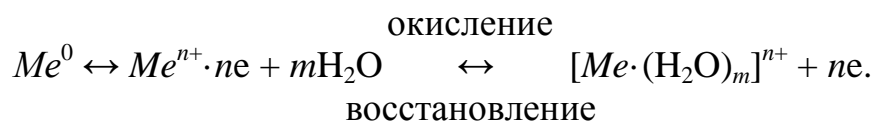


Этот переход возможен за счет взаимодействия поверхностно расположенных атом-ионов металла с полярными молекулами воды, соответственно ориентированными у поверхности электрода. В результате этого взаимодействия происходит окисление металла и его гидратированные ионы переходят в раствор, оставляя в металле электроны, заряд которых не скомпенсирован положительно заряженными ионами в металле:

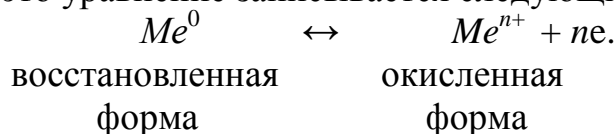


Итак, металл становится отрицательно заряженным, а раствор в приэлектродном слое – положительно заряженным. Положительно заряженные ионы из раствора притягиваются отрицательно заряженной поверхностью металла и на границе металл – раствор возникает двойной электрический слой, ему отвечает определенная разность потенциалов (зарядов), которая называется *электродным потенциалом*.

По мере перехода ионов металла в раствор растет отрицательный заряд поверхности металла и положительный заряд раствора в приэлектродном слое, что препятствует окислению металла. Наряду с окислением металла и переходом ионов металла в раствор протекает обратная реакция – восстановление ионов металла. С увеличением разности потенциалов между электродом и раствором скорость прямой реакции падает, а обратной – растет. При некотором значении электродного потенциала скорость прямой реакции будет равна скорости обратной, т.е. в системе устанавливается равновесие:



Для упрощения это уравнение записывается следующим образом:



Потенциал, установившийся в условиях равновесия электродной реакции, называется равновесным электродным потенциалом и определяется по уравнению 2.6:

$$\varphi_{Me^{n+}/Me^0} = \varphi_{Me^{n+}/Me^0}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{Me^{n+}}, \quad (2.11)$$

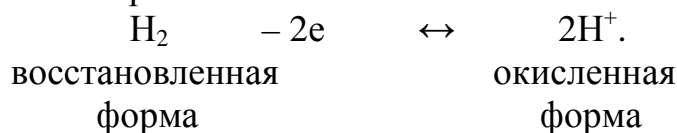
где $a_{Me^{n+}}$ – активность окисленной формы металла в растворе (ионов металла).

Металлы, расположенные в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, образуют ряд напряжений (см. табл. П. 3).

Металлический электрод II рода представляет собой металл, покрытый своей нерастворимой солью и опущенный в раствор соли, имеющий одинаковый анион с нерастворимой солью металла. Например, $Ag^0, AgCl / KCl$ – хлоридсеребряный электрод.

Газовые электроды состоят из металлического электрода, контактирующего одновременно с газом и раствором, содержащим ионы этого газа. Металлический электрод служит для подвода и отвода электронов. Лучшее всего этому условию удовлетворяют платина и платиновые металлы. Т.к. в равновесных электродных реакциях газовых электродов участвуют газообразные компоненты, то электродные потенциалы этих электродов зависят от парциальных давлений газов.

В качестве примера газового электрода можно рассмотреть водородный электрод. Это платинированная платина, опущенная в раствор кислоты, которая омывается газообразным водородом – $Pt, H_2 | 2H^+$. Для стандартного водородного электрода при $a_{H^+} = 1$ моль/л, $p_{H_2} = 1$ атм, $T = 298$ К, $\varphi_{2H^+/H_2} = 0,0$ В. На таком электроде устанавливается равновесие:



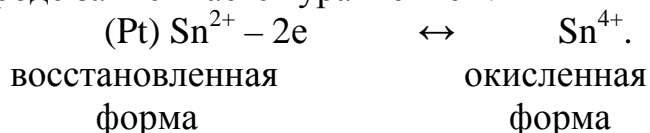
Потенциалы водородного электрода в условиях, отличных от стандартных, рассчитываются по уравнению Нернста:

$$\varphi_{2H^+/H_2} = \varphi_{2H^+/H_2}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{H^+}^2}{p_{H_2}}.$$

Потенциалы кислородного и водородного газовых электродов, рассчитанные по уравнению Нернста, приведены в табл. П. 4.

Инертный электрод (например, платина), опущенный в раствор электролита, содержащего окисленную и восстановленную форму вещества, представляет со-

бой окислительно-восстановительный электрод. Например, $\text{Pt} | \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}$. Равновесие на этом электроде записывается уравнением:



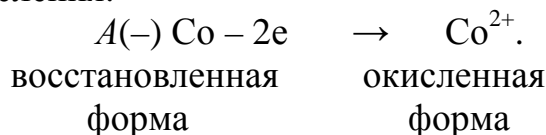
Потенциал этого окислительно-восстановительного электрода рассчитывается по уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = \varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Sn}^{2+}}}$$

Стандартные потенциалы некоторых газовых и окислительно-восстановительных электродов приведены в табл. П. 5.

Пример 1. Рассчитайте электродный потенциал кобальтового электрода $\text{Co} / \text{Co}^{2+}$, при концентрации ионов кобальта $C_{\text{Co}^{2+}} = 1,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Решение. Если кобальтовый электрод работает в качестве анода, то на нем протекает реакция окисления:



Уравнение Нернста для металлического электрода (2.11) в данном случае имеет вид:

$$\varphi_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0} = \varphi_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Co}^{2+}},$$

где $\varphi_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0}^0 = -0,28$ В (см. табл. П. 3).

Рассчитаем активность ионов Co^{2+} моль/л, по данным справочника [8, с.131]:

$$a = \gamma \cdot C = 0,72 \cdot 1,25 \cdot 10^{-3} = 9,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Решаем уравнение Нернста для кобальтового электрода, используя рассчитанную выше активность ионов Co^{2+} :

$$\varphi_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0} = -0,28 + \frac{0,059}{2} \lg 9,0 \cdot 10^{-4} = -0,369 \text{ В}$$

Наконец, решаем уравнение Нернста для кобальтового электрода, используя вместо активности ионов Co^{2+} , заданную в примере концентрацию:

$$\varphi_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0} = -0,28 + \frac{0,059}{2} \lg 1,25 \cdot 10^{-3} = -0,365 \text{ В}$$

Расчеты показали, что использование концентрации ионов кобальта в растворе вместо активности ионов кобальта привели к изменению электродного потенциала кобальтового электрода только в третьем знаке после запятой. Поэтому в уравнении Нернста, во всех следующих примерах, лабораторной работе и в заданиях для самостоятельного решения можно использовать вместо активности ионов их концентрации.

Пример 2. При какой концентрации ионов Fe^{2+} равновесный потенциал железного электрода при 298 К будет равен стандартному потенциалу цинкового электрода?

Решение. Используя данные табл. П. 3, находим концентрацию ионов Fe^{2+} по уравнению Нерста при условии, что $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}^0 = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0$, итак:

$$-0,76 = -0,44 + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{Fe}^{2+}},$$

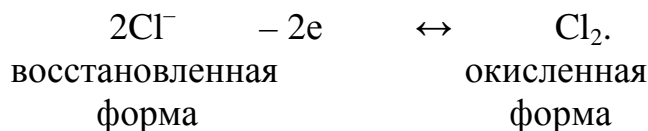
отсюда

$$0,0295 \cdot \lg C_{\text{Fe}^{2+}} = 0,76 - 0,44 = 0,32,$$

$$\lg C_{\text{Fe}^{2+}} = 0,32/0,0295 = 10,84, \quad C_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

Пример 3. Рассчитайте электродный потенциал хлорного электрода при стандартном давлении (1 атм) и концентрации ионов хлора, равной 0,01 моль/л.

Решение. Хлорный электрод – это газовый электрод, на котором устанавливается равновесие:



Уравнение Нернста для хлорного электрода:

$$\varphi_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = \varphi_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{P_{\text{Cl}_2}}{C_{\text{Cl}^-}^2}.$$

$\varphi_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = +1,36 \text{ В}$ (табл. П. 5). Решаем уравнение Нернста:

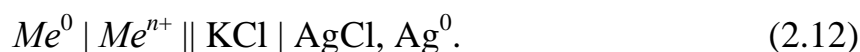
$$\varphi_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = +1,36 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{(10^{-2})^2} = 1,478 \text{ В.}$$

Абсолютные значения электродных потенциалов экспериментально определить невозможно. Электродный потенциал является относительной величиной, численно равной разности электродных потенциалов между пластиной металла, погруженной в раствор собственной соли, и стандартным водородным электродом.

Для измерения потенциала отдельного металлического электрода необходимо составить гальванический элемент, в котором один из электродов будет стандартным водородным электродом сравнения, потенциал которого условно принят равным нулю, другой электрод – испытуемым.

Практически удобнее применять вместо водородного электрода хлоридсеребряный электрод сравнения. Электродный потенциал стандартного насыщенного хлоридсеребряного электрода при температуре опыта 20° С равен $+0,201 \pm 0,003 \text{ В}$.

Схему гальванического элемента в общем виде можно записать следующим образом:



Если $\varphi_{Me^{n+}/Me^0} < \varphi_{AgCl/Ag^0}^0$, то в составленном гальваническом элементе металлический электрод будет анодом, на нем будет протекать реакция окисления металла, а хлорсеребряный электрод – катодом. Тогда, в соответствии с ур. 2.3:

$$\varepsilon = \varphi_{AgCl/Ag^0}^0 - \varphi_{Me^{n+}/Me^0}, \quad (2.13)$$

откуда можно рассчитать электродный потенциал металла:

$$\varphi_{Me^{n+}/Me^0} = \varphi_{AgCl/Ag^0}^0 - \varepsilon \quad (2.14)$$

Если $\varphi_{Me^{n+}/Me^0} > \varphi_{AgCl/Ag^0}^0$, то в составленном гальваническом элементе металлический электрод будет катодом, на нем будет протекать реакция восстановления ионов металла, а хлорсеребряный электрод – анодом. Тогда, в соответствии с ур. 2.3:

$$\varepsilon = \varphi_{Me^{n+}/Me^0} - \varphi_{AgCl/Ag^0}^0, \quad (2.15)$$

откуда можно рассчитать электродный потенциал металла:

$$\varphi_{Me^{n+}/Me^0} = \varepsilon + \varphi_{AgCl/Ag^0}^0. \quad (2.16)$$

2.2. Кинетика электродных процессов. Поляризация

Равновесные потенциалы электродов могут быть определены в условиях отсутствия тока $\lim I \rightarrow 0$. При прохождении электрического тока потенциалы электродов изменяются. Такое изменение называется *поляризацией*. Поляризация является следствием отставания процессов окисления на аноде и восстановления на катоде от процесса перехода электронов во внешней цепи.

Для экспериментального определения поляризации строят кривую зависимости потенциала электрода от протекающего через электрод тока. Из закона Фарадея следует, что сила тока пропорциональна количеству вещества, прореагировавшего на электроде в единицу времени, т.е. скорости электрохимического процесса. Поэтому значение силы тока может быть использовано для количественной оценки скорости электрохимической реакции. Скорость гетерогенной электрохимической реакции обычно относят к единице площади поверхности. Отношение силы тока (I) к площади поверхности электрода называют плотностью тока i : $i = I/S$.

Зависимость потенциала от плотности тока графически выражается поляризационной кривой (рис. 2).

Потенциал анода при протекании внешнего тока $\varphi_a(i)$ (кривая I) за счет поляризации становится более положительным, чем потенциал анода теоретический

$$\varphi_a(i) = \varphi_{a\text{ теор}}^0 + \Delta\varphi_a. \quad (2.17)$$

Потенциал катода при протекании внешнего тока $\varphi_k(i)$ (кривая II) за счет поляризации становится более отрицательным

$$\varphi_k(i) = \varphi_{k\text{ теор}}^0 - \Delta\varphi_k. \quad (2.18)$$

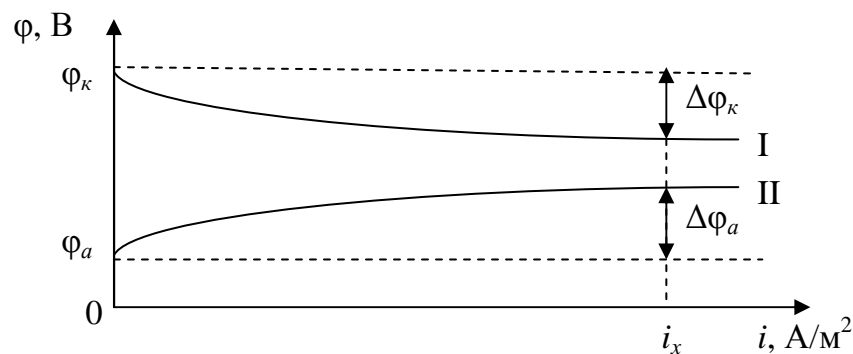


Рис. 2. Поляризационные кривые: II – анодная поляризационная кривая; I – катодная поляризационная кривая; i_x – изменение плотности тока в момент времени x

Величины поляризации $\Delta\varphi_a$ и $\Delta\varphi_k$ характеризуют торможение анодного и катодного процессов соответственно. Замедленная доставка реагирующих частиц к поверхности электрода обуславливает *концентрационную поляризацию*. Уменьшить концентрационную поляризацию можно перемешиванием раствора.

Изменение потенциала, обусловленное торможением самой электрохимической реакции окисления или восстановления на электродах *называется электрохимической поляризацией*, а величины поляризации $\Delta\varphi_a$ и $\Delta\varphi_k$ в этом случае называют перенапряжением и обозначают как η . Таким образом, $\Delta\varphi_a = \eta_a$, $\Delta\varphi_k = \eta_k$. Наиболее значимо перенапряжение для газовых электродов (водородного и кислородного). Соответственно ур. 2.17 и 2.18 имеют вид:

$$\varphi_a(i) = \varphi_{a \text{ теор.}}^0 + \eta_a \quad (2.19)$$

$$\varphi_k(i) = \varphi_{k \text{ теор.}}^0 - \eta_k \quad (2.20)$$

Поляризация наблюдается при любых электрохимических процессах (работа гальванического элемента, электрохимическая коррозия, электролиз), поэтому для этих процессов справедливы ур. 2.19 и 2.20.

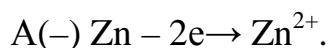
Величина перенапряжения для процессов восстановления ионов водорода (η_{H_2}) и окисления H_2O с выделением кислорода (η_{O_2}) на различных металлах при $T = 298^\circ C$ и плотности тока $i_x = 10 \text{ A/m}^2$ приведены в табл. П. 7.

Чем больше величина перенапряжения, тем более заторможены процессы окисления и восстановления на электродах, тем меньше скорость этих процессов.

Электрохимическая поляризация уменьшается с применением электродов-катализаторов. Например, водородное перенапряжение можно снизить использованием электродов из платины, палладия и металлов подгруппы железа, а также увеличением температуры и концентрации реагента, оно не зависит от перемешивания электролита. Т. к. плотность тока при одной и той же силе тока снижается с увеличением поверхности электродов, перенапряжение может быть снижено увеличением площади электродов.

Пример 1. Вычислите теоретическую и реальную разность потенциалов между электродами ГЭ Вольта, если ГЭ работает в условиях воздуха.

Решение. Схема ГЭ Вольта: $\text{Zn} | \text{H}^+ | \text{Cu}$. Из табл. П. 3 находим $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$, $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$. Анодом служит цинк, цинк окисляется:



Катодом работает медь, на медном катоде восстанавливается водород:



Из табл. П. 4 находим, $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = +0,186 \text{ В}$. Определяем теоретическую разность потенциалов при $I = 0$:

$$\varepsilon^0 = \varphi_{\text{к}}^0 - \varphi_{\text{а}}^0 = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = +0,186 - (-0,76) = 0,946 \text{ В}.$$

Рассчитываем электродные потенциалы анода и катода при работе ГЭ, используя ур. 2.19 и 2.20 и данные табл. П. 7:

$$\varphi_{\text{к}}(i) = \varphi_{\text{к теор}}^0 - \eta_{\text{к}}; \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}(i) = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - \eta_{\text{H}_2(\text{Cu})} = 0,186 - 0,48 = -0,294 \text{ В},$$

где $\eta_{\text{H}_2(\text{Cu})}$ – перенапряжение выделения водорода на меди.

$$\varphi_{\text{а}}(i) = \varphi_{\text{а теор}}^0 + \eta_{\text{а}}; \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}(i) = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \eta_{\text{Zn}} = -0,76 + 0 = -0,76 \text{ В},$$

где η_{Zn} – перенапряжение процесса окисления цинка, которое для металлических электродов, практически, равно нулю.

Реальная разность потенциалов между электродами, работающего ГЭ, составит:

$$\varepsilon_{\text{р}} = \varphi_{\text{к}}(i) - \varphi_{\text{а}}(i) = -0,294 - (-0,76) = 0,466 \text{ В},$$

что намного меньше $\varepsilon_{\text{теор}}^0 = 0,946 \text{ В}$.

Лабораторная работа №2

ИЗУЧЕНИЕ РАБОТЫ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА

Цель работы. Освоить методику экспериментального определения электродных потенциалов металлов и ЭДС гальванического элемента.

Приборы и реактивы: электролитическая ячейка, химический стакан объемом 100 мл, электроды металлические, электрод сравнения – хлорсеребряный, проводники, милливольтметр, наждачная и фильтровальная бумага. Растворы солей, предложенные в вариантах работы, насыщенный раствор хлорида калия, дистиллированная вода.

Опыт 1. Измерение электродных потенциалов металлов

Электродный потенциал металлов измеряют на установке, схема которой приведена на рис. 3.

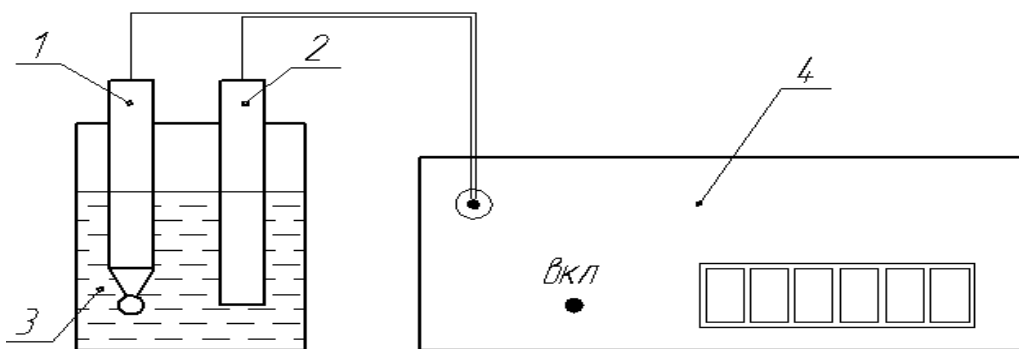


Рис. 3. Установка для определения электродных потенциалов металлов:
1 – хлорсеребряный электрод сравнения, 2 – металлический электрод,
3 – раствор электролита, 4 – милливольтметр.

1. Налейте в стакан до половины его объема растворы электролитов: CuSO_4 или ZnSO_4 , для медного или цинкового электродов соответственно номеру варианта (табл. 2).

2. Поместите в емкость с электролитом хлорсеребряный и испытуемый металлические электроды. Соберите цепь установки, подключив электроды к милливольтметру с помощью проводников.

4. Включите милливольтметр в сеть и, приблизительно, через 10 секунд снимите показания прибора.

5. Напишите уравнения электродных процессов и рассчитайте теоретический потенциал металла $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ при концентрациях электролита, соответствующих варианту, используя уравнение Нернста.

6. Рассчитайте экспериментальное значение потенциала испытуемого металла, используя уравнения 2.14 или 2.16. Схему гальванического элемента в общем виде можно записать следующим образом: $\text{Me}|\text{Me}^{n+}||\text{KCl}|\text{AgCl}, \text{Ag}$.

7. Определите относительную ошибку опыта по формуле:

$$\delta = \pm (\varphi_{теор.} - \varphi_{экс.}) / \varphi_{теор.} \cdot 100\%.$$

и заполните табл. 2.

Таблица 2

№ варианта	Металл	Концентрация ионов Me^{n+} , моль/л	Напряжение ГЭ, В	Электродный потенциал, В		Относительная ошибка δ , %
				Экспер.	теор.	
1	Cu	$2,5 \cdot 10^{-1}$				
2	Cu	$2,5 \cdot 10^{-2}$				
3	Cu	$2,5 \cdot 10^{-3}$				
4	Cu	$2,5 \cdot 10^{-4}$				
5	Zn	$2,5 \cdot 10^{-1}$				
6	Zn	$2,5 \cdot 10^{-2}$				
7	Zn	$2,5 \cdot 10^{-3}$				
8	Zn	$2,5 \cdot 10^{-4}$				
9	Cu	0,5				
10	Zn	0,5				

Опыт 2. Измерение напряжения гальванического элемента

1. Налейте в емкости 1 и 2 электролитической ячейки (рис. 4) растворы солей согласно предложенному преподавателем варианту табл. 3

2. Поместите в растворы солей соответствующие металлические электроды, предварительно зачистив их поверхность наждачной бумагой.

3. Соедините растворы солей в двух емкостях (1 и 2) электролитической ячейки солевым мостиком, для этого поверните кран 4 на 180° и назад с тем, чтобы его шлиф был смочен растворами электролитов и оставьте его в положении «открыто», соберите цепь, подключив с помощью проводников металлические электроды в гнездо 7 милливольтметра.

4. Включите прибор в сеть и приблизительно через 10–15 секунд снимите показания прибора.

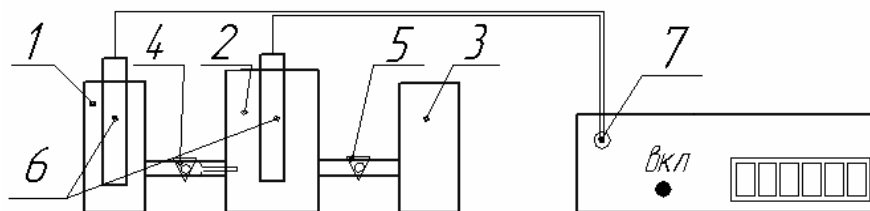


Рис. 4. Схема установки для определения ЭДС.

- 1, 2, 3 – емкости электролитической ячейки;
- 4, 5 – краны соединительных каналов;
- 6 – электроды; 7 – контакт милливольтметра.

5. Составьте схему соответствующего ГЭ, напишите электронные уравнения анодного и катодного процессов. Приведите ионно-молекулярное и молекулярное уравнения соответствующих Вашему варианту реакций, протекающих при работе гальванического элемента.

6. Рассчитайте, используя уравнение Нернста, потенциалы электродов в растворах электролитов, соответствующих Вашему варианту концентраций, и теоретическое значение ЭДС гальванического элемента.

7. Рассчитайте изменение энергии Гиббса для реакции, протекающей в ГЭ, используя значение $E_{ДС теор.}$.

8. Определите относительную ошибку опыта по формуле:

$$\delta = \pm (E_{теор.} - E_{эксп.})/E_{теор.} \cdot 100\%.$$

9. Результаты измерений и расчетов внесите в табл. 3.

Опыт 3. Измерение напряжения концентрационного гальванического элемента

1. Заполните емкость 1 электролитической ячейки (рис. 4) 0,5 М раствором CuSO_4 , а емкость 2 – раствором CuSO_4 с концентрацией, соответствующей варианту, указанному преподавателем (табл. 4).

2. Поместите в, заполненные электролитом, емкости электролитической ячейки медные электроды, зачищенные наждачной бумагой. Поверните кран 4 (рис. 4) на 180° и назад с тем, чтобы его шлиф был смочен растворами электролитов и оставьте его в положении «открыто», после чего подсоедините электроды к милливольтметру.

3. Включите милливольтметр в сеть и, приблизительно, через 10–15 секунд снимите показания прибора.

4. Обработайте данные эксперимента (пункты 5–8, опыт 2) и заполните табл. 4.

5. Объясните работу этого гальванического элемента, возникновение ЭДС в нем.

Таблица 3

№ варианта	Концентрация ионов C , моль/л	ΔG° реакции, кДж	ЭДС		относительная ошибка эксперимента, %
			теор.	опыт.	
1	а) $ZnSO_4$, $C=2,5 \cdot 10^{-4}$; $CuSO_4$, $C=2,5 \cdot 10^{-4}$; б) $CuSO_4$, $C=2,5 \cdot 10^{-2}$; $ZnSO_4$, $C=0,5$				
2	а) $ZnSO_4$, $C=2,5 \cdot 10^{-4}$; $CuSO_4$, $C=1,25 \cdot 10^{-3}$; б) $CuSO_4$, $C=0,5$; $ZnSO_4$, $C=2,5 \cdot 10^{-4}$.				
3	а) $ZnSO_4$, $C=2,5 \cdot 10^{-4}$; $CuSO_4$, $C=2,5 \cdot 10^{-2}$; б) $CuSO_4$, $C=0,5$; $ZnSO_4$, $C=2,5 \cdot 10^{-2}$.				
4	а) $ZnSO_4$, $C=2,5 \cdot 10^{-4}$; $CuSO_4$, $C=0,5$; б) $CuSO_4$, $C=2,5 \cdot 10^{-4}$; $ZnSO_4$, $C=2,5 \cdot 10^{-2}$.				
5	а) $ZnSO_4$, $C=0,5$; $CuSO_4$, $C=0,5$; б) $CuSO_4$, $C=2,5 \cdot 10^{-4}$; $ZnSO_4$, $C=0,5$.				
6	а) $ZnSO_4$, $C=0,5$; $CuSO_4$, $C=2,5 \cdot 10^{-4}$; б) $CuSO_4$, $C=2,5 \cdot 10^{-2}$; $ZnSO_4$, $C=2,5 \cdot 10^{-2}$.				
7	а) $ZnSO_4$, $C=1,25 \cdot 10^{-3}$; $CuSO_4$, $C=2,5 \cdot 10^{-4}$; б) $CuSO_4$, $C=0,5$; $ZnSO_4$, $C=1,25 \cdot 10^{-3}$.				
8	а) $CuSO_4$, $C=1,25 \cdot 10^{-2}$; $ZnSO_4$, $C=0,5$; б) $CuSO_4$, $C=1,25 \cdot 10^{-4}$; $ZnSO_4$, $C=0,5$.				
9	а) $CuSO_4$, $C=0,5$; $ZnSO_4$, $C=1,25 \cdot 10^{-2}$; б) $CuSO_4$, $C=0,5$; $ZnSO_4$, $C=1,25 \cdot 10^{-4}$				

Таблица 4

№ варианта	Концентрация ионов Cu^{2+} , моль/л	ΔG реакции, кДж/моль	ЭДС ГЭ, В		Относительная ошибка, δ , %
			экспер.	теор.	
1	0,5				
2	$2,5 \cdot 10^{-2}$				
3	$2,5 \cdot 10^{-3}$				
4	$2,5 \cdot 10^{-4}$				
5	$1,0 \cdot 10^{-2}$				
6	$1,0 \cdot 10^{-3}$				
7	$1,0 \cdot 10^{-4}$				
8	$1,25 \cdot 10^{-2}$				
9	$1,25 \cdot 10^{-3}$				
10	$1,25 \cdot 10^{-4}$				

Вопросы и задачи для самостоятельного решения

Вариант 1

1. Рассчитайте электродный потенциал цинкового электрода, если концентрация ионов Zn^{2+} равна 0,001 моль/л.

Ответ: -0,85 В.

2. При какой концентрации ионов Pb^{2+} равновесный электродный потенциал свинцового электрода будет равен стандартному потенциалу никелевого электрода?

Ответ: $C_{\text{Pb}^{2+}} = 10^{-14}$ моль/л.

3. Рассчитайте равновесный потенциал электрода, на котором протекает окислительно-восстановительная реакция:



Стандартный потенциал электрода равен +1,45 В. Концентрации ионов ClO_3^- и Cl^- равны и составляют 0,1 моль/л, $pH = 5$, $T = 298$ К.

Ответ: 1,15 В.

4. Напишите уравнения электродных процессов и суммарной реакции, протекающей в ГЭ $\text{Zn}^0 | \text{Zn}^{2+} || \text{Pb}^{2+} | \text{Pb}^0$. Рассчитайте стандартную ЭДС этого ГЭ (см. табл. П. 3). Используя значения ЭДС, а также $\Delta G_{298}^0_{\text{Zn}^{2+}}$ и $\Delta G_{298}^0_{\text{Pb}^{2+}}$ (см. табл. П. 6), определите двумя способами стандартное изменение энергии Гиббса этой реакции.

Ответ: $\varepsilon^0 = 0,63$ В, $\Delta G_{p-цпп}^0 = -122$ кДж.

5. Гальванический элемент $\text{Mn}^0 | \text{Mn}^{2+} || 2\text{H}^+ | \text{H}_2^0$, Cu работает при стандартном давлении водорода и $T = 298$ К. Концентрации ионов Mn^{2+} и H^+ равны и состав-

ляют 0,01 моль/л. Напишите уравнения процессов, протекающих на электродах ГЭ. Рассчитайте реальную разность потенциалов этого ГЭ, используя данные табл. П. 7.

Ответ: 0,64 В.

Вариант 2

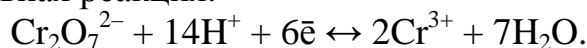
1. Рассчитайте электродный потенциал хромового электрода, если концентрация ионов Cr^{3+} равна 0,001 моль/л.

Ответ: -0,80 В.

2. При какой концентрации ионов Ag^+ равновесный электродный потенциал серебряного электрода составляет 95% от величины его стандартного электродного потенциала?

Ответ: $C_{\text{Ag}^+} = 0,68$ моль/л.

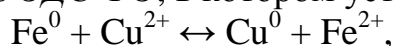
3. Рассчитайте равновесный потенциал электрода, на котором протекает окислительно-восстановительная реакция:



Стандартный потенциал электрода равен +1,33 В. Концентрации ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и Cr^{3+} равны и составляют 1 моль/л, $pH = 3$, $T = 298$ К.

Ответ: 0,91 В.

4. Определите стандартную ЭДС ГЭ, в котором установилось равновесие:



исходя из термодинамических данных табл. П. 6. Составьте схему соответствующего ГЭ, напишите уравнения процессов, протекающих на электродах и рассчитайте ЭДС, используя величины стандартных электродных потенциалов (см. табл. П. 3). Сравните полученные величины ЭДС.

Ответ: 0,78 В.

5. Гальванический элемент $\text{Mg}^0 | \text{Mg}^{2+} || 2\text{H}^+ | \text{H}_2^0$, Ni работает при стандартном давлении водорода и $T=298$ К. Концентрация ионов Mg^{2+} равна 0,1 моль/л, $pH=4$. Напишите уравнения процессов, протекающих на электродах и рассчитайте реальную разность потенциалов этого Г.Э., используя данные табл. П. 7.

Ответ: 1,85 В.

Вариант 3

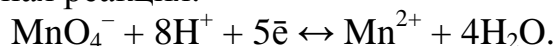
1. Рассчитайте электродный потенциал никелевого электрода, если концентрация ионов Ni^{2+} равна 0,01 моль/л.

Ответ: -0,31 В.

2. При какой концентрации ионов Pd^{2+} равновесный электродный потенциал палладиевого электрода будет на 0,01 В меньше его стандартного электродного потенциала?

Ответ: $C_{\text{Pd}^{2+}} = 10^{-33}$ моль/л.

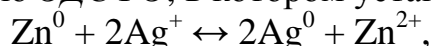
3. Рассчитайте равновесный потенциал электрода, на котором протекает окислительно-восстановительная реакция:



Стандартный потенциал электрода равен +1,51 В. Концентрации ионов MnO_4^- и Mn^{2+} равны и составляют 0,01 моль/л, $pH = 6$, $T = 298 \text{ К}$.

Ответ: 0,934 В.

4. Определите стандартную ЭДС ГЭ, в котором установилось равновесие:



исходя из термодинамических данных табл. П. 6. Составьте схему соответствующего ГЭ, напишите уравнения процессов, протекающих на электродах и рассчитайте ЭДС, используя величины стандартных электродных потенциалов (см. табл. П. 3). Сравните полученные величины ЭДС.

Ответ: 1,56 В.

5. Гальванический элемент $\text{Cr}^0 | \text{Cr}^{3+} || 2\text{H}^+ | \text{H}_2^0$, со работает при стандартном давлении водорода и $T = 298 \text{ К}$. Концентрации ионов Cr^{3+} и H^+ равны и составляют 0,001 моль/л. Напишите уравнения процессов, протекающих на электродах. Рассчитайте реальную разность потенциалов этого ГЭ, используя данные табл. П. 7.

Ответ: 0,51 В.

Вариант 4

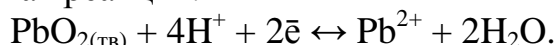
1. Рассчитайте электродный потенциал кадмиевого электрода, если концентрация ионов Cd^{2+} равна 0,0001 моль/л.

Ответ: -0,52 В.

2. При какой концентрации ионов Cu^{2+} равновесный электродный потенциал медного электрода будет равен стандартному потенциалу водородного электрода?

Ответ: $C_{\text{Cu}^{2+}} = 10^{-11}$ моль/л.

3. Рассчитайте равновесный потенциал электрода, на котором протекает окислительно-восстановительная реакция:



Стандартный потенциал электрода равен +1,45 В. Концентрация ионов Pb^{2+} составляет 1 моль/л, $pH = 3$, $T = 298 \text{ К}$.

Ответ: 1,09 В.

4. Напишите уравнения электродных процессов и суммарной реакции, протекающей в ГЭ $\text{Al}^0 | \text{Al}^{3+} || \text{Ni}^{2+} | \text{Ni}^0$. Рассчитайте, стандартную ЭДС этого ГЭ (табл. П. 3). Используя значения ЭДС, а также $\Delta G_{298 \text{ Al}^{3+}}^0$ и $\Delta G_{298 \text{ Ni}^{2+}}^0$ (см. табл. П. 6), определите двумя способами стандартную энергию Гиббса этой реакции.

Ответ: $\varepsilon^0 = 1,42 \text{ В}$, $\Delta G_{\text{р-ции}}^0 = -840 \text{ кДж}$.

5. Гальванический элемент $\text{Be}^0 | \text{Be}^{2+} || 2\text{H}^+ | \text{H}_2^0$, со работает при стандартном давлении водорода и $T = 298 \text{ К}$. Концентрация ионов Be^{2+} составляет 0,001 моль/л, $pH = 2$. Напишите уравнения процессов, протекающих на электродах. Рассчитайте реальную разность потенциалов этого ГЭ, используя данные табл. П. 7.

Ответ: 1,17 В.

3. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Коррозия металлов – это разрушение металлов в результате физико-химического взаимодействия с окружающей средой. По механизму процесса различают два типа коррозии металлов: химическую и электрохимическую.

3.1. Химическая коррозия

Химическая коррозия представляет собой самопроизвольное разрушение металлов в среде окислительного газа (например, кислорода, галогенов) при повышенных температурах или в жидких неэлектролитах. Механизм процессов коррозии этого типа сводится к окислительно-восстановительной реакции, в результате которой электроны переходят непосредственно от частиц восстановителя (металла) к частицам окислителя из окружающей среды.

Уравнение реакции окисления металлов кислородом при повышенных температурах можно записать в общем виде:



Эта реакция в соответствии с законами химической термодинамики может протекать при условии, если изменение энергии Гиббса меньше нуля: $\Delta G^0 < 0$. Так как по определению изменение энергии Гиббса образования простых веществ равно нулю, то ΔG^0 процесса окисления металлов равна ΔG^0_{298} образования соответствующих оксидов. В основном, для всех металлов ΔG^0_{298} их оксидов меньше нуля, что говорит о возможности протекания реакции окисления металла при атмосферном давлении кислорода.

Первой стадией процесса окисления металла кислородом является адсорбция кислорода на поверхности металла. Адсорбция при наличии сродства между металлом и кислородом переходит в химическое взаимодействие с образованием оксидных пленок. Образование пленок на металлах приводит к самоторможению коррозионного процесса, если продукты коррозии обладают защитными свойствами.

Заметными защитными свойствами обладают только сплошные пленки, т.е. пленки, покрывающие сплошным слоем всю поверхность металла. Условие сплошности состоит в том, что объем продуктов коррозии (оксида Me) (V_{Ok}) должен быть больше объема металла (V_{Me}), израсходованного на образование моля оксида.

Если $V_{Ok}/V_{Me} < 1$, то образующаяся пленка не может быть сплошной и защищать металл от коррозии. Скорость роста пленки во времени у таких металлов остается постоянной.

Для щелочных и щелочно-земельных металлов имеет место линейный закон роста пленок во времени. Рыхлая пленка, образующаяся на этих металлах, является препятствием для отвода теплоты, выделяющейся в ходе реакции, поэтому происходит разогрев металла, и скорость его окисления резко возрастает.

Если $V_{Oк}/V_{Me} > 1$, то образующаяся пленка получается сплошной. Процесс коррозии будет тормозиться диффузией реагентов через пленку, и по мере утолщения пленки скорость коррозии металла уменьшается.

Отношение объемов оксида и металла может быть рассчитано по формуле

$$V_{Oк}/V_{Me} = (M \cdot d_{Me}) / (n \cdot d_{Oк} \cdot A), \quad (3.2)$$

где $V_{Oк}$ – объем оксида (см^3); V_{Me} – объем металла, израсходованного на образование оксида; M – молярная масса оксида; d_{Me} – плотность металла; $d_{Oк}$ – плотность оксида; n – число атомов металла в молекуле оксида; A – молярная масса металла.

В табл. П. 8 приведены значения отношения объемов оксида и металла, рассчитанные для ряда металлов. Из таблицы видно, что к металлам, не удовлетворяющим условию сплошности, относятся все щелочные и щелочно-земельные металлы, в том числе, имеющий большое техническое значение магний.

Ориентировочно можно считать, что достаточно хорошими защитными свойствами обладают пленки на металлах при соблюдении условия:

$$2,5 > V_{Oк}/V_{Me} > 1 \quad (3.3)$$

У пленок с $V_{Oк}/V_{Me} > 2,5$ могут возникнуть такие внутренние напряжения, которые начнут разрушать ее и тем самым значительно уменьшают ее защитные свойства. Так, у оксидных пленок MoO_3 и WO_3 (см. табл. П. 8) не может быть высоких защитных свойств.

Пример 1. Определите, удовлетворяет ли условию сплошности пленки оксидов на железе, плотность которого составляет $7,86 \text{ г/см}^3$. На воздухе при нагревании железо покрывается продуктами газовой коррозии, состоящими из FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , плотности которых составляют $5,7$; $5,2$; $5,24 \text{ г/см}^3$ соответственно.

Решение. Используя уравнение (3.2) находим соотношение объемов оксида и металла:

1) для FeO

$$V_{Oк}/V_{Me} = (M \cdot d_{\text{Fe}}) / (n \cdot d_{\text{FeO}} \cdot A) = ((56+16) \cdot 7,86) / (5,7 \cdot 56) = 1,77 > 1;$$

2) для Fe_3O_4

$$V_{Oк}/V_{Me} = (M \cdot d_{\text{Fe}}) / (n \cdot d_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \cdot A) = ((56 \cdot 3 + 16 \cdot 4) \cdot 7,86) / (3 \cdot 5,2 \cdot 56) = 2,09 > 1;$$

3) для Fe_2O_3

$$V_{Oк}/V_{Me} = (M \cdot d_{\text{Fe}}) / (n \cdot d_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot A) = ((56 \cdot 2 + 16 \cdot 3) \cdot 7,86) / (2 \cdot 5,2 \cdot 56) = 2,14 > 1.$$

Итак, пленки всех трех оксидов удовлетворяют условию сплошности (ур. 3.3). Эти оксидные пленки обладают хорошими защитными свойствами.

3.2. Электрохимическая коррозия

Электрохимическая коррозия металлов представляет собой самопроизвольное разрушение металлов в средах, проводящих электрический ток. При электрохимической коррозии процесс взаимодействия металла с окислителем включает анодное растворение металла и катодное восстановление окислителя. Электрохимическая коррозия протекает: а) в электролитах – в водных растворах солей, кислот, щелочей, в морской воде, в расплавах солей и щелочей; б) в атмосфере любого влажного газа; в) в почве.

Самопроизвольное протекание процесса электрохимической коррозии сопровождается уменьшением изменения энергии Гиббса ($\Delta G^0 < 0$).

При электрохимической коррозии металлов для расчетов процессов, протекающих на анодных и катодных участках корродирующего металла, удобно пользоваться электрохимическими данными – электродными потенциалами.

По механизму протекания электрохимическая коррозия существенно отличается от химической, и по существу напоминает работу гальванических элементов. Схематически растворение металла (коррозию) в растворах электролитов можно рассматривать как результат действия большого количества микроскопических короткозамкнутых гальванических элементов, у которых анодные и катодные процессы локализуются на различных участках корродирующей поверхности металла, соприкасающейся с электролитом, и постоянно чередуются (рис. 5).

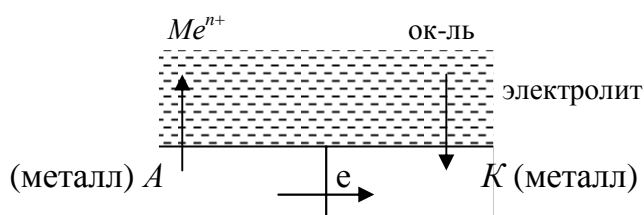
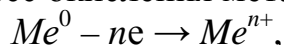


Рис. 5. Схема процессов электрохимической коррозии металла

Как и в любом гальваническом элементе окислительно-восстановительные реакции при электрохимической коррозии могут протекать в том случае, если $\varphi_{\text{окисл.-ля.}} > \varphi_{\text{восст.-ля.}}$. Причина электрохимической коррозии – наличие в окружающей среде окислителя с более положительным электродным потенциалом, чем электродный потенциал металла.

На анодных участках короткозамкнутых коррозионных микрогальванических элементов всегда протекает процесс окисления металлов:



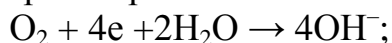
на катодных – восстановление окислителя. Окислителями при коррозии служат молекулы кислорода O_2 , хлора Cl_2 , ионы H^+ , Fe^{3+} , NO_3^- и др.

Процессы коррозии металлов, у которых на катодных участках осуществляется процесс восстановления (ионизация) кислорода, растворенного в электролите, называют процессами *коррозии металлов с кислородной деполяризацией*. С кислородной деполяризацией корродируют металлы, находящиеся во влажной атмосфере; металлы, соприкасающиеся с водой и нейтральными водными растворами солей; металлы, находящиеся в грунте.

Катодный процесс коррозии металлов с кислородной деполяризацией включает следующие последовательные стадии:

- 1 – растворение кислорода воздуха в электролите;
- 2 – диффузию молекул растворенного кислорода в объеме электролита к катодным участкам корродирующего металла;
- 3 – восстановление (ионизацию) кислорода:

а) в нейтральных и щелочных растворах



б) в кислых растворах



4 – диффузию и перенос ионов OH^- от катодных участков корродирующего металла вглубь раствора.

В большинстве случаев наиболее медленной (затрудненной) стадией катодного процесса является диффузия молекул растворенного кислорода к поверхности металла.

Процесс коррозии металлов с кислородной деполяризацией возможен, если

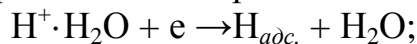
$$\Phi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0} < \Phi_{\text{O}_2/4\text{OH}^-}. \quad (3.4)$$

Процессы коррозии металлов, у которых на катодных участках осуществляется процесс восстановления ионов водорода, принято называть *коррозией металлов с водородной деполяризацией*. С водородной деполяризацией корродируют металлы, соприкасающиеся с растворами кислот, например, стальные железнодорожные цистерны, в которых перевозят кислоты, металлические баки и различные аппараты на химических заводах, металлическое оборудование цехов гальванических покрытий и т.д.

Катодный процесс коррозии металлов с водородной деполяризацией в кислых средах включает следующие стадии.

1 – диффузию (подвод) гидратированных ионов водорода $\text{H}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ к катодным участкам корродирующего металла;

2 – восстановление гидратированных водородных ионов:

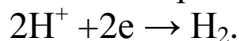


3 – рекомбинацию (моляризацию) адсорбированных на металле атомов водорода:



4 – диффузию и перенос молекулярного водорода от катодных участков вглубь раствора, а затем его выделение в атмосферу.

Медленной стадией сложного электрохимического процесса восстановления водорода является вторая стадия процесса, т.е. восстановление гидратированных водородных ионов. Упрощенно уравнение второй стадии можно представить так:



Скорость катодного процесса выделения водорода возрастает с увеличением температуры и концентрации ионов водорода (снижение pH). На скорость этого процесса заметно влияет природа катодных участков. Чем ниже перенапряжение выделения водорода на катодных участках, чем больше площадь катодных участков и большее число микрокатодов на поверхности металла, тем больше скорость восстановления ионов водорода, а значит и больше скорость растворения анодных участков корродирующей поверхности металла.

При большой затрудненности реакции рекомбинации атомов водорода (третья стадия) увеличивается возможность растворения $\text{H}_{\text{адс.}}$ в металле с последующей диффузией водорода вглубь металла, что приводит к появлению водородной

хрупкости. Процесс коррозии металла с водородной деполяризацией возможен, если

$$\varphi_{Me^{n+}/Me^0} < \varphi_{2H^+/H_2} \quad (3.5)$$

Пример 2. Покажите, какие из нижеперечисленных металлов: а) Zn; б) Fe; в) Cu; г) Cd; д) Ag – способны подвергаться коррозии в соляной кислоте.

Решение. Коррозия должна протекать по электрохимическому механизму, т.к. соляная кислота – сильный электролит. В соляной кислоте окислителем является ион H^+ . Определяем возможность коррозии, сравнивая электродные потенциалы всех перечисленных выше металлов ($\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76$ В; $\varphi_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44$ В; $\varphi_{Cu^{2+}/Cu} = +0,34$ В; $\varphi_{Cd^{2+}/Cd} = -0,4$ В; $\varphi_{Ag^+/Ag} = +0,8$ В см. табл. П. 3) с электродными потенциалами окислителя. При $pH = 0$ (кислая среда) в стандартных условиях ($p_{H_2} = 1$ атм) $\varphi_{2H^+/H_2} = 0,0$ В (см. табл. П. 4). Следовательно, согласно ур. 3.5, коррозии будут подвергаться все металлы, у которых $\varphi_{Me^{n+}/Me^0} < 0$. Это цинк, железо и кадмий. Устойчивы к коррозии в соляной кислоте будут медь и серебро.

В качестве примера рассмотрим, какие процессы будут протекать при коррозии цинка в соляной кислоте.

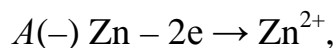
Процесс окисления (на анодных участках): $A(-) Zn - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+}$.

Процесс восстановления (на катодных участках): $K(+) 2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2$.

Анодные и катодные участки располагаются на поверхности цинка. Скорость анодного процесса велика (для металлических электродов перенапряжение η_{Me} мало). Напротив, скорость катодного процесса мала, о чем говорит большая величина перенапряжения выделения водорода на цинке $\eta_{H_2(Zn)} = 0,83$ В (см. табл. П. 7). Поэтому чистый цинк растворяется в кислотах медленно.

Пример 3. Покажите, какие процессы протекают при коррозии цинка в контакте с железом в соляной кислоте в условиях воздуха.

Решение. На поверхности раздела металл-раствор имеются участки металлического цинка и металлического железа. Определим, какой металл легче окисляется. С термодинамической точки зрения цинк окисляется легче, чем железо, что показывает сравнение их электродных потенциалов: (см. табл. П. 3). $\varphi_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44$ В, $\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76$ В. Поэтому процесс окисления локализуется на поверхности цинка:



что приводит к его разрушению.

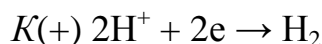
Окислитель – ион H^+ из раствора соляной кислоты. Сравнивая электродные потенциалы окислителя (см. табл. П. 4) и восстановителя, видно, что

$$\varphi_{2H^+/H_2} = +0,186 \text{ В} > \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76 \text{ В},$$

т.е. согласно ур. 3.5 процесс коррозии цинка возможен.

Катодный процесс – восстановление ионов водорода:

локализуется там, где он протекает с наибольшей скоростью, т.е. на металле, где наименьшее перенапряжение выделения водорода: $\eta_{\text{H}_2(\text{Zn})} = 0,83 \text{ В}$; $\eta_{\text{H}_2(\text{Fe})} = 0,36 \text{ В}$ (см. табл. П. 7).



Сравниваем электродные потенциалы окислителя, т.е. катодного процесса восстановления ионов водорода на железе и на цинке:

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2(\text{Fe})} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - \eta_{\text{H}_2(\text{Fe})} = 0,186 - 0,36 = -0,174 \text{ В},$$

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2(\text{Zn})} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - \eta_{\text{H}_2(\text{Zn})} = 0,186 - 0,83 = -0,644 \text{ В}.$$

Поскольку электродный потенциал процесса восстановления окислителя на железе более положительный, то катодный процесс (восстановление водорода) локализуется на железе. Скорость катодного процесса на железе выше, чем на цинке, поэтому общая скорость коррозии цинка в контакте с железом в кислой среде намного выше, чем чистого цинка.

Пример 4. Покажите, какие процессы протекают при атмосферной коррозии железа, если на поверхности металла имеются неровности, царапины, щели (коррозия при неравномерной аэрации, т.е. неравномерном доступе кислорода воздуха).

Решение. Рассматриваемая деталь изображена на рис. 6. Во влажной атмосфере на поверхности металла конденсируются водяные пары. В образовавшейся пленке влаги растворяются газы, жидкости и твердые вещества из воздуха, в результате чего раствор становится электропроводным и коррозия протекает по электрохимическому механизму.

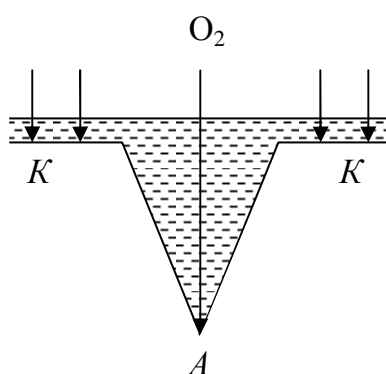
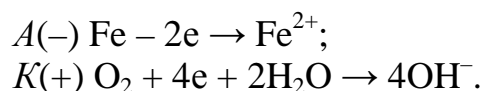
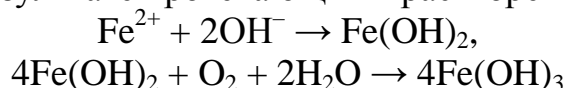


Рис. 6. Схема коррозии при неравномерной аэрации

Восстановитель – железо $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$, (см. табл. П. 3), окислитель – растворенный кислород $\varphi_{\text{O}_2/4\text{OH}^-} = +0,805 \text{ В}$, (см. табл. П. 4). В соответствии с ур. 3.4. коррозия возможна, т.к. $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 < \varphi_{\text{O}_2/4\text{OH}^-}$. Коррозионный процесс описывается уравнениями:



Найдем распределение катодных и анодных участков на поверхности металла. Для процесса восстановления O_2 наиболее медленной является стадия диффузии молекул растворенного в воде кислорода или кислорода из воздуха к поверхности металла. Поэтому там, где слой электролита наиболее тонок, концентрация кислорода выше, и катодный процесс на таких участках будет протекать с наибольшей скоростью. В данном случае такими участками будут участки поверхности около щели. В растворе на этих участках будут накапливаться продукты катодного процесса – OH^- -ионы. Металл в глубине щели, где катодный процесс затруднен, становится анодом и разрушается. Там накапливаются продукты анодного процесса Fe^{2+} -ионы. В результате протекающих в растворе вторичных процессов:

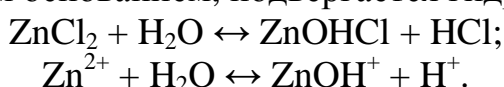


образуется обычный продукт атмосферной коррозии железа – ржавчина $FeO(OH)$.

Следовательно, в данном случае причиной разделения катодных и анодных участков является неодинаковый доступ кислорода воздуха к различным участкам поверхности корродирующего металла, т.е. *неравномерная аэрация*. Разрушаются в этом случае те участки металла, к которым затруднен доступ кислорода. Такой тип коррозии встречается очень часто в тех случаях, когда окислителем является растворенный в воде кислород или кислород из воздуха.

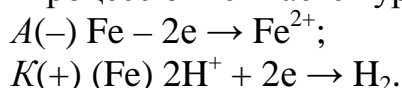
Пример 5. Коррозия железа в растворе соли $ZnCl_2$ протекает с водородной деполаризацией. Объясните это явление. Напишите соответствующие уравнения реакций.

Решение. Электродный потенциал окислителя – ионов цинка $\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76$ В (см. табл. П. 3) более отрицательный, чем электродный потенциал восстановителя – железа $\varphi_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44$ В, (см. табл. П. 3), поэтому железо не восстанавливает металлический цинк из данного раствора. Соль $ZnCl_2$, образованная сильной кислотой и слабым основанием, подвергается гидролизу по катиону:



Вследствие гидролиза соли $ZnCl_2$, среда становится кислой, $pH < 7$. В кислой среде окислителем является ион H^+ . Электродный потенциал окислителя в атмосфере воздуха $\varphi_{2H^+/H_2} = +0,186$ В (см. табл. П. 4) больше потенциала восстановителя – железа $\varphi_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44$ В, (см. табл. П. 3), поэтому, согласно ур. 3.4 коррозия железа, в растворе $ZnCl_2$ термодинамически возможна.

Коррозионный процесс описывается уравнениями:



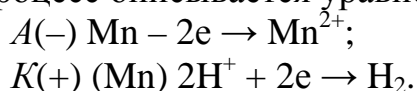
Анодные и катодные участки локализуются на железе.

Пример 6. Покажите, какие процессы протекают при коррозии марганца, в соляной кислоте. Как изменится скорость коррозии марганца, если к кислоте доба-

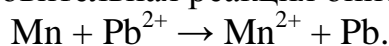
вить раствор соли $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Напишите уравнения катодных и анодных процессов, протекающих на воздухе в обоих случаях. Обоснуйте протекание этих процессов, используя данные табл. П. 3, 4 и 7.

Решение. Восстановитель – марганец $\varphi_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^0 = -1,18 \text{ В}$, (см. табл. П. 3), окислитель – ионы водорода кислоты $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = +0,186 \text{ В}$, (см. табл. П. 4). Коррозия термодинамически возможна, т.к. $\varphi_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^0 < \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$.

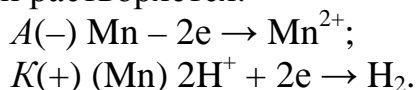
Анодные и катодные участки локализуются: в первом случае – на марганце. Коррозионный процесс описывается уравнениями:



Во втором случае марганец вытесняет из раствора соли $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ металлический свинец, т.к. $\varphi_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^0 = -1,18 \text{ В} < \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,13 \text{ В}$ (см. табл. П. 3). Протекающая окислительно-восстановительная реакция описывается уравнением:



Губчатая пленка металлического свинца на поверхности марганца экранирует марганец от действия окружающей среды (кислоты) и способствует возникновению локального микрогальванического элемента $\text{Mn} | \text{H}^+ | \text{Pb}$. При этом марганец работает анодом и растворяется:



Катодный процесс идет с большой скоростью тоже на марганце, т.к. $\eta_{\text{H}_2(\text{Mn})} = 0,5 \text{ В} \ll \eta_{\text{H}_2(\text{Pb})} = 1,23 \text{ В}$ (см. табл. П. 7). Но, поскольку поверхность марганца экранирована металлическим свинцом, а скорость выделения водорода на свинце очень мала, то в целом скорость коррозии марганца в соляной кислоте при добавлении раствора нитрата свинца резко уменьшается.

Пример 7. Как можно уменьшить скорость коррозии, т.е. защитить металл от коррозии?

Решение. Важнейшими методами защиты металлов от коррозии являются следующие.

1. Увеличение сопротивления среды путем нанесения на металл различных покрытий (органических, например, лакокрасочных; неорганических, например, оксидных и т.д.).

2. Нанесение металлических покрытий. Они могут быть катодными (покрытие менее активным металлом) и анодными (покрытие более активным металлом). При нарушении покрытия коррозия протекает так же, как при любом контакте двух металлов.

3. Обработка коррозионной среды. Нейтрализация кислых сред – кислых шахтных вод и кислых грунтов (в целях защиты газо- и трубопроводов) производится с помощью оксида кальция. Обескислороживание (деаэрация) воды осуществляется: нагреванием раствора (термическая деаэрация) и продуванием раство-

ра инертным газом. Обработка коррозионной среды производится также применением замедлителей коррозии (ингибиторов) жидких коррозионных сред. Ингибиторы уменьшают скорость коррозии, главным образом, за счет увеличения анодной или катодной поляризации.

4. Электрохимическая защита – протекторная (контакт защищаемого металла с более активным металлом-протектором), а также катодная или анодная защита (с помощью подключения к внешнему источнику тока).

5. Легирование – введение в металл добавок хрома, никеля и др. металлов, способствующих переходу сплава в пассивное состояние.

При этом пассивность наступает в результате образования на поверхности металла особых беспористых нерастворимых пленок (оксидов, иногда гидроксидов и солей). Такие пленки свободно пропускают электроны, но не пропускают ионы металла в раствор, т.е. резко тормозят процесс окисления и, следовательно, увеличивают анодную поляризацию. В результате скорость коррозии уменьшается практически до нуля. Пассивные пленки могут образоваться на поверхности под действием сильных окислителей (O_2 , HNO_3 конц. и H_2SO_4 конц., ионов $Cr_2O_7^{2-}$, NO_2^- и некоторых других).

Нарушение пассивности может происходить при механическом повреждении пассивной пленки, повышении температуры, действии энергичных активаторов электрохимической коррозии – ионов Cl^- , Br^- , I^- которые, сорбируясь на поверхности оксидной пленки вытесняют и замещают в ней ионы кислорода, за счет чего оксидная пленка на металле растворяется, что приводит к образованию пор с соответствующим ускорением анодного процесса, т.е. коррозии металла.

Лабораторная работа №3

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

ВНИМАНИЕ! При проведении лабораторной работы выполняйте следующие правила.

1. Не расходуйте реактивов больше требуемого количества. Для каждого опыта используйте только по одному кусочку металла.
2. Не выливайте избыток реактива из пробирки обратно в склянку.
3. При необходимости нагрейте содержимое пробирки, используя специальные держатели. При нагревании обращайтесь отверстие пробирки от себя и соседей.
4. Не зажигайте спиртовку от спиртовки.
5. Сухие вещества насыпайте в пробирки специальной ложечкой или шпателем.

По окончании опытов не выбрасывайте остатки металлов в раковину, вытряхните их в специальную чашку (в вытяжном шкафу).

Цель работы. Закрепление и углубление знаний по теме «Коррозия металлов». Обоснование причин возникновения электрохимической коррозии металлов в кислых и нейтральных средах. Оценка защитных свойств металлических покрытий и поведение оксидных пленок на металлах. Исследование влияния ингибиторов на скорость коррозии различных металлов.

Приборы и реактивы: металлы – цинк, алюминий в гранулах, железо, медная проволока, оцинкованное и луженое железо, стальная пластина. Спиртовой раствор фенолфталеина, смесь (3%-ный раствор NaCl + 10%-ный раствор $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + спиртовой раствор фенолфталеина), растворы солей (FeSO_4 , CuSO_4 , NaCl , BiCl_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), растворы кислот (H_2SO_4 , HCl).

Опыт 1. Кислотная коррозия при контакте двух металлов (коррозия с водородной деполяризацией)

Налейте в пробирку 4–5 мл разбавленной серной кислоты и поместите туда кусочек цинка. Наблюдайте выделение водорода.

Опустите в эту же пробирку, зачищенную медную проволоку, не касаясь ею цинка. Наблюдается ли выделение водорода на поверхности меди? Коснитесь медной проволокой цинка. Как изменилась скорость выделения водорода? На каком металле выделяется водород?

Напишите уравнения электродных процессов на анодных и катодных участках при коррозии чистого цинка и цинка в контакте с медью в кислой среде.

Обоснуйте наблюдаемые явления, используя величины электродных потенциалов и величины перенапряжения водорода на исследуемых металлах (см. табл. П. 3, 4 и 7).

*Опыт 2. Коррозия в нейтральной водной среде при контакте двух металлов
(коррозия с кислородной деполяризацией)*

Вариант 1. Коррозия цинка в контакте с медью в нейтральной водной среде.

Налейте в пробирку 5–6 мл 3%-ного раствора хлорида натрия, добавьте к нему 5–6 капель фенолфталеина. Поместите в раствор зачищенную наждачной бумагой медную проволоку, обвитую цинковой проволокой. Наблюдайте через 5–7 мин появление розовой окраски. На каком металле она появляется?

Напишите уравнения электродных процессов на анодных и катодных участках, при коррозии цинка в контакте с медью, в нейтральной среде со свободным доступом воздуха. Объясните изменение окраски раствора. Обоснуйте наблюдаемые явления, используя величины стандартных электродных потенциалов (см. табл. П. 3, 4 и 7).

Вариант 2. Коррозия цинка в контакте с железом в нейтральной водной среде.

Налейте в пробирку 5–6 мл 3%-ного раствора хлорида натрия, добавьте к нему 5–6 капель фенолфталеина. Поместите в раствор, зачищенный железный гвоздь, обвитый цинковой проволокой. Наблюдайте через 5–7 мин появление розовой окраски. На каком металле она появляется?

Напишите уравнения электродных процессов на анодных и катодных участках, при коррозии цинка в контакте с железом, в нейтральной среде со свободным доступом воздуха. Объясните изменение окраски раствора. Обоснуйте наблюдаемые явления, используя величины стандартных электродных потенциалов (см. табл. П. 3, 4 и 7).

Вариант 3. Коррозия железа в контакте с медью в нейтральной водной среде.

Прделайте качественную реакцию на Fe^{2+} -ион. Для этого налейте в пробирку 2–3 мл раствора соли FeSO_4 и добавьте несколько капель раствора красной кровяной соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Что наблюдаете? Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения прделанной качественной реакции.

Налейте в пробирку 5–6 мл 3%-ного раствора хлорида натрия, добавьте к нему 5–6 капель фенолфталеина. Поместите в раствор зачищенную наждачной бумагой медную проволоку, обвитую железной (стальной) проволокой. Наблюдайте через 5–7 мин появление розовой окраски. На каком металле она появляется?

Добавьте в раствор несколько капель раствора красной кровяной соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Наблюдайте появление синей окраски.

Напишите уравнения электродных процессов на анодных и катодных участках, при коррозии железа в контакте с медью, в нейтральной среде со свободным доступом воздуха. Объясните изменения окраски раствора. Обоснуйте наблюдаемые явления, используя величины стандартных электродных потенциалов (см. табл. П. 3, 4 и 7).

Опыт 3. Коррозия при неравномерной аэрации (атмосферная коррозия стали)

Проделайте качественную реакцию на Fe^{2+} -ион. Для этого налейте в пробирку 2–3 мл раствора соли FeSO_4 и добавьте несколько капель раствора красной кровяной соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Что наблюдаете? Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения качественной реакции.

Зачистите наждачной бумагой стальную пластину, промойте зачищенную поверхность водой и просушите фильтровальной бумагой. Нанесите на чистую поверхность металла пипеткой каплю 3%-ного раствора NaCl , к которому добавлен 10%-ный раствор $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и спиртовой раствор фенолфталеина. Пронаблюдайте, в какой части капли через некоторое время появится розовое окрашивание, а в какой – синее.

Напишите уравнения электродных процессов на анодных и катодных участках при коррозии стальной пластины в нейтральной среде со свободным доступом воздуха. Объясните изменения окраски раствора. Обоснуйте разделение катодных и анодных участков на поверхности пластины под каплей.

Опыт 4. Защитные металлические покрытия

Проделайте качественную реакцию на Fe^{2+} -ион. Для этого налейте в пробирку 2–3 мл раствора соли FeSO_4 и добавьте несколько капель раствора красной кровяной соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Что наблюдаете? Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения качественной реакции.

Налейте в две пробирки по 3–4 мл разбавленной серной кислоты. Добавьте в каждую пробирку по 2–3 капли раствора красной кровяной соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Сделайте гвоздем глубокие царапины на поверхности оцинкованного железа и луженого (покрытого оловом) железа. Опустите эти пластины в пробирки с разбавленной серной кислотой. Поставьте пробирки в штатив. Через 5–7 мин отметьте, на какой пластинке появится синее окрашивание вблизи царапины и на торцах.

Напишите уравнения электродных процессов на анодных и катодных участках металлов. Обоснуйте наблюдаемые явления, используя величины стандартных электродных потенциалов металлов и перенапряжение выделения водорода на них (см. табл. П. 3, 4 и 7). Где локализуются катодные участки?

Укажите тип каждого покрытия (анодное или катодное). Какое из покрытий надежно защитит железо от коррозии?

Опыт 5. Защитные оксидные пленки на металлах и их разрушение

Налейте в две пробирки по 2–3 мл 1%-ного раствора сульфата меди (II) CuSO_4 . Опустите в каждую пробирку по кусочку (грануле) алюминия. Что наблюдаете?

Добавьте в одну из пробирок немного сухого хлорида калия. В какой из пробирок наблюдается образование хлопьевидной металлической меди темно-красного цвета и выделение пузырьков газа?

Напишите уравнение окислительно-восстановительной реакции взаимодействия алюминия с раствором CuSO_4 . Обоснуйте протекание этой реакции, используя величины электродных потенциалов (см. табл. П. 3).

Как изменится pH среды при растворении соли CuSO_4 в воде, если эта соль образованная слабым основанием и сильной кислотой, подвергается гидролизу. Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения гидролиза этой соли.

Напишите уравнения анодных и катодных процессов, протекающих при коррозии алюминия в контакте с медью. Обоснуйте протекание этих процессов, используя величины стандартных электродных потенциалов металлов и перенапряжение выделения водорода на них (см. табл. П. 3, 4 и 7). Где локализуются катодные участки?

Проанализируйте, какую роль играют хлорид-ионы, добавленные в одну из пробирок, при коррозии алюминия в растворе CuSO_4 .

Опыт 6. Термическое оксидирование стали

Тщательно зачистите стальную пластину наждачной бумагой. Зажмите один конец пластины держателем, другой поместите над пламенем горелки. Грейте пластину в течение 3 мин до появления цветов побежалости, т.е. до образования тончайшей оксидной пленки¹. Охладите пластину под струей воды. Высушите фильтровальной бумагой и зачистите один край пластины, который не был в области пламени, наждачной бумагой.

Нанесите пипеткой по всей длине пластины, начиная от зачищенного края, примерно на равном расстоянии три капли раствора сульфата меди. Наблюдайте появление металлической меди (красное пятно).

Напишите уравнения катодного и анодного процессов, протекающих при коррозии железа в растворе CuSO_4 . Оцените защитные свойства полученной оксидной пленки на железе по скорости выделения меди.

Опыт 7. Влияние ингибитора на скорость коррозии железа в кислой среде

Налейте в две пробирки по 3–4 мл раствора разбавленной соляной кислоты. Поместите в каждую из пробирок железные пластинки (гвоздики). Наблюдайте выделение водорода. Если реакция идет медленно, слегка подогрейте обе пробирки.

Добавьте в одну из пробирок 4–5 капель раствора соли висмута BiCl_3 . Что наблюдаете? Объясните наблюдаемые эффекты, используя данные табл. П. 3, 4 и 7.

¹ Оксидные пленки ввиду неодинаковой толщины и стехиометрии вызывают различную интерференцию света и поэтому окрашены в разные цвета.

Опыт 8. Пассивирование стали раствором дихромата калия

Зачистите наждачной бумагой и протрите для обезжиривания спиртом (ацетоном) два железных образца (гвозди). Поместите один образец в 5%-ный раствор дихромата калия на 5 мин.

Извлеките образец, промойте водой, просушите фильтровальной бумагой и поместите его в пробирку с 1%-ным раствором сульфата меди. Отметьте, через сколько секунд на данном образце появится медь – пятно красного цвета.

Поместите второй образец из железа, без предварительной пассивации в растворе дихромата калия, в пробирку с 1%-ным раствором сульфата меди. Отметьте, через сколько секунд на данном образце появится медь.

Напишите уравнения анодного и катодного процессов при коррозии железа в растворе CuSO_4 . Обоснуйте протекание этих процессов, используя величины стандартных электродных потенциалов металлов (см. табл. П. 3). Сравните результаты обоих опытов. Объясните наблюдаемые явления.

Вопросы и задачи для самостоятельного решения

Вариант 1

1. Какой (какие) из приведенных ниже случаев окисления титана относятся к химической коррозии:

- а) титан в парах серы;
- б) титан в 80%-ной серной кислоте;
- в) титан в расплаве NaOH ;
- г) титан в растворе HF .

2. Рассчитайте условие сплошности оксидной пленки на поверхности натрия, плотность которого составляет $0,971 \text{ г/см}^3$. Обладает ли такая оксидная пленка защитными свойствами?

3. Какой из приведенных ниже окислителей может вызвать электрохимическую коррозию серебра: а) H^+ , $pH < 7$; б) H^+ , $pH = 7$, при $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$; в) O_2 , $pH = 7$; г) O_2 , $pH > 7$? Обоснуйте ваш выбор. Для выбранного случая напишите уравнения катодного и анодного процессов.

4. Напишите уравнения катодного и анодного процессов при коррозии цинка в кислой среде. В контакте, с какими из приведенных ниже металлов, скорость коррозии цинка будет наибольшая: а) Pb ; б) Fe . Ответ обоснуйте расчетами электродного потенциала окислителя (катодного процесса).

5. Какой из перечисленных ниже металлов можно использовать в качестве протектора для защиты стальных конструкций (на основе железа) от коррозии: а) медь; б) цинк; в) кадмий; г) магний? Обоснуйте ваш выбор сравнением электродных потенциалов металлов.

Вариант 2

1. Какой (какие) из приведенных ниже случаев окисления меди относятся к электрохимической коррозии:

- а) медь в разбавленной азотной кислоте;
- б) медь в концентрированной азотной кислоте;
- в) медь при нагревании с серой, селеном и теллуrom; г) медь во влажном воздухе в присутствии CO_2 и H_2S .

2. Рассчитайте условие сплошности оксидной пленки на поверхности серебра, плотность которого составляет $10,5 \text{ г/см}^3$, если плотность оксида серебра Ag_2O равна $7,25 \text{ г/см}^3$. Обладает ли такая оксидная пленка защитными свойствами?

3. Определите, какая составляющая сплава при контакте двух металлов Fe/Ni будет разрушаться в кислой среде. Напишите уравнения анодного и катодного процессов. На основании расчетов электродного потенциала окислителя (катодного процесса), определите, на каком из металлов скорость катодного процесса будет больше.

4. Напишите уравнения катодного и анодного процессов при коррозии цинка в морской воде. Ответ обоснуйте величинами электродных потенциалов окислителя и восстановителя.

5. Какие из перечисленных ниже процессов являются примерами нанесения анодного покрытия на металлы: а) хромирование железа; б) цинкование магния; в) серебрение алюминия; г) хромирование меди? Обоснуйте ваш выбор сравнением электродных потенциалов металлов.

Вариант 3

1. Какой (какие) из приведенных ниже случаев окисления металлов относится к химической коррозии:

- а) магний в морской воде;
- б) золото в атмосфере сухого хлора;
- в) железо в соляной кислоте;
- г) медь в атмосфере воздуха при нагревании.

2. Рассчитайте условие сплошности оксидной пленки на поверхности хрома, плотность которого составляет $7,2 \text{ г/см}^3$, если плотность оксида хрома CrO_3 равна $2,8 \text{ г/см}^3$. Обладает ли такая оксидная пленка защитными свойствами?

3. Две железные пластины, частично покрытые: одна – цинком, другая – серебром, находятся во влажной атмосфере воздуха. На какой из этих пластин быстрее появится ржавчина? Почему? Для выбранного случая напишите уравнения катодного и анодного процессов.

4. Алюминиевая пластина опущена в раствор соляной кислоты. Если к алюминиевой пластине в растворе прикоснуться кобальтовой проволокой, то на последней начнется бурное выделение водорода. Составьте уравнения анодного и катодного процессов при коррозии чистого алюминия и алюминия в контакте с кобаль-

том в кислой среде. На основании расчетов электродного потенциала окислителя (катодного процесса) обоснуйте наблюдаемые явления.

5. Для каких из перечисленных ниже металлов цинк можно использовать в качестве протектора: а) магний; б) железо; в) медь; г) титан? Обоснуйте ваш выбор сравнением электродных потенциалов металлов.

Вариант 4

1. Какой (какие) из приведенных ниже случаев окисления металлов относятся к электрохимической коррозии:

- а) алюминий в водном растворе NaOH;
- б) серебро в атмосфере воздуха при нагревании;
- в) железо при нагревании с парами серы и брома;
- г) хром в расплаве KOH.

2. Рассчитайте условие сплошности оксидной пленки на поверхности бария, плотность которого составляет $3,74 \text{ г/см}^3$, если плотность его оксида равна $5,32 \text{ г/см}^3$. Обладает ли такая оксидная пленка защитными свойствами?

3. Напишите уравнения катодного и анодного процессов, протекающих при коррозии меди, частично покрытой серебром и погруженной в воду с растворенным в ней кислородом. Обоснуйте протекание этих процессов, используя величины электродных потенциалов окислителя и восстановителя.

4. Почему происходит обесцинкование латуни (сплав цинка и меди) в кислой среде? Напишите уравнения анодного и катодного процессов при коррозии сплава. На основании расчетов электродного потенциала окислителя (катодного процесса), определите, на какой составляющей сплава катодный процесс протекает интенсивнее.

5. Какие из перечисленных ниже процессов являются примерами нанесения катодного покрытия на металлы: а) цинкование железа; б) меднение магния; в) хромирование алюминия; г) никелирование меди? Обоснуйте ваш выбор сравнением электродных потенциалов металлов.

4. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Электролиз – это окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при пропускании электрического тока через раствор или расплав электролита. Так как электролиз – это не самопроизвольный электрохимический процесс, то для него $\Delta G > 0$, т.е. изменение энергии Гиббса противоположно по знаку ΔG для процессов, протекающих в химических гальванических элементах и при электрохимической коррозии. В этом случае изменение энергии Гиббса процесса электролиза определяется по формуле

$$\Delta G = nFU_p, \quad (4.1)$$

где n – число электронов, участвующих в процессе; F – постоянная Фарадея; U_p – разность равновесных потенциалов электродов (катода и анода).

В процессе электролиза происходит превращение части электрической энергии в энергию химической реакции, поэтому электролиз – это процесс обратный работе гальванического элемента. Устройство для проведения электролиза, называемое *электролизером*, состоит из двух (системы) электродов, один (или несколько) подсоединен к положительному полюсу источника тока и служит анодом $A(+)$, на котором происходит процесс окисления, а второй электрод (или несколько) – к отрицательному полюсу, и служит катодом $K(-)$, на поверхности которого происходит процесс восстановления. При прохождении тока изменяются потенциалы электродов электролизера, т.е. возникает электрохимическая поляризация. При этом потенциал катода становится более отрицательным, а потенциал анода – более положительным (рис. 7). Вследствие этого разность потенциалов электродов при прохождении тока (напряжение разложения) $U_{np} = \phi_a^i - \phi_k^i$ при электролизе больше, чем разность равновесных потенциалов анода и катода

$$U_p = \phi_a^0 - \phi_k^0 \quad (4.2)$$

Напряжение разложения U_{np} – это наименьшая разность потенциалов, необходимая для проведения электролиза с заметной скоростью:

$$U_{np} = (\phi_a + \eta_a) - (\phi_k - \eta_k) = |-\varepsilon_{np}|. \quad (4.3)$$

Напряжение на клеммах электролизера складывается из равновесных потенциалов U_p , поляризации анода η_a и катода η_k , а также омического падения напряжения в проводниках R_1 и растворе $R_2 - I(R_1 + R_2)$:

$$U_{эл} = U_p + \eta_a + \eta_k + I(R_1 + R_2) \text{ или } U_{эл} = U_{np} + I(R_1 + R_2), \quad (4.4)$$

где I – сила тока, А.

Таким образом, напряжение электролизера с увеличением силы тока возрастает вследствие поляризации и омических потерь. Увеличение напряжения по сравнению с U_p приводит к большому расходу электрической энергии по сравнению с энергией, рассчитанной по уравнениям химической термодинамики. Внутреннее сопротивление электролизера можно снизить за счет применения электролита с высокой удельной электрической проводимостью, повышением температуры и уменьшением расстояния между электродами. Поляризация (концентрационная и электрохимическая) может быть снижена увеличением поверхности электродов,

температуры, концентрации реагента, перемешиванием, а также уменьшением силы тока и применением электродов-катализаторов.

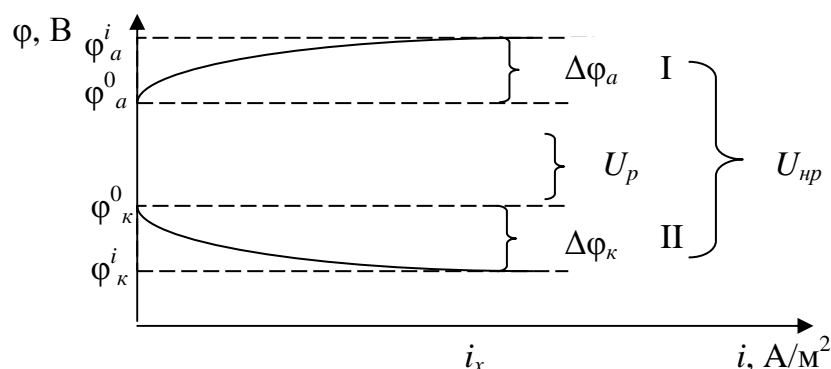


Рис. 7. Поляризация электродов при электролизе: I – анодная поляризационная кривая; II – катодная поляризационная кривая; U_p – разность равновесных потенциалов; $U_{нр}$ – напряжение разложения; ϕ_a и ϕ_κ – равновесные потенциалы анода и катода; ϕ_a^i и ϕ_κ^i – потенциалы анода и катода в процессе электролиза; i_x – изменение плотности тока в момент времени x ; $\Delta\phi_a$ – изменение потенциала анода; $\Delta\phi_\kappa$ – изменение потенциала катода

Большое влияние на протекание процессов электролиза оказывает природа электродов, и прежде всего, анодов. Различают нерастворимые и растворимые аноды. В качестве *нерастворимых анодов* применяют графит, золото и платиновые металлы, PbO_2 , RuO_2 и другие вещества, имеющие большие положительные значения равновесных электродных потенциалов. Некоторые металлы практически не растворяются из-за высокой анодной поляризации, например, никель и железо в щелочном растворе, титан, тантал, нержавеющая сталь.

Растворимые электроды окисляются в процессе электролиза и в виде ионов переходят в раствор электролита. Рассмотрение электрохимических процессов в случае отсутствия перегородки между анодным и катодным пространством следует начинать с процессов окисления на аноде, т.к. возможно растворение (окисление) анода, переход ионов растворенного металла в катодное пространство и восстановление этих ионов на катоде.

Пример 1. Какие ионы и в какой последовательности будут восстанавливаться на катоде в процессе электролиза раствора электролита?

Решение. При электролизе растворов вещества разлагаются постоянным током на положительно и отрицательно заряженные ионы (*катионы* и *анионы*). *Катод* – электрод, подключенный к отрицательному полюсу источника постоянного тока. К катоду $K(-)$ при электролизе направляются положительно заряженные ионы (катионы H^+ и Me^{n+}) и полярные молекулы, которые ориентируются к катоду положительным полюсом, например, диполь воды H_2O . Положительные ионы или положительно заряженные части полярных молекул являются окислителями, на катоде они присоединяют электроны и восстанавливаются. Возможные процессы на катоде: 1) $H^+ + e = H^0$; 2) $Me^{n+} + ne = Me^0$; 3) $H-OH + e = H^0 + OH^-$.

Легче всего электроны принимают ионы, с более положительным электродным потенциалом: Au^{3+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+} , H^+ , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} . Таким образом, на катоде восстанавливается более активный окислитель. Ионы более активных металлов: Al^{3+} , Mg^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Li^+ из водных растворов не восстанавливаются. Их можно получить только электролизом соответствующих расплавленных электролитов.

Пример 2. Какие ионы и в какой последовательности будут окисляться на аноде при электролизе раствора электролита?

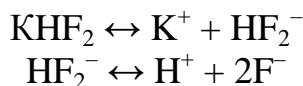
Решение. Анод – электрод, подключенный к положительному полюсу источника тока. К аноду $A(+)$ направляются отрицательно заряженные ионы (анионы): галогенов (Hal^-), S^{2-} , OH^- , NO_3^- , SO_4^{2-} и полярные молекулы, которые ориентируются своим отрицательным полюсом относительно анода. Анод является акцептором электронов, поэтому анионы – восстановители отдают электроны на аноде и при этом окисляются. В первую очередь окисляются ионы с более отрицательным электродным потенциалом, т.е. более активный восстановитель, таковыми являются анионы бескислородных кислот, далее гидроксид ионы и, наконец, анионы кислородсодержащих кислот.

Анионы можно расположить в ряд по мере уменьшения их восстановительной активности в следующем порядке: S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^- , OH^- (НОН), NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , F^- . Это связано с соответствующим увеличением значений электродных потенциалов этих анионов (см. табл. П. 5).

Анионы, кислородсодержащих кислот (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}), а также ионы F^- в водных растворах не окисляются, так как электродный потенциал гидроксид-ионов полярных молекул воды, более отрицательный (см. табл. П. 5), и скорее всего в водных растворах этих анионов на аноде будет протекать процесс окисления OH^- -ионов из воды: $A(+)$ $2\text{НОН} - 4e = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$.

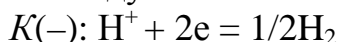
Пример 3. Как протекает электролиз соли KHF_2 : а) в расплавленном состоянии; б) в нейтральном водном растворе в стандартных условиях. Написать электронные уравнения электродных процессов и суммарные уравнения процесса электролиза в случаях а) и б). Условия проведения электролиза: электроды нерастворимые (графит), активность ионов в водном растворе для случая б) равна 1 моль/л, среда нейтральная $pH = 7$, температура 298 К.

Решение. а) В расплаве в подвижном состоянии находятся следующие ионы:

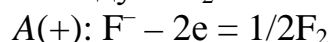


Эти ионы направляются:

к катоду: K^+ и H^+



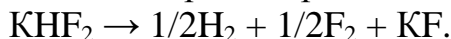
к аноду: HF_2^- и F^-



Ионы водорода восстанавливаются на катоде, т.к. стандартный электродный потенциал $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,0$ В гораздо выше стандартного электродного потенциала

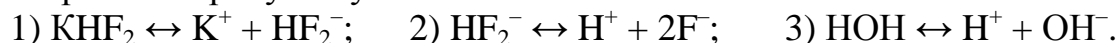
калия в расплаве $\varphi_{K^+/K}^0 = -2,693$ В, т.е. ионы водорода более активные окислители. На аноде окисляются фторид-ионы $\varphi_{F_2/2F^-}^0 = +2,87$ В (см. табл. П.5).

Суммарное уравнение реакции электролиза расплава соли:



Следует заметить, что в расплав электролита постоянно добавляется KHF_2 , так как, продукт реакции KF имеет более высокую температуру плавления.

б) В водном растворе соли KHF_2 необходимо учитывать присутствие воды, ионы которой могут окисляться на аноде и восстанавливаться на катоде. Итак, в растворе соли присутствуют ионы:

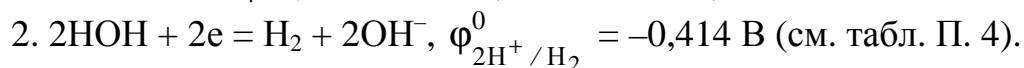
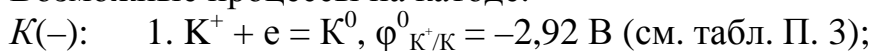


Эти ионы направляются к электродам:

к катоду: K^+ и H^+

к аноду: F^- , OH^- из воды

Возможные процессы на катоде:

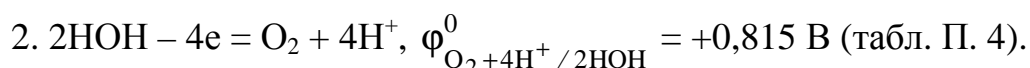
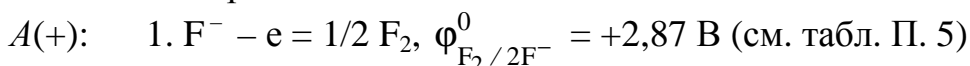


Рассчитываем потенциал водородного электрода с учетом перенапряжения выделения водорода (см. табл. П. 7) на графитовом электроде:

$$\varphi_{2H^+/H_2} = \varphi_{2H^+/H_2}^0 - \eta_{H_2}(\text{графит}) = -0,414 - 0,65 = -1,064 \text{ В.}$$

На катоде в первую очередь протекает процесс с большим электродным потенциалом, т.е. восстанавливается (принимает электроны) более активный окислитель. Т.к., $\varphi_{2H^+/H_2} > \varphi_{K^+/K}^0$, то на катоде протекает 2-ой процесс.

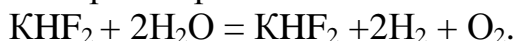
Возможные процессы на аноде:



Рассчитываем потенциал второго процесса (окисление кислорода из воды) с учетом перенапряжения выделения кислорода на графитовом электроде (см. табл. П. 7):

$$\varphi_{O_2+4H^+/2HON} = \varphi_{O_2+4H^+/2HON}^0 + \eta_{O_2}(\text{графит}) = +0,815 + 1,1 = +1,915 \text{ В.}$$

На аноде в первую очередь протекает процесс с меньшим электродным потенциалом, т.е. окисляется (отдает электроны) более активный восстановитель. Так как, $\varphi_{O_2+4H^+/2HON} < \varphi_{F_2/2F^-}^0$, то на аноде протекает 2-ой процесс. Суммарное уравнение реакции электролиза раствора соли:



Итак, в процессе электролиза раствора соли KHF_2 претерпевает превращения только вода. Такая запись электронных уравнений наглядно показывает разницу процессов электролиза, протекающих на графитовых электродах при электролизе расплава и раствора соли KHF_2 .

Пример 4. На электрохимическое рафинирование в водном растворе серной кислоты поступил черновой никель, содержащий примеси цинка и меди. Никель использовался в качестве катода и анода. Какие процессы будут протекать на аноде и катоде в условиях воздуха? Какое время нужно для проведения рафинирования черного никеля при силе тока 1000 А, чтобы выделилось 10 кг никеля при выходе по току 0,98.

Решение. В растворе серной кислоты присутствуют ионы H^+ , SO_4^{2-} и OH^- из воды:



Рафинирование – электрохимический способ очистки металла (никеля) от примесей. Анод – очищаемый металл, т.е. Ni с примесями Zn и Cu. Так как электродный потенциал $\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76 \text{ В} < \varphi_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0,25 \text{ В} < \varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,34 \text{ В}$, (см. табл. П. 3) то первый процесс при рафинировании – это окисление примесей цинка, затем – основного металла (никеля). Примеси меди в разбавленной серной кислоте не растворяются, а выпадают в осадок (шлам) в виде частиц металла по окончании процесса.

Процессы на аноде: А(+)

1. $Zn - 2e = Zn^{2+}$;
2. $Ni - 2e = Ni^{2+}$.

Поскольку $\varphi_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0,25 \text{ В} > \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76 \text{ В}$ и концентрация ионов никеля выше, чем концентрация ионов цинка, то на катоде осаждается чистый никель (процесс 2). Однако в начале процесса, когда в растворе отсутствуют ионы Ni^{2+} , на катоде выделяется водород, несмотря на то, что электродный потенциал водорода в условиях процесса электролиза, более положительный чем у никеля (см. табл. П. 3, 4, 7).

$$\varphi_{2H^+/H_2} = \varphi_{2H^+/H_2}^0 - \eta_{H_2(Ni)} = 0,186 - 0,3 = -0,114 \text{ В}.$$

Процессы на катоде: К(-)

1. $2H^+ + 2e = H_2$;
2. $Ni^{2+} + 2e = Ni$.

Согласно закону Фарадея, время рафинирования никелевого анода с примесями цинка и меди равно:

$$\tau = m_{Ni} \cdot F / (M_{экв.Ni} \cdot I \cdot B_{Ni}),$$

где τ – время, протекания электролиза, с; m_{Ni} – масса никеля, г; F – число Фарадея (постоянная = 96500 А·с/моль); $M_{экв.Ni}$ – молярная масса эквивалентов Ni, г/моль; I – сила тока, А ($Q = I \cdot t$ количество электричества, Кл); B_{Ni} – выход вещества (никеля) по току.

$$\text{Итак, } \tau = 10000 \cdot 96500 / (29,5 \cdot 1000 \cdot 0,98) = 33379 \text{ с}.$$

Для проведения рафинирования черного никеля необходимо 9 час 30 мин.

Пример 5. Сколько времени необходимо для электрохимического фрезерования в титановой заготовке канавки длиной 10 см, шириной 1 см, глубиной 0,1 см при силе тока, равной 110 А и выходе по току 91% в водном растворе поваренной соли (NaCl). Плотность титана 4,5 г/см³.

Решение. Расчет проводим согласно закону Фарадея:

$$m_{Ti} = (M_{экв.Ti} \cdot I \cdot \tau \cdot B_{Ti}) / F, \text{ отсюда } \tau = (m_{Ti} \cdot F) / (M_{экв.Ti} \cdot I \cdot B_{Ti}) = (V_{Ti} \cdot \rho_{Ti} \cdot F) / (M_{экв.Ti} \cdot I \cdot B_{Ti});$$

где τ – время электролиза, с; m_{Ti} – масса титана, г; $M_{\text{экв. Ti}}$ – молярная масса эквивалентов титана г/моль; I – сила тока, А; F – число Фарадея; V – объем канавки при фрезеровании титановой заготовки ($V = \text{длина канавки} \times \text{ширина канавки} \times \text{глубину канавки}$); ρ_{Ti} – плотность титана г/см³; B_{Ti} – выход вещества по току.

Итак, $\tau = (10 \cdot 1 \cdot 0,1) \cdot 4,5 \cdot 96500 / (24 \cdot 110 \cdot 0,91) = 181 \text{ с} \approx 3 \text{ часа}$.

Пример 6. Какое количество кислорода выделится на аноде при электролизе раствора нитрата серебра, если на катоде выделяется 216 г серебра?

Решение. В растворе присутствуют ионы: Ag^+ , NO_3^- , H^+ и OH^- из воды.

Процесс на катоде: $\text{K}(-) \text{Ag}^+ + e = \text{Ag}^0$

Процесс на аноде: $\text{A}(+) 2\text{H}_2\text{O} - 4e = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$

В первую очередь необходимо определить эквивалентное количество серебра, которое выделилось на катоде.

$n_{\text{экв. Ag}} = m_{\text{Ag}} / M_{\text{экв. Ag}} = 216 / 108 = 2$ моль. Если на катоде выделилось 2 моль серебра, то на аноде выделится 2 моль кислорода ($M_{\text{экв. O}_2} = 32 / 4 = 8$ г/моль), а ($V_{\text{экв. O}_2} = 22,4 / 4 = 5,6$ л/моль), тогда:

$$m_{\text{O}_2} = n_{\text{экв. O}_2} \cdot M_{\text{экв. O}_2} = 2 \cdot 8 = 16 \text{ г};$$

$$V_{\text{O}_2} = n_{\text{экв. O}_2} \cdot V_{\text{экв. O}_2} = 2 \cdot 5,6 = 11,2 \text{ л}.$$

Лабораторная работа №4

ЭЛЕКТРОЛИЗ

Цель работы. Рассчитать и определить возможные процессы, протекающие на электродах. Обнаружить и подтвердить продукты электролиза на опыте.

Приборы и реактивы: источник постоянного тока (выпрямитель), электролизер (U-образная трубка на штативе), графитовые электроды, водные растворы солей определенной концентрации.

Опыт 1. Электролиз растворов солей с нерастворимыми электродами

А. Электролиз раствора иодида калия

Напишите уравнения катодного и анодного процессов, протекающих в естественно аэрированной среде раствора соли иодида калия ($pH \approx 7$) при электролизе на графитовых электродах. Налейте в стеклянную U-образную трубку на $3/4$ ее объема раствора иодида калия и добавьте в каждое колено трубки по 5–6 капель фенолфталеина. Опустите в оба колена электролизера графитовые электроды и подключите их к источнику постоянного тока. Какой из электродов работает в качестве катода, а какой – в качестве анода? Появление, каких ионов обусловило окрашивание раствора фенолфталеина в красный цвет? Что происходит с иодид-ионами?

Напишите суммарное уравнение процесса электролиза раствора соли иодида калия.

Б. Электролиз раствора бромида калия

Напишите уравнения катодного и анодного процессов, протекающих в естественно аэрированной среде раствора соли бромида калия ($pH \approx 7$) при электролизе на графитовых электродах. Налейте в стеклянную U-образную трубку на $3/4$ ее объема раствора бромида калия и добавьте в каждое колено трубки по 5–6 капель фенолфталеина. Опустите в оба колена электролизера графитовые электроды и подключите их к источнику постоянного тока. Какой из электродов работает в качестве катода, а какой – в качестве анода? Появление, каких ионов обусловило окрашивание раствора фенолфталеина в красный цвет? Что происходит с бромид-ионами?

Напишите суммарное уравнение процесса электролиза раствора соли бромида калия.

В. Электролиз раствора сульфата натрия

Напишите уравнения катодного и анодного процессов, протекающих в естественно аэрированной среде раствора соли сульфата натрия ($pH \approx 7$) при электролизе на графитовых электродах. Налейте в стеклянную U-образную трубку на $3/4$ ее объема раствора сульфата натрия и добавьте в каждое колено трубки по 5–6 капель лакмуса. Опустите в оба колена электролизера графитовые электроды и подключите их к источнику постоянного тока. Какой из электродов работает в качестве катода, а какой – в качестве анода? Появление, каких ионов обусловило ок-

рашивание раствора лакмуса в розовый цвет? Появление, каких ионов обусловило окрашивание раствора в синий цвет?

Напишите суммарное уравнение процесса электролиза раствора соли сульфата натрия.

Г. Электролиз раствора сульфата магния

Напишите уравнения катодного и анодного процессов, протекающих в естественно аэрированной среде раствора соли сульфата магния ($pH \approx 7$) при электролизе на графитовых электродах. Налейте в стеклянную U-образную трубку на $3/4$ ее объема раствора сульфата магния и добавьте в каждое колено трубки по 5–6 капель лакмуса. Опустите в оба колена электролизера графитовые электроды и подключите их к источнику постоянного тока. Какой из электродов работает в качестве катода, а какой – в качестве анода? Появление, каких ионов обусловило окрашивание раствора лакмуса в розовый цвет? Появление, каких ионов обусловило окрашивание раствора в синий цвет?

Напишите суммарное уравнение процесса электролиза раствора соли сульфата магния.

Д. Электролиз раствора ацетата свинца

Напишите уравнения катодного и анодного процессов, протекающих в естественно аэрированной среде раствора соли ацетата свинца ($pH \approx 7$) при электролизе на графитовых электродах. Налейте в стеклянную U-образную трубку на $3/4$ ее объема раствора ацетата свинца и добавьте в каждое колено трубки по 5–6 капель лакмуса. Опустите в оба колена электролизера графитовые электроды и подключите их к источнику постоянного тока. Какой из электродов работает в качестве катода, а какой – в качестве анода? Появление, каких ионов обусловило окрашивание раствора лакмуса в розовый цвет?

Напишите суммарное уравнение процесса электролиза раствора соли ацетата свинца.

Ж. Электролиз раствора сульфата меди

Напишите уравнения катодного и анодного процессов, протекающих в естественно аэрированной среде раствора соли сульфата меди ($pH \approx 7$) при электролизе на графитовых электродах. Налейте в стеклянную U-образную трубку на $3/4$ ее объема раствора сульфата меди и добавьте в каждое колено трубки по 5–6 капель лакмуса. Опустите в оба колена электролизера графитовые электроды и подключите их к источнику постоянного тока. Какой из электродов работает в качестве катода, а какой – в качестве анода? Появление, каких ионов обусловило окрашивание раствора лакмуса в розовый цвет?

Напишите суммарное уравнение процесса электролиза раствора соли сульфата меди.

Не отключая электролизер от источника тока, перевести выключатель на источнике тока в положение «ВЫКЛ», поменять электроды местами и снова пропустить электрический ток (переведя выключатель в положение «ВКЛ»). Что наблюдаете?

Напишите уравнения анодного и катодного процессов для этого случая, а также суммарное уравнение процесса электролиза.

3. Электролиз раствора хлорида олова

Напишите уравнения катодного и анодного процессов, протекающих в естественно аэрированной среде раствора соли хлорида олова ($pH \approx 7$) при электролизе на графитовых анодах и медном катоде. Налейте в стакан приготовленный раствор хлорида олова и опустите в него электроды (два графитовых электрода – аноды и один медный электрод в центре между анодами – катод). Подключите их к источнику постоянного тока. Что вы наблюдаете? Какие процессы протекают на анодах и катоде?

Напишите суммарное уравнение процесса электролиза раствора соли хлорида олова.

Опыт 2. Электролиз раствора соли с растворимым анодом. Электролитическое никелирование меди

Цель работы. Рассчитать и определить возможные процессы, протекающие на электродах. Обнаружить и подтвердить продукты электролиза на опыте. Получить никелевое покрытие на меди, определить толщину полученного покрытия и рассчитать катодный выход никеля по току.

Приборы и реактивы: источник постоянного тока (выпрямитель), электролизер (стеклянный стакан), электроды: анод никелевый, катод медный. Водный раствор соли сульфата никеля с технологическими добавками KCl, H_3BO_3 ($pH \approx 7$).

Порядок выполнения работы.

1. Напишите уравнения катодного и анодного процессов, протекающих в аэрированном растворе соли сульфата никеля ($pH \approx 7$) на никелевом аноде и медном катоде.

2. Получите у преподавателя исходные данные для опыта (величину силы тока и промежутки времени проведения электролиза).

3. Закрепите никелевую пластину (анод) в верхней крышке электролизера.

4. Взвесьте тщательно очищенный и обезжиренный медный электрод (катод) и запишите в таблицу 5 величину полученной массы катода m_1 .

5. Вставьте в крышку-держатель взвешенный медный электрод и поместите крышку с электродами в электролизер, содержащий приготовленный для электролиза раствор соли $NiSO_4$ определенной концентрации.

6. Подключите к положительному полюсу источника тока никелевую пластину, а к отрицательному – медную. Проверьте правильность собранной схемы.

7. Включите в сеть установку, переведите выключатель в положение «ВКЛ», поворотом ручки амперметра установите величину силы тока (3 А) и, используя секундомер, либо имеющиеся часы, начинайте отсчет промежутка времени, установленного преподавателем для проведения опыта (2–5 мин).

8. По окончании времени опыта с помощью выключателя отключите электролизер от сети переменного тока.

9. Извлеките из электролизера электроды. Осторожно отсоедините медный электрод с никелевым покрытием от крышки-держателя, промойте под краном с водой, просушите фильтровальной бумагой, не допуская царапин на поверхности покрытия. Наконец, взвесьте медный катод с покрытием и запишите в таблицу 5 полученную массу m_2 .

10. Определите массу выделившегося на катоде никеля по формуле:

$$\Delta m_{on} = m_2 - m_1,$$

где Δm_{on} – опытная масса покрытия, г; m_1 – масса медного катода до опыта, г; m_2 – масса медного катода после опыта, г.

11. Рассчитайте на основании законов Фарадея теоретическое значение массы выделившегося никеля, полученную величину впишите в табл. 5.

12. Определите величину выхода по току. Объясните, почему выход по току (μ) меньше 100%.

13. С помощью линейки (с точностью до 0,1 см²) замерьте площадь S полученного двустороннего никелевого покрытия на катоде (без учета толщины электрода) и ее величину запишите в таблицу 5.

14. Рассчитайте толщину полученного никелевого покрытия по формуле:

$$d = \Delta m / (S \cdot \rho),$$

где S – площадь катода, см²; ρ – плотность никеля, 8,9 г/см³.

Таблица 5

Наименование показателя, размерность	Величина
1. Время проведения электролиза τ , с	
2. Сила тока I , А	
3. Масса медного катода до опыта m_1 , г	
4. Масса медного катода после опыта m_2 , г	
5. Масса полученного покрытия $\Delta m_{on.}$, г	
6. Теоретическая масса покрытия, рассчитанная по закону Фарадея $\Delta m_{теор.}$, г	
7. Площадь никелевого покрытия S , см ²	
8. Толщина покрытия d , см	
9. Выход по току μ , %	

Вопросы и задачи для самостоятельного решения

Вариант 1

1. Какова последовательность электродных процессов, протекающих на катоде электролизера? Как меняется потенциал катода при протекании тока в цепи? Какие причины изменения потенциала катода при протекании процесса электролиза?

2. Рассмотрите электродные процессы на примерах электролиза водных растворов нитрата серебра с серебряными электродами и сульфата кадмия с кадмиевыми электродами. Процессы электролиза протекают при $pH = 7$, в условиях воздух, концентрация соответствующих ионов электролитов 1 моль/л.

3. Рассчитайте ток в цепи и массу вещества, которое подверглось разложению при электролизе водного раствора сульфата бария с нерастворимым электродом (платинированная платина), если на катоде выделилось 0,224 л водорода, измеренного при н.у. Время электролиза 1 час.

Вариант 2

1. Какова последовательность электродных процессов на аноде электролизера? Как меняется потенциал анода при протекании тока в цепи? Какие причины изменения потенциала анода при протекании процесса электролиза?

2. Рассмотрите электродные (катодные и анодные) процессы на примерах электролиза водных растворов сульфата хрома: а) с хромовым анодом, катод – графит; б) и анод и катод графитовые. Обоснуйте выбор процессов на аноде и катоде, если электролиз протекает в условиях воздух, при концентрации соответствующих ионов 1 моль/л, $pH = 7$.

3. При электролизе водного раствора сульфата цинка с нерастворимым анодом (графит) на катоде выделилось 0,56 л водорода, измеренного при н.у. Время электролиза 1 час, ток 2,68 А. определите выход по току водорода и цинка.

Вариант 3

1. Рассчитать напряжение, необходимое для электролиза раствора медного купороса с применением платиновых электродов. Электролиз проводят в условиях воздух, $pH = 7$, концентрация соли 1 моль/л.

2. Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на электродах при электролизе раствора сульфата алюминия в случаях: а) угольный анод; б) алюминиевый анод, катод в обоих случаях графитовый. Электролиз проводят в условиях воздуха, $pH = 7$, концентрация ионов алюминия (+3) равна 1 моль/л, температура 298 К, плотность тока 10 А/м²

3. Чему равна сила тока при электролизе раствора соли в течение 1 ч 40 мин 25 с, если на катоде выделилось 1,4 л водорода, измеренного при нормальных условиях?

Вариант 4

1. Через растворы хлорида натрия и сульфата натрия пропустили в течение некоторого времени постоянный ток. Изменилось ли от этого количество соли в том или другом случаях? Ответ мотивировать, составив электронные уравнения процессов, протекающих на графитовых электродах в стандартных условиях, при $pH = 7$, концентрации ионов натрия равны 1 моль/л.

2. Рассчитать и сопоставить потенциалы разложения 1 М и 10 М растворов соляной кислоты с потенциалом разложения 1 М раствора хлорида натрия (электролиз осуществляется на гладких платиновых электродах при 25° С (диссоциацию соляной кислоты и хлорида натрия считать полной, а pH раствора хлорида натрия равным 7)

3. На сколько граммов уменьшится масса серебряного анода, если электролиз раствора нитрата серебра проводить при силе тока 2 А в течение 33 мин 20 с.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Основной

1. Неорганическая химия: учебник для вузов: в 3 т. / А.А. Дроздов, В.П. Зломанов, Г.Н. Мазо, Ф.М. Спиридонов. – М.: Академия, 2004. – Т. 1. – 234 с.
2. Шрайвер, Д. Неорганическая химия: учебник для вузов: в 2 т. / Д. Шрайвер, Д.П. Эткинс. – М.: Изд-во «Мир», 2004. –Т. 1, 2. – 679 с.
3. Карапетьянц, М.Х. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов: в 2 т. / М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. – М.: Химия, 2000. – 588 с.
4. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия: учебник / Н.С. Ахметов. – М.: АСАДЕМА, 2001.– 743 с.
5. Угай, Я.А. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов / Я.А. Угай. – М.: Высшая школа, 2000. – 527 с.
6. Равдель, А.А. Краткий справочник физико-химических величин: справочник / А.А. Равдель, А.М.Пономарева. – Л.: Химия, 2003. – 238 с.

Дополнительный

7. Третьяков, Ю.Д. Практикум по неорганической химии: учебное пособие для студентов высших учебных заведений /В.А. Алешин, К.М. Дунаева, А.И. Жиров и др.; – М: АСАДЕМА, 2004. – 384 с.
8. Крюкова, И.В. Руководство к лабораторным работам по общей химии: учебное пособие / И.В. Крюкова, Л.А. Сидоренкова, Г.П. Животовская. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2007. – Ч. 1. – 83 с.
9. Сидоренкова, Л.А. Лабораторный практикум по неорганической химии: учебное пособие / Л.А. Сидоренкова, И.В. Крюкова, Г.П. Животовская. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2001. – 127 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П. 1

Взаимодействие азотной кислоты с металлами

Активные металлы (Ca, Mg, Zn)			Металлы средней активности (Fe, Cr, Ni)		Неактивные металлы (Pb, Cu, Hg, Ag)		Благородные металлы (Au, Pt, Os, Ir)
HNO ₃ конц.	HNO ₃ разб.	HNO ₃ очень разб.	HNO ₃ конц.	HNO ₃ различн. концентр.	HNO ₃ конц.	HNO ₃ разб	HNO ₃ различн. кон- центр.
NO ₂	N ₂ O, N ₂	NH ₃ (со- ли ам- мония)	не реаги- руют	NO ₂ , NO, N ₂ O, N ₂ , NH ₃	NO ₂	NO	не реагируют

Таблица П. 2

Взаимодействие концентрированной серной кислоты с металлами

Металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода	Металлы, стоящие в ряду напряжений после водорода
В зависимости от условий протекания реакции могут выделять SO ₂ , S или H ₂ S	Неактивные металлы восстанавливают S ⁺⁶ серной кислоты только до S ⁺⁴ (выделяется SO ₂)

Таблица П. 3

Стандартные потенциалы металлических электродов при $T=298\text{ K}$

Электродная система	φ^0 , В	Электродная система	φ^0 , В
Li ⁺ /Li	-3,05	Ni ²⁺ /Ni	-0,25
K ⁺ /K	-2,92	Sn ²⁺ /Sn	-0,14
Cs ⁺ /Cs	-2,92	Pb ²⁺ /Pb	-0,13
Ba ²⁺ /Ba	-2,91	Fe ³⁺ /Fe	-0,04
Ca ²⁺ /Ca	-2,87	2H ⁺ /H ₂	0
Na ⁺ /Na	-2,71	Sn ⁴⁺ /Sn	+0,01
Mg ²⁺ /Mg	-2,36	Bi ³⁺ /Bi	+0,22
Be ²⁺ /Be	-1,85	Cu ²⁺ /Cu	+0,34
Al ³⁺ /Al	-1,66	Cu ⁺ /Cu	+0,52
Ti ²⁺ /Ti	-1,63	Hg ₂ ²⁺ /Hg	+0,79
Mn ²⁺ /Mn	-1,18	Ag ⁺ /Ag	+0,80
Zn ²⁺ /Zn	-0,76	Hg ²⁺ /Hg	+0,85
Cr ²⁺ /Cr	-0,91	Pd ²⁺ /Pd	+0,99
Cr ³⁺ /Cr	-0,74	Pt ²⁺ /Pt	+1,19
Fe ²⁺ /Fe	-0,44	Au ³⁺ /Au	+1,50
Cd ²⁺ /Cd	-0,40	Au ⁺ /Au	+1,69
Co ²⁺ /Co	-0,28		

Таблица П. 4

Потенциалы водородного и кислородного электродов при различных условиях ($T=298\text{ K}$)

Среда и активность Н ⁺ , моль/л	Парциальное давление			
	водорода		кислорода	
	101,325 кПа= =1 атм стандартное	$5 \cdot 10^{-5}$ кПа= $=5 \cdot 10^{-7}$ атм воздух	101,325 кПа= =1 атм стандартное	21,3 кПа= =0,21 атм воздух
	φ , В		φ , В	
Кислая, $pH=0$; $a_{H^+}=1$	0,000	+0,186	+1,229	+1,180
Нейтральная, $pH=7$; $a_{H^+}=10^{-7}$	-0,414	-0,228	+0,815	+0,805
Щелочная, $pH=14$; $a_{H^+}=1$	-0,828	-0,641	+0,401	+0,391

Таблица П. 5

Стандартные потенциалы окислительно-восстановительных
и газовых электродов

Окисл. форма	Восстановл. форма	Уравнение реакции	φ^0 , В
Br ₂	2Br ⁻	Br ₂ +2e=2Br ⁻	+1,070
Cl ₂	2Cl ⁻	Cl ₂ +2e=2Cl ⁻	+1,360
ClO ₃ ⁻	Cl ⁻	ClO ₃ ⁻ +6e+6H ⁺ =Cl ⁻ +3H ₂ O	+1,350
Co ³⁺	Co ²⁺	Co ³⁺ +e=Co ²⁺	+1,840
Cr ³⁺	Cr ²⁺	Cr ³⁺ +e=Cr ²⁺	-0,407
Cr ₂ O ₇ ²⁻	Cr ³⁺	Cr ₂ O ₇ ²⁻ +6e+14H ⁺ =2Cr ³⁺ +7H ₂ O	+1,330
Cu ²⁺	Cu ⁺	Cu ²⁺ +e=Cu ⁺	+0,153
F ₂	2F ⁻	F ₂ +2e=2F ⁻	+2,87
Fe ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺ +e=Fe ²⁺	+0,770
J ₂	2J ⁻	J ₂ +2e=2J ⁻	+0,536
MnO ₄ ⁻	Mn ²⁺	MnO ₄ ⁻ +5e+8H ⁺ =Mn ²⁺ +4H ₂ O	+1,507
PbO ₂	Pb ²⁺	PbO ₂ +2e+4H ⁺ =Pb ²⁺ +2H ₂ O	+1,450
S ⁰	S ²⁻	S ⁰ +2e=S ²⁻	-0,480
S ₂ O ₈ ²⁻	2SO ₄ ²⁻	S ₂ O ₈ ²⁻ +2e=2SO ₄ ²⁻	+2,010
Sn ⁴⁺	Sn ²⁺	Sn ⁴⁺ +2e=Sn ²⁺	+0,150

Таблица П. 6

Энергия Гиббса образования некоторых ионов в водных растворах

Ион	ΔG^0_{298} , кДж/моль	Ион	ΔG^0_{298} , кДж/моль
Ag ⁺	77,20	Mg ²⁺	-455,24
Al ³⁺	-489,80	Mn ²⁺	-229,91
Cd ²⁺	-77,65	Ni ²⁺	-45,56
Cu ²⁺	66,20	Pb ²⁺	-24,30
Fe ²⁺	-84,80	Zn ²⁺	-146,50

Таблица П. 7

Перенапряжение выделения водорода и кислорода
на различных электродах при $t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $i=10\text{ А/м}^2$

Металл	η_{H_2} , В	η_{O_2} , В	Металл	η_{H_2} , В	η_{O_2} , В
Pb	1,23	0,69	Cu	0,48	0,40
Hg	1,07	–	Ti	0,40	–
Cd	1,05	0,90	Fe	0,36	0,30
Zn	0,83	–	Ni	0,30	0,70
Al	0,70	–	Co	0,20	0,24
Sb	0,67	–	Pd	0,15	0,94
Ag	0,65	0,50	W	0,13	–
Графит	0,65	1,1	Pt(гладкая)	0,07	1,18
Sn	0,63	–	Au	0,04	1,34
Mn	0,50	–	Pt(платини- рованная)	0,00	0,70
Bi	0,48	–			

Таблица П. 8

Отношение объемов оксида и металла

Металл	Оксид	$V_{\text{ок}}/V_{\text{ме}}$	Металл	Оксид	$V_{\text{ок}}/V_{\text{ме}}$
Ag	Ag ₂ O	1,58	Mg	MgO	0,79
Al	Al ₂ O ₃	1,27	Mo	MoO ₃	3,45
Ba	BaO	0,73	Na	Na ₂ O	0,59
Ca	CaO	0,63	Ni	NiO	1,52
Cu	CuO	1,74	Pb	PbO	1,15
Cr	Cr ₂ O ₃	2,02	Pt	PtO	1,56
Fe	FeO	1,77	Sn	SnO ₂	1,33
Fe	Fe ₃ O ₄	2,09	Ti	TiO ₂	1,76
Fe	Fe ₂ O ₃	2,14	W	WO ₃	3,36
K	K ₂ O	0,48	Zn	ZnO	1,58
Li	Li ₂ O	0,57	Zr	ZrO ₂	1,6

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ.....	3
Лабораторная работа №1. Химические свойства металлов.....	9
Вопросы и задачи для самостоятельного решения.....	11
2. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ.....	15
2.1. Типы электродов. Измерение потенциала отдельных электродов..	19
2.2. Кинетика электродных процессов. Поляризация.....	23
Лабораторная работа №2. Изучение работы гальванического элемента.....	26
Вопросы и задачи для самостоятельного решения.....	30
3. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ.....	33
3.1. Химическая коррозия.....	33
3.2. Электрохимическая коррозия.....	34
Лабораторная работа №3. Коррозия металлов.....	42
Вопросы и задачи для самостоятельного решения.....	46
4. ЭЛЕКТРОЛИЗ.....	49
Лабораторная работа №4. Электролиз.....	55
Вопросы и задачи для самостоятельного решения.....	58
Библиографический список.....	60
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	61