

24.5973
M152

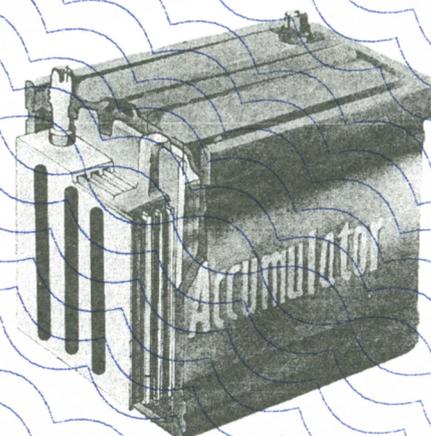
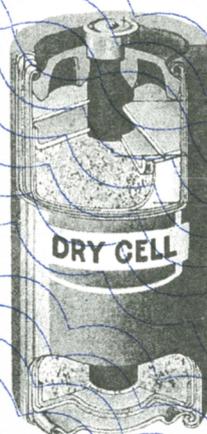
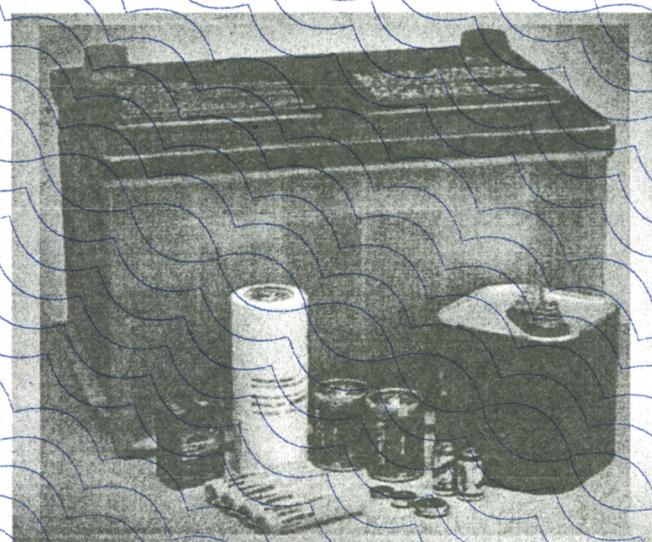
Л.Л. Макарова

Основы электрохимии

Библиотека УдГУ



1000914247



Ижевск 2015

Министерство образования и науки РФ
ФГБОУ ВПО «Удмуртский государственный университет»
Кафедра фундаментальной и прикладной химии

Л. Л. Макарова

Основы электрохимии

Учебно-методическое пособие

Ижевск
2015

УДК 544.6(075.8)

ББК 24.57я73

М 152

Рекомендовано учебно-методическим советом УдГУ и методической комиссией института естественных наук

Рецензент: доктор химических наук, профессор В.И. Корнев

Макарова Л.Л.

М 152 Основы электрохимии: учебно-методическое пособие. – Ижевск: Издательский центр “Удмуртский университет”, 2015. – 52 с.

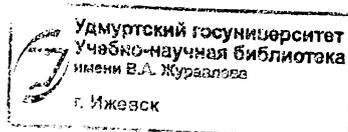
Учебно-методическое пособие содержит теоретический и практический материал по основным вопросам одного из важных разделов общей и физической химии – электрохимии. Пособие разбито на 4 раздела, каждый раздел содержит теоретический материал и практическую часть, состоящую из лабораторных работ и задач с ответами. В конце раздела даны контрольные вопросы для самопроверки.

Учебно-методическое пособие “Основы электрохимии” предназначено для студентов химических и нехимических специальностей, изучающих такие предметы, как “Химия”, “Общая химия”, “Физическая химия”; для студентов, специализирующихся по физической химии и проходящих научно-педагогическую практику по преподаванию химии в средних учебных заведениях; может быть использовано учителями и старшеклассниками на уроках химии в химических спецклассах, для работы в химических кружках, на факультативах.

УДК 544.6(075.8)

ББК 24.57я73

МУ-20616



© Л.Л. Макарова, 2015

© ФГБОУ ВПО “Удмуртский госуниверситет”, 2015

Введение

Факультативный курс по электрохимии ставит своей задачей углубление знаний по основному курсу химии, приобретение специальных знаний по узким вопросам, навыков экспериментальной работы, а также установление прочной межпредметной связи (химия, физика, математика). Факультативный курс позволяет ознакомить учащихся с последними достижениями электрохимии.

В факультативном курсе предусматриваются различные формы передачи и закрепления знаний: лекции, химический эксперимент в виде демонстраций, практических работ, решения экспериментальных и расчетных задач, экскурсия на электрохимические производства. Другой задачей является развитие познавательных способностей учащихся и профессиональная ориентация.

Целесообразность введения факультативного курса по электрохимии определяется большой теоретической и практической значимостью данного раздела физической химии. Электрохимия широко используется в самых разнообразных отраслях народного хозяйства. Это: получение трудно восстанавливаемых металлов (алюминия, магния, щелочных и щелочно - земельных металлов, хрома, титана и многих других), извлечение металлов из бедных руд, очистка металлов от примесей, гальваностегия, гальванопластика, обработка металлов вместо механической анодным растворением, получение широкого ассортимента неорганических и органических веществ, химические источники тока, хемотроники, различные методы измерений в химии, защита металлов от коррозии.

Электрохимия позволяет глубже понять окислительно - восстановительные процессы. Преимущество электрохимических реакций перед химическими заключается в легкой управляемости процесса. Управлять скоростью процесса представляется возможным не повышая температуры, как это делается при проведении химических реакций, а изменением напряжения. Электрохимические процессы легче поддаются количественному изучению, чем химические. Понятия электрохимии формируются на основе теории строения атомов и молекул. В предмет электрохимии включают также и учение о растворах электролитов и электропроводности растворов, поскольку электрохимические процессы всегда связаны с переносом заряженных частиц и с изменением их заряда. Содержание факультативного курса электрохимии отражает основные разделы современной электрохимии. При этом последовательность изложения материала определяется дидактическими соображениями (от простого к сложному). Факультативный курс знакомит учащихся, как с важнейшими достижениями прикладной электрохимии, так и с основными электрохимическими законами. На примере коррозии и защиты металлов показано приложение теоретической электрохимии к реальным процессам и к управлению их скоростью. Предлагаемое учебно - методическое пособие позволяет углубить знания по таким важнейшим вопросам, как электролитическая диссоциация, окислительно - восстановительные реакции, их направленность и пределы их протекания, получение веществ окислением и восстановлением.

Предшественником и основой этого пособия послужила наша книга “Избранные главы физической химии для старшеклассников” [1] и серия статей профессора Каданера Л.И. с сотрудниками в журналах “Химия в школе”, посвященных разработке факультативного курса по электрохимии [2].

Сведения, содержащиеся в пособии, выходят за рамки школьной программы по химии, но они вполне доступны для понимания старшеклассников и будут способствовать формированию у них целостной картины мира.

Целью данного курса является:

- актуализировать и расширить школьные знания о закономерностях протекания электрохимических процессов (для облегчения изучения общей и физической химии в вузе и для успешной подготовки к олимпиаде по химии различного ранга);
- подробно и доходчиво, с привлечением несложного математического аппарата, показать взаимосвязь таких естественных наук, как химия, физика и математика;
- ответить на вопросы, как и почему протекают электрохимические процессы, и чем они отличаются от обычных химических реакций.

Для достижения этих целей предлагается изучить следующих 4 раздела электрохимии:

- I. растворы электролитов;
- II. превращение энергии химических окислительно - восстановительных реакций в электрическую (гальванические элементы);
- III. превращение электрической энергии в химическую (электролиз);
- IV. электрохимическая коррозия и защита металлов.

Учебно - методическое пособие предназначено также для студентов, изучающих спецкурс “Физическая химия в средней школе” и проходящих научно - педагогическую практику в средних учебных заведениях. Оно предназначено и для школьников, желающих лучше изучить химию, участвующих в химических олимпиадах и желающих поступить на химическую, биологическую или медицинскую специальность. Пособие поможет учителю организовать новый факультатив или элективный курс. Оно будет полезно для занятий по повышению квалификации учителя химии в институтах усовершенствования.

Автор выражает огромную благодарность студентам 2 – ого курса биолого – химического факультета УдГУ Шадрину Алексею, Хижняковой Кристине, Абдулиной Гуле, Корепановой Екатерине, Петровой Ольге, Молину Илье за помощь в подборе материала для пособия и создании оригинал – макета.

Автор будет признателен за любые замечания, предложения и пожелания, которые можно послать по электронному адресу: foh@uni.udsu.ru или по почтовому адресу: 426034 г. Ижевск, ул. Университетская, 1, УдГУ, институт естественных наук, кафедра фундаментальной и прикладной химии профессору Макаровой Л.Л.

Сентябрь 2015 г.

Раздел 1. Растворы электролитов

Все электрохимические процессы связаны с протеканием электрического тока через раствор или расплав электролита, поэтому факультативный курс начинается с изучения теории электролитической диссоциации растворов электролитов. При изучении темы учащиеся углубляют, обобщают знания, полученные по основному курсу химии. Примерный план распределения основных параграфов этого раздела:

1.1 Электролиты и неэлектролиты. Электролитическая диссоциация. Гидратация ионов. Степень диссоциации.

1.2 Ионное равновесие, его смещение. Константа диссоциации. Зависимость степени диссоциации от концентрации электролита, температуры и природы растворителя.

1.3 Электропроводность растворов электролитов. Удельная электропроводность. Влияние различных факторов на скорость движения ионов в электрическом поле. Слабые и сильные электролиты.

1.4 Вода как слабый электролит. Ионное произведение воды. Водородный показатель (рН). Определение рН.

1.5 Практическая часть:

Лабораторная работа № 1.1: Электролитическая диссоциация. Сильные и слабые электролиты.

Лабораторная работа № 1.2: Определение кислотности (рН) водных растворов с помощью индикаторов.

1.6 Расчетные задачи с решениями.

1.7 Контрольные вопросы.

1.1 Электролиты и неэлектролиты. Электролитическая диссоциация. Гидратация ионов. Степень диссоциации

Цель занятия: обобщить и углубить знания учащихся об электролитах и неэлектролитах, о теории электролитической диссоциации и основных ее положениях.

Для жидких растворов пользуются понятиями растворителя и растворенного вещества. Растворителем обычно считается жидкость, а твердое вещество считают растворенным веществом, независимо от их количественного содержания. Твердые вещества раздроблены в растворителе до молекулярной или ионной степени дисперсности. Растворы всех веществ можно разделить на две группы: проводят электрический ток или проводниками не являются. С особенностями растворения веществ можно познакомиться экспериментально, исследуя электропроводность растворов этих веществ, выполняя лабораторную работу № 1.1 (см. далее).

Растворы неэлектролитов не проводят электрического тока и подчиняются газовым законам. Следует рассказать об осмотическом давлении (π), которое может быть рассчитано по формуле Вант - Гоффа $\pi = C_1RT$; о понижении температуры кристаллизации $\Delta T_{кр}$, которое рассчитывается по формуле $\Delta T_{кр} = E_3C$; где C_1 — концентрация, выраженная в моль/л, C — концентрация, выраженная в моль/1000 г растворителя, R — универсальная газовая постоянная, T — температура по шкале Кельвина, E_3 — криоскопическая постоянная (величина, которая зависит только от природы растворителя, приводится в справочниках).

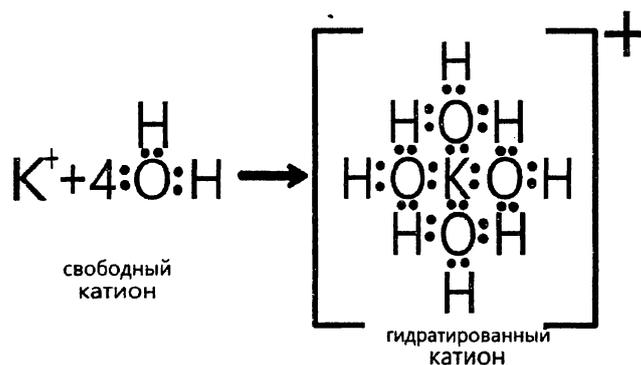
Вант - Гофф в 1886 г. показал, что в ряде растворов измеренное осмотическое давление заметно превышает вычисленное по формуле; это же относилось и к экспериментально найденному понижению температуры кристаллизации. Для того чтобы эти величины совпали, Вант - Гофф ввел поправочный коэффициент i , который получил название изотонического; приведенные выше формулы для растворов электролитов получили соответственно вид: $\pi = iC_1RT$, $\Delta T_{кр} = iE_3C$.

В 1887 г. Аррениус опубликовал работу, в которой отметил, что неподчинение уравнению Вант - Гоффа характерно для растворов, проводящих электрический ток, — электролитов, и показал, что величина i тем больше, чем выше электропроводность растворов. Как выяснилось в опытах, величина i увеличивалась с уменьшением концентрации электролита и при значительном разбавлении приближалась к целому числу: для раствора уксусной кислоты, например, к 2, щавелевой — к 3.

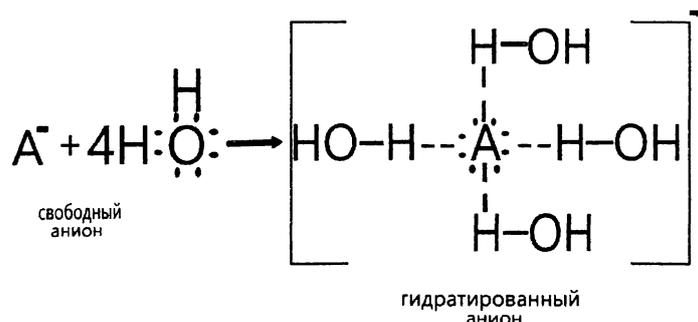
Теория электролитической диссоциации С. Аррениуса объяснила причины необходимости введения изотонического коэффициента.

Основное положение теории заключается в том, что молекулы растворенных электролитов распадаются на ионы уже при самом растворении. В результате электролитической диссоциации в растворе увеличивается количество частиц, и это вызывает увеличение осмотического давления. Изотонический коэффициент показывает, во сколько раз возрастает суммарное количество частиц в растворе при диссоциации.

Большинство неорганических солей и многие другие твердые соединения образуют ионные кристаллические решетки, т. е. уже в твердом виде состоят из ионов. Доказана зависимость механизма растворения и диссоциации электролитов с ионной и полярной связями от строения их кристаллических решеток [3]. Показано, что в узлах кристаллических решеток соединений с ионной связью находятся ионы. В результате разрушения кристалла под влиянием полярных молекул растворителя ионы переходят в раствор, к ним притягиваются полярные молекулы растворителя, образуя сольватные оболочки. Такие оболочки называются гидратными, если растворителем является вода. При разрушении кристаллической решетки соединений с полярной связью в раствор переходят молекулы. Полярные молекулы растворителя ориентируются относительно полярных молекул, перешедших в раствор, и образуют электрическое поле. Возникают кулоновские силы притяжения, которые приводят к разрыву молекул — распаду их на ионы. Для того чтобы глубже представить химический характер растворения, образование качественно новых гидратированных ионов, можно показать, как происходит взаимодействие катионов и анионов с молекулами воды в растворах, какой характер химической связи в гидратированных ионах. В результате диссоциации образуются гидратированные катионы K^+ и анионы A^- : $KA \rightleftharpoons K^+ + A^-$. Химическая связь между катионами и молекулами воды осуществляется за счет донорно - акцепторного взаимодействия.



В гидратированных анионах возникает водородная связь между анионом и молекулами воды:



Ионизирующая способность растворителя зависит от величины диэлектрической постоянной, которая для воды равна 81, для этилового спирта — 26, для жидких углеводородов — 1,9—2,4. Степень диссоциации зависит от природы растворителя, природы электролита, его концентрации и температуры.

При изложении этого материала следует показать связь между степенью диссоциации α и изотоническим коэффициентом i : $i = \frac{C - \alpha C + n\alpha C}{C}$, или $\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}$, где C — концентрация или количество молекул, растворенных в единице объема; αC — количество молекул, которое продиссоциировало; $(C - \alpha C)$ — количество молекул, оставшихся в растворе недиссоциированными, $n\alpha C$ — количество образовавшихся ионов в результате диссоциации: n — число ионов, на которое распадется молекула.

Следует показать, что, приготовив растворы электролитов заданной концентрации и измерив осмотическое давление или понижение температуры кристаллизации, можно вычислить изотонический коэффициент и степень диссоциации.

В конце занятия целесообразно решить задачи на расчет концентрации ионов в растворе электролита или степени диссоциации, например, задачи № 408, 409 из задачника Г. Л. Абкина [4]. В нем приведены примеры решения задач, которыми может воспользоваться учитель.

1.2 Ионное равновесие. Константа диссоциации

Цель занятия: сформировать понятие об ионном равновесии, выяснить условия его смещения.

Сильные кислоты и основания полностью распадаются на ионы в водных растворах, а слабые кислоты или основания только частично.

При изложении вопроса об ионном равновесии следует акцентировать внимание на обратимость процесса диссоциации, подчеркнуть, что в слабых электролитах наряду с диссоциацией происходит обратный процесс соединения ионов в молекулы (молизация). При этом устанавливается динамическое равновесие, при котором число молекул, распадающихся на ионы в единицу времени, равно числу молекул, образующихся из ионов, т. е. скорость прямого процесса становится равной скорости обратного процесса.

Для бинарного электролита ионное равновесие в общем виде схематически можно выразить уравнением: $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$, так же как для любого химического процесса, скорость прямого процесса v_1 пропорциональна концентрации молекул $[AB]$, а скорость обратного процесса v_2 пропорциональна произведению концентрации взаимодействующих ионов $[A^+]$ и $[B^-]$. Таким образом, скорость диссоциации $v_1 = k_1[AB]$, скорость молизации $v_2 = k_2[A^+][B^-]$. Так как в момент равновесия $v_1 = v_2$, то $k_1[AB] = k_2[A^+][B^-]$. Найдем отношение $\frac{k_1}{k_2}$, которое и является

константой диссоциации K_D .

$$\frac{k_1[AB]}{k_2[AB]} = \frac{k_2[A^+][B^-]}{k_2[AB]},$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = K_D, \tag{1}$$

где k_1, k_2 – константы скоростей процессов диссоциации и молизации, соответственно. Следовательно, отношение произведения концентрации ионов к концентрации недиссоциированных молекул есть величина постоянная; она называется константой диссоциации K_D .

Уравнение (1), описывающее условия ионного равновесия, может быть использовано для установления количественной зависимости степени диссоциации от концентрации электролита. Если исходная концентрация электролита в растворе равна C , то концентрация молекул, которые продиссоциировали в момент равновесия, равна αC , а концентрация недиссоциированных молекул AB равна $(C-\alpha C)$. Концентрация ионов $[A^+]$, так же как концентрация ионов $[B^-]$, равна количеству продиссоциировавших молекул $C\alpha$, т.е. $[A^+] = C\alpha$ и $[B^-] = C\alpha$. Подставив в уравнение (1) значения $[AB]$, $[A^+]$ и $[B^-]$, получим связь K_D ; степени диссоциации α и концентрации раствора электролита C :

$$K_D = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C - C\alpha} = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha} \quad (2)$$

Зависимость, которую выражает формула (2), получила название **закона разбавления Оствальда**.

Константа диссоциации в отличие от степени диссоциации не зависит от концентрации, а зависит от температуры, природы электролита и растворителя.

Чем больше диэлектрическая постоянная растворителя, тем слабее электростатическое взаимодействие между ионами, что особенно сказывается на снижении скорости процесса молизации. Поэтому в таком растворителе, как вода, с большим значением диэлектрической постоянной, константа диссоциации электролита значительно больше, чем, например, в органических растворителях.

Константа диссоциации — мера силы электролита, т. е. определяет способность вещества распадаться на ионы. Чем больше K_D , тем сильнее электролит.

Для того, чтобы учащиеся на опыте могли самостоятельно выявить условия смещения ионного равновесия, целесообразно предложить им экспериментальную задачу: В пробирку наливают 0,1 н раствор NH_4OH , добавляют 2—3 капли фенолфталеина. Объяснить малиновое окрашивание. Раствор разливают в две пробирки. Одну оставляют для контроля. В другую добавляют сухую соль NH_4Cl . Объяснить изменение окраски.

При анализе решения задачи устанавливают наличие ионов OH^- по показанию индикатора $NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$.

Исчезновение малинового окрашивания при добавлении одноименных ионов NH_4^+ из NH_4Cl свидетельствует о смещении ионного равновесия влево за счет связывания ионов OH^- ионами NH_4^+ в малодиссоциированные молекулы NH_4OH .

Аналогичную задачу можно решить, если в качестве слабого электролита взять уксусную кислоту (0,1 н), индикатор — метилоранж. Для сдвига равновесия в раствор добавляют CH_3COONa .

На основе указанных опытов учащиеся приходят к выводу о том, что ионное равновесие смещается при изменении концентрации ионов электролита. Смещение ионных равновесий имеет большое практическое значение в химической технологии и аналитической химии.

Для закрепления знаний целесообразно решить задачи на вычисление константы диссоциации, степени диссоциации, концентрации ионов. Например, задачи № 446, 447 из задачника Г. Л. Абкина [4].

Для выполнения экспериментальных задач необходимы оборудование и реактивы: штатив с пробирками, 0,1 н растворы NH_4OH , CH_3COOH , $NaOH$, HCl , фенолфталеин, метилоранж, сухие соли NH_4Cl , CH_3COONa .

1.3 Электропроводность растворов электролитов. Удельная электропроводность. Слабые и сильные электролиты

Цель занятия: выяснить механизм электропроводности.

Электрический ток в растворе — это направленное движение ионов под влиянием электрического поля. Ток может протекать только по замкнутому контуру. Это может быть раствор электролита, например, CuCl_2 , в который погружены электроды, соединенные с источником тока металлическим проводником.

Роль генератора постоянного тока подобна роли насоса. Генератор постоянного тока вызывает непрерывное движение электронов в металлическом проводнике. В растворе ток переносится ионами. Поэтому для того, чтобы в металлическом проводнике непрерывно протекал ток, на границе электрод — раствор должны протекать процессы отдачи и присоединения электронов (окислительно - восстановительные реакции).

Особенность всех электрохимических систем заключается в том, что окислительно - восстановительные процессы пространственно разделены. На одном электроде — катоде — происходит процесс восстановления, на другом электроде — аноде — происходит процесс окисления. Например, в рассматриваемой нами системе: $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}^0$ (на катоде) и $2\text{Cl}^- - 2e^- \rightarrow \text{Cl}_2$ (на аноде).

Способность ионов переносить электрический ток называется электропроводностью электролитов.

Для количественной оценки электропроводности введена величина, которая называется удельной электропроводностью. **Удельная электропроводность (κ)** — это электропроводность одного кубического сантиметра электролита, помещенного в куб, с расстоянием в 1 см между двумя металлическими проводниками — электродами, расположенными на противоположных гранях куба. Удельная электропроводность обратно

пропорциональна удельному сопротивлению ρ : $\kappa = \frac{1}{\rho}$,

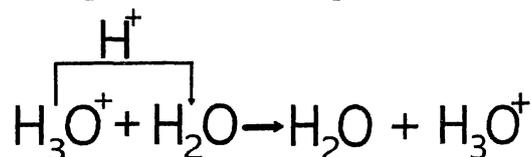
и ее размерность $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$, где См (сименс) = Ом^{-1} .

Удельная электропроводность тем больше, чем больше скорость движения ионов, чем больше концентрация электролита. Однако с увеличением концентрации электролита уменьшается его степень диссоциации, возрастает вязкость, усиливается взаимодействие между ионами, снижающее скорость их движения. Поэтому для ряда растворов электролитов удельная электропроводность увеличивается лишь до определенного предела, после чего начинает уменьшаться.

Скорость движения ионов и, следовательно, электропроводность зависят от эффективного радиуса ионов (имеется в виду радиус иона с его сольватной оболочкой) и от его заряда. Чем меньше эффективный радиус иона, чем больше его заряд, тем больше электропроводность.

Ионы H^+ и OH^- имеют приблизительно такие же эффективные радиусы, как ионы Na^+ , K^+ , Cl^- и др. Вместе с тем, при равной напряженности электрического поля, скорость ионов H^+ приблизительно в 10 раз, а скорость ионов OH^- в 3 раза больше скорости движения всех остальных ионов. Поэтому наибольшей электропроводностью обладают растворы кислот и щелочей.

Такая аномалия объясняется тем, что наряду с обычным перемещением в электролите ионы H^+ и OH^- перемещаются путем перескока. Схема перескока:



Скорость перескока значительно превышает скорость обычного перемещения.

Влияние концентрации на электропроводность растворов электролитов можно продемонстрировать на опыте по измерению электропроводности растворов серной кислоты различной концентрации. Влияние степени диссоциации демонстрируется на опыте по измерению электропроводности растворов сахара, серной и уксусной кислот одинаковой молярной концентрации. Специальные опыты позволяют наглядно показать различие

скоростей движения разных ионов, в частности, продемонстрировать аномально большую скорость движения ионов водорода. Все эти опыты будут описаны далее.

Следует обосновать разделение электролитов на две группы: сильные и слабые электролиты. Между ними существует количественное и качественное различие. Слабые электролиты представлены молекулами во всех агрегатных состояниях. Сильные электролиты характеризуются наличием ионов в твердом, жидком и даже в газообразном состоянии. Сильные электролиты не подчиняются закону разбавления. Измерение степени диссоциации различными методами дает результаты, которые не согласуются между собой. Растворы сильных электролитов не образуют характерных для молекул полос в спектрах поглощения. Для растворов слабых электролитов эти полосы наблюдаются. Все это свидетельствует об отсутствии молекул сильных электролитов в растворах любой концентрации, т. е. о полной их диссоциации. О полной диссоциации сильных электролитов свидетельствуют также результаты измерения теплоты нейтрализации.

В то же время измерение осмотического давления и электропроводности не соответствует представлению о полной диссоциации сильных электролитов. Результаты этих измерений всегда дают заниженные величины степени диссоциации, т.е. все $\alpha < 1$, отклонения связаны с взаимодействием между ионами, в результате которого уменьшается подвижность ионов и, соответственно, электропроводность растворов.

Объясняя причину снижения подвижности ионов, Дебай и Гюккель выдвинули утверждение об ионной атмосфере, которая образуется вокруг иона. Вокруг положительного иона благодаря электростатическому притяжению накапливаются отрицательно заряженные ионы, образуя ионную атмосферу. Каждый из отрицательных ионов, расположенных вокруг центрального положительного иона, равноправен с ним и также образует вокруг себя ионную атмосферу из положительных ионов. Снижение подвижности иона связано с тем, что ионная атмосфера под действием электрического поля двигается в обратном направлении, поэтому ион под влиянием движения противоположно заряженных ионов оттягивается назад.

На основании исследований Дебай и Гюккель создали количественную теорию сильных электролитов, которая базируется на сложных математических расчетах.

Измерение электропроводности растворов используется для решения практических задач. По величине электропроводности рассчитывают степень диссоциации, константу диссоциации слабого электролита. Измерение электропроводности — основа кондуктометрического метода титрования в аналитической химии. Этот метод в объемном анализе используется для густо окрашенных или мутных растворов, для которых нельзя применить окрашенные индикаторы.

1.4 Вода как слабый электролит. Ионное произведение воды. Водородный показатель pH. Определение pH

Цель занятия: сформировать понятие об ионном произведении воды, pH раствора, выяснить способы определения и практическое значение pH.

В реальных электрохимических системах в качестве растворителя часто применяется вода. Рассмотрим электролитическую диссоциацию воды.

Полярные молекулы воды под влиянием таких же молекул, которые ориентируются вокруг них, могут диссоциировать по схеме: $2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$.

Для упрощения можно не принимать во внимание гидратацию иона H^+ и принять для расчетов схему: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$.

Учитывая, что вода — слабый электролит, можно написать константу равновесия:

$$K_D = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$
, поскольку степень диссоциации воды очень мала, концентрацию воды

можно считать постоянной величиной:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_D[\text{H}_2\text{O}] = K_B \quad (3)$$

Равенство (3) называется ионным произведением воды. Величина константы K_B , которая найдена экспериментально, равна 10^{-14} при 22° .

Следовательно, $[H^+][OH^-]=10^{-14}$ при 22° . Так как произведение концентраций $[H^+][OH^-]$ равно конечному числу, ни один из множителей не может быть равным нулю. Следовательно, в любом водном растворе кислот, солей, оснований есть и ионы H^+ и ионы OH^- , а величина их ионного произведения остается постоянной, равной K_B .

Рассмотрим количественную оценку кислотности раствора.

Для нейтрального раствора концентрации $[H^+]$ и $[OH^-]$ равны. Поэтому

$[H^+] = 10^{-7}$ г-ион/л, соответственно, и $[OH^-] = 10^{-7}$ г-ион/л.

Зная, что 1 л воды содержит 55,56 молей, можно вычислить степень диссоциации воды. Для этого учитываем, что концентрация $[H^+]$ в чистой воде точно равна количеству молекул воды в единице объема, которые продиссоциировали:

$$\alpha = \frac{10^{-7}}{55,56} = 1,8 \cdot 10^{-9}.$$

Для удобства и упрощения расчетов введена величина рН (водородный показатель), которая равна отрицательному значению десятичного логарифма концентрации ионов водорода:

$$pH = -\lg[H^+].$$

Для нейтральных растворов $pH=7$;

для кислых растворов $pH < 7$;

для щелочных растворов $pH > 7$, что видно из приведенной ниже таблицы:

| | | | | | | | | | |
|----------------------------------|-----------------------------------|-----------|-----|-----------|-----------|----------------------------------|-----------|-----|------------|
| $[H^+], \text{г/ион} - \text{л}$ | 10^{-1} | 10^{-2} | ... | 10^{-6} | 10^{-7} | 10^{-8} | 10^{-9} | ... | 10^{-14} |
| pH | 1 | 2 | ... | 6 | 7 | 8 | 9 | ... | 14 |
| | ← кислотность среды увеличивается | | | | | щелочность среды увеличивается → | | | |

Для определения рН раствора используют индикаторы, которые имеют различную окраску в зависимости от рН раствора. Целесообразно выполнить лабораторные опыты по определению окраски различных индикаторов в зависимости от рН среды. На основании полученных данных составляют таблицу, в которой отмечают окраску индикаторов в кислой, нейтральной и щелочной среде. Обычно применяют вначале универсальный индикатор, представляющий собой смесь различных индикаторов, с помощью которого предварительно грубо (с точностью до $pH = 1$) определяют значение рН в широком интервале значений рН от 1 до 14, используя соответственно шкалу цветности. Далее определяют рН более точно (с точностью до 0,2 рН) с помощью индикатора, который изменяет свою окраску в узком интервале рН. В технике широко используется индикаторная бумага. Применяют универсальную индикаторную бумагу, с помощью которой определяют рН в интервале от 1 до 10. Затем по найденному приближенному значению рН выбирают индикаторную бумагу соответствующего диапазона для более точного определения рН (лабораторная работа №1.2). Наиболее точно величину рН определяют электрохимическим методом с помощью прибора рН - метра.

Величина рН существенно влияет на ход многих химических и биохимических процессов. Поэтому контроль и регулирование рН растворов имеет большое значение. Контролируют кислотность молока, определяя его свежесть. От кислотности хлеба зависит его качество. Определение рН почвы необходимо для того, чтобы знать, какие следует вносить удобрения, что выращивать на данной почве. Ряд процессов гальванического нанесения покрытий (никелирование, цинкование и др.) протекает удовлетворительно только в определенном узком значении рН. Многочисленные ферментативные и микробиологические процессы протекают только в узком диапазоне рН. В конце занятия целесообразно решить задачи на расчет концентрации ионов H^+ , OH^- или рН раствора, например, задачи № 481—485 [4].

1.5 Практическая часть

Лабораторная работа № 1.1

Электролитическая диссоциация. Сильные и слабые электролиты [5]

Цель работы: Изучить способность к диссоциации различных веществ на основании данных об электропроводности; изучить влияние одноимённых ионов и разбавления на степень диссоциации веществ.

Приборы и реактивы: прибор для определения электропроводности растворов, штатив с двумя пробирками, пипетка, микрошпатель, 4 стакана 50 см³, 4 стакана 200 см³, дистиллированная вода, сахар (C₁₂H₂₂O₁₁), хлорид натрия (NaCl), уксусная кислота (CH₃COOH), ацетат натрия (CH₃COONa), метиловый оранжевый, растворы: гидроксида натрия (NaOH) 0,1 н., гидроксида аммония (NH₄OH) 0,1 н., серной кислоты (H₂SO₄) 0,1н., сульфата меди (CuSO₄) 0,1н., уксусной кислоты (CH₃COOH) 0,1н., ацетата аммония (CH₃COONH₄) 0,1н.

Опыт №1. Электропроводность веществ и их растворов

Соберите прибор для определения электропроводности растворов (рис. 1) и внимательно ознакомьтесь с инструкцией его работы.

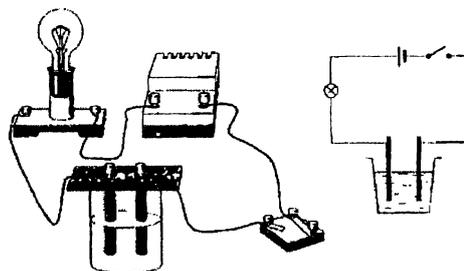


Рис 1. Прибор для определения электропроводности растворов

Поместите вещества в стакан в последовательности, указанной в таблице 1.1. Испытайте и оцените их электропроводность по интенсивности свечения лампы.

Оформление опыта №1

1. Оформите таблицу 1.1. В столбце “интенсивность свечения лампы” сделайте соответствующие отметки: сильная, слабая, отсутствует. В столбце “сила электролита” укажите свойство: сильный, слабый, неэлектролит. Для электролитов напишите уравнение их диссоциации.

Таблица 1.1

| Вещества | Интенсивность свечения лампы | Сила электролита | Уравнение диссоциации |
|--|------------------------------|------------------|-----------------------|
| Сахар | | | |
| NaCl | | | |
| CH ₃ COOH (конц) | | | |
| Дистиллированная вода | | | |
| Раствор сахара | | | |
| Раствор NaCl | | | |
| Раствор NaOH | | | |
| Раствор H ₂ SO ₄ | | | |
| Раствор CuSO ₄ | | | |
| Раствор NH ₄ OH | | | |
| Раствор CH ₃ COOH | | | |
| Раствор CH ₃ COONH ₄ | | | |

2. Объяснить, почему раствор хлорида натрия является проводником, а сухой хлорид натрия и дистиллированная вода, взятые в отдельности, тока не проводят.
3. Объяснить, почему сахар и раствор сахара не проводят электрический ток.
4. Объясните интенсивность свечения лампочки в растворах гидроксида аммония, уксусной кислоты и их соли.
5. Напишите выражение и численное значение констант диссоциации для слабых электролитов, использованных в данном опыте, используя справочные данные.

Опыт №2. Влияние разбавления на степень электролитической диссоциации электролита

В стакан объемом 200 см³ налейте 50 см³ концентрированной уксусной кислоты и опустите в неё электроды прибора для определения электропроводности растворов. По силе накала лампы отметьте, хорошо ли проводит ток концентрированная уксусная кислота?

Разбавьте уксусную кислоту в четыре раза дистиллированной водой (таб. 1.2). Измерьте электропроводность полученного раствора ещё несколько раз и определите проводимость получаемых растворов.

Оформление опыта №2

1. Данные опыта занесите в таблицу 1.2. В столбцах “интенсивность свечения лампы” и “электропроводность раствора” сделайте необходимые отметки: сильная, слабая, отсутствует.
2. На основании полученных данных сделайте вывод о том, как зависит степень диссоциации электролита от разбавления раствора. В какую сторону сместилось равновесие диссоциации раствора уксусной кислоты при разбавлении?
3. Объясните, почему, начиная с некоторой величины разбавления электролита, электропроводность раствора падает?

Таблица 1.2

| Степень разбавления уксусной кислоты | Интенсивность свечения лампы | Электропроводность раствора |
|--------------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| 0 | | |
| 4 раза | | |
| 16 раз | | |
| 64 раза | | |
| 256 раз | | |

Опыт №3. Влияние одноименных ионов на степень диссоциации слабого электролита

В две пробирки внесите по 5 - 7 капель раствора уксусной кислоты и по одной капле индикатора метилового оранжевого. Одну пробирку с уксусной кислотой оставьте в качестве контрольной, а в другую добавьте 1 - 2 микрошпателя сухой соли ацетата натрия. Встряхните раствор и сравните цвет полученного раствора с цветом раствора в контрольной пробирке.

Оформление опыта №3

1. Напишите уравнение диссоциации уксусной кислоты.
2. Какой цвет имеет индикатор метиловый оранжевый в различных средах (в первой и второй пробирках)?
3. Объясните, как смещается равновесие ацетат - ионов, на основании изменения окраски индикатора.
4. Увеличится или уменьшится степень диссоциации уксусной кислоты при добавлении к ней её соли?

Лабораторная работа № 1.2

Определение кислотности (рН) водных растворов индикаторами [5]

Цель работы: закрепить навыки определения кислотности среды с использованием индикаторов.

Приборы и реактивы: штатив с 8 - ю пробирками, спиртовка, спички, маркер, универсальная индикаторная бумага, 2 пипетки на 1 см³, индикаторы 0,1% - ные растворы: метилового оранжевого, метилового красного, лакмуса и фенолфталеина, растворы: соляной кислоты (HCl) 0,5 н., гидроксида натрия (NaOH) 0,5 н.

Опыт №1. Окраска кислотно - основных индикаторов в различных средах

Определите окраску кислотной и щелочной форм наиболее часто применяемых четырёх индикаторов: метилового оранжевого, метилового красного, лакмуса и фенолфталеина. Для этого в четыре пронумерованные пробирки внести по 1 см³ соляной кислоты; в другие четыре пробирки с теми же номерами – такой же объём раствора гидроксида натрия. Разместить пробирки в штативе таким образом, чтобы за пробиркой с кислотой следовала пробирка с тем же номером, содержащая щелочь. После этого в обе пробирки №1 добавить по одной капле индикатора метилового оранжевого, в пару пробирок №2 – по одной капле метилового оранжевого, в пробирки №3 прибавить по 5 капель лакмуса (при меньшем количестве лакмуса его окраска заметна менее чётко), в последние две пробирки – по одной капле фенолфталеина.

Оформление опыта №1

I. Наблюдения по окраске кислотной и щелочной форм индикаторов занесите в таблицу:

| № | Индикатор | Интервал рН перехода окраски | Окраска индикатора | | |
|---|----------------|------------------------------|--------------------|--------------------|----------------|
| | | | кислотной формы | в области перехода | щелочной формы |
| 1 | Метилоранжевый | 3,1 – 4,0 | | оранжевая | |
| 2 | Метилорозовый | 4,4 – 6,2 | | оранжевая | |
| 3 | Лакмус | 4,0 – 6,4 | | фиолетовая | |
| 4 | Фенолфталеин | 8,2 – 10,0 | | розовая | |

Ниже приведены расчётные задачи с решениями [6]

Задача №1

Степень диссоциации уксусной кислоты в 0,1 М растворе равна $1,32 \cdot 10^{-2}$. Найти константу диссоциации кислоты и значение рК.

Решение:

Подставим данные задачи в уравнение закона разбавления Оствальда:

$$K = \frac{\alpha^2 C_M}{(1-\alpha)} = \frac{(1,32 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0,1}{(1-0,0132)} = 1,77 \cdot 10^{-5},$$

$$\text{откуда } \text{pK} = -\lg(1,77 \cdot 10^{-5}) = 5 - \lg(1,77) = 5 - 0,25 = 4,75.$$

Расчет по приближенной формуле $K = \alpha^2 C_M$ приводит к близкому значению К:

$$K = (1,32 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0,1 = 1,74 \cdot 10^{-5},$$

$$\text{Откуда } \text{pK} = 4,76$$

Задача №2

Константа диссоциации циановодорода (синильной кислоты) равна $7,9 \cdot 10^{-10}$. Найти степень диссоциации HCN в 0,001 М растворе.

Решение:

Поскольку константа диссоциации HCN очень мала, то для расчета можно воспользоваться приближенной формулой:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C_M}} = \sqrt{\frac{7,9 \cdot 10^{-10}}{10^{-3}}} = 8,9 \cdot 10^{-4},$$

Задача №3

Раствор, содержащий 0,85 г хлорида цинка в 125 г воды кристаллизуется при $-0,23^\circ\text{C}$. Определить кажущуюся степень диссоциации ZnCl_2 .

Решение:

Найдём прежде всего моляльную концентрацию (m) соли в растворе. Поскольку молярная масса ZnCl_2 равна $136,3 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$, то

$$m = \frac{0,85 \cdot 1000}{136,3 \cdot 125} = 0,05 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}.$$

Теперь определим понижение температуры кристаллизации без учета диссоциации электролита (криоскопическая постоянная для воды равна 1,86):

$$\Delta t_{\text{крист. выч}} = 1,86 \cdot 0,05 = 0,093^\circ\text{C}.$$

Сравнивая найденное значение с экспериментально определённым понижением температуры кристаллизации, вычисляем изотонический коэффициент i :

$$i = \frac{\Delta t_{\text{крист.}}}{\Delta t_{\text{крист. выч}}} = \frac{0,23}{0,093} = 2,47.$$

Теперь находим кажущуюся степень диссоциации соли:

$$\alpha = \frac{(i-1)}{(k-1)} = \frac{(2,47-1)}{(3-1)} = 0,735.$$

Контрольные вопросы

1. Что такое степень диссоциации?
2. Напишите формулу закона разбавления Оствальда.
3. Приведите по 3 – 4 примера сильных и слабых электролитов. Чем они отличаются?
4. Почему степень диссоциации сильных электролитов меньше единицы, хотя они полностью диссоциируют на ионы?
5. Что показывает изотонический коэффициент i , как он связан со степенью диссоциации?
6. Что такое водородный показатель pH? Чему он равен в кислой, нейтральной и щелочной среде?
7. Как можно измерить pH раствора?

Раздел 2. Превращение химической энергии окислительно - восстановительных реакций в электрическую — гальванические элементы [2]

При изучении этого раздела учащиеся углубляют и расширяют знания: об окислительно - восстановительных реакциях, о ряде напряжений, формируют понятия об электродном потенциале, электродвижущей силе (э. д. с.) гальванического элемента, выполняют практические работы.

2.1 Превращение химической энергии в электрическую. Окислительно - восстановительные реакции на электродах. Возникновение электродного потенциала. Равновесный электродный потенциал. Зависимость электродного потенциала от природы металла, концентрации ионов в растворе и прочности их гидратной оболочки. Гальванический элемент.

2.2 Электроды I, II и III рода. Водородный, хлоридсеребряный, каломельный электроды. Условный нуль отсчета. Водородная шкала потенциалов. Нормальный электродный потенциал. Ряд напряжений. Электродвижущая сила.

2.3 Механизм действия гальванического элемента. Химические и концентрационные цепи.

2.4 Применение гальванических элементов. Аккумуляторы. Важнейшие технические характеристики элементов и аккумуляторов. Саморазряд гальванических элементов. Типы технических гальванических элементов. Важнейшие элементы и аккумуляторы. Топливные элементы.

2.5 Практическая часть.

Лабораторная работа № 2.1 Определение ЭДС гальванического элемента Даниэля – Якоби [7].

2.1 Превращение химической энергии в электрическую. Окислительно - восстановительные реакции на электродах. Возникновение электродного потенциала. Равновесный электродный потенциал. Зависимость электродного потенциала от природы металла, концентрации ионов в растворе и прочности их гидратной оболочки. Гальванический элемент

Цель занятий: сформировать представление об энергетических превращениях в электрохимических системах и понятие об электродном потенциале.

Все электрохимические процессы можно разделить на две группы:

- 1) процессы возникновения электродвижущей силы и электрического тока в результате протекания определенных химических реакций и
- 2) процессы электролиза, при которых под воздействием внешнего источника электрической энергии на электродах происходят химические реакции.

В первой группе процессов химическая энергия непосредственно превращается в электрическую, во второй группе процессов, наоборот, электрическая энергия превращается в химическую. В этом разделе рассмотрена 1 – ая группа электрохимических процессов.

Электрохимические устройства, в которых химическая энергия превращается в электрическую, состоят из двух электродов (чаще всего металлических), погруженных в раствор электролита, соединенных между собой металлическим проводником. Такие

устройства получили название «химические источники электрической энергии» или, иначе, «гальванические элементы».

Электрохимические реакции в такой замкнутой цепи происходят при возникновении электрического тока. Так как в металлических проводниках ток переносится электронами, а в электролите ионами, то на границе раздела металл — раствор должны происходить процессы приема электронов (восстановление) на одном электроде и отдачи электронов (окисление) на другом электроде. Электрод, на котором происходит окисление, называется анодом, а электрод, на котором происходит восстановление — катодом; соответственно процессы окисления называются анодными, процессы восстановления — катодными.

Важнейшей характеристикой гальванического элемента является электродвижущая сила (э. д. с.), которая равна разности равновесных электродных потенциалов правильно разомкнутого элемента:

$$E = \varepsilon_1 - \varepsilon_2.$$

Правильно разомкнутый элемент - это такой элемент, на концах которого находятся одинаковые металлы.

Э.д.с. электрохимического элемента - это его количественная характеристика, связанная с работой, которую может совершить электрохимический элемент в виде перенесения электрических зарядов за счет химической реакции, протекающей на его электродах.

Электродный потенциал - это э.д.с. электрохимического элемента, составленного из данного электрода (он записывается справа) и стандартного электрода сравнения, потенциал которого условно принят за 0 (записывается слева).

Понятие об электродном потенциале целесообразно рассмотреть на примере системы, в которой металлический электрод погружен в раствор своих ионов. В результате взаимодействия металла с раствором возможен переход катионов из металла в раствор и обратный переход под влиянием силового поля металлического кристалла.

Если уровень энергии катионов на поверхности металла в первый момент выше, чем в растворе, то скорость перехода ионов металла в раствор v_1 будет больше скорости обратного перехода v_2 ($v_1 > v_2$), и металлический электрод приобретет отрицательный заряд, а раствор — положительный. Избыточные катионы скапливаются у поверхности металла, притягиваясь к избыточным электронам, образуется двойной электрический слой. Двойной электрический слой можно представить в виде конденсатора, отрицательная обкладка которого образована металлом (в рассматриваемом случае), а положительная — прилегающим к нему слоем растворенных катионов. Между разноименно заряженными обкладками и возникает скачок потенциала.

Если уровень энергии катионов в растворе выше, чем на поверхности металла, то в начальный момент скорость перехода ионов металла в раствор v_1 меньше скорости обратного перехода v_2 ($v_1 < v_2$). В этом случае образуется двойной электрический слой с положительной обкладкой из металла и отрицательной из растворенных анионов. Принято, что скачок потенциала считается отрицательным, если металл заряжен отрицательно, и положительным, если металл заряжен положительно относительно обкладки двойного слоя, находящейся в растворе.

Чем больше разность ($v_1 - v_2$), тем более отрицательным будет заряд металлического электрода. Величина v_1 тем больше, чем более активный металл. Чем больше концентрация ионов металла в растворе, тем больше вероятность и соответственно скорость их внедрения в металл v_2 . Для того чтобы ион внедрился в кристалл, он должен освободиться от гидратной оболочки. Поэтому, чем прочнее гидратная оболочка ионов и чем меньше их концентрация, тем меньше скорость v_2 и тем более отрицательным будет заряд электрода.

Итак, если в момент погружения пластинки - электрода $v_1 > v_2$, то электрод зарядится отрицательно. В следующий момент скорость перехода ионов металла в раствор v_1 уменьшится, так как отрицательный заряд будет препятствовать отрыву катионов от

пластинки. Наоборот, скорость внедрения ионов в металлический кристалл v_2 увеличится. Разность ($v_1 - v_2$) в итоге уменьшится, но отрицательный заряд электрода еще больше возрастет. В следующий момент $v_1 - v_2$ станет еще меньше и т. д., и наконец, при некоторой величине заряда электрода и некотором значении электродного потенциала скорости процессов (v_1 и v_2) станут одинаковыми, установится динамическое равновесие. Величина электродного потенциала, которая сохраняется в состоянии равновесия, называется равновесным электродным потенциалом.

Поскольку прямой и обратный процессы связаны с переносом заряда, то их скорости эквивалентны определенной плотности тока. Плотность тока – векторная физическая величина, имеющая смысл силы тока (I), протекающего через элемент поверхности единичной площади (S):

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

В момент равновесия токи противоположных процессов равны: $i_a = i_k$, где i_a и i_k — плотности токов, которые соответствуют анодному и катодному процессам.

2.2 Электроды I, II и III рода. Водородный, хлоридсеребряный, каломельный электроды. Условный нуль отсчета. Водородная шкала потенциалов. Нормальный электродный потенциал. Ряд напряжений. Электродвижущая сила

Цель занятий: сформировать понятия об электродах I, II и III рода, о водородной шкале потенциалов, стандартном потенциале, углубить знания о ряде напряжений, ознакомить с расчетами электродных потенциалов и электродвижущей силы.

Рассмотренный выше металлический электрод, погруженный в раствор своих ионов, называется электродом I рода; он обратим по отношению к этим ионам (катионам). На таком электроде происходит обмен катионами: $Me = Me^{n+} + n\bar{e}$. Потенциал электрода I рода зависит только от концентрации катионов, и рассчитывается по формуле Нернста:

$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg(a_{Me^{n+}})$. К числу электродов первого рода относится также водородный (газовый) электрод, потенциал которого зависит от активности H^+ и от давления газообразного водорода: $E = 0,059 \lg\left(\frac{a_{H^+}}{p_{H_2}}\right)$.

Газовые электроды - это каталитически активный металл, который не посылает своих катионов в раствор и контактирует одновременно с газом и ионами этого газа, находящимися в этом растворе.

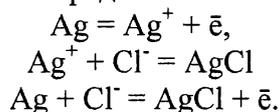
Любой газовый электрод представляет собой металл, инертный по отношению к раствору, в который он погружен. Такой металл должен легко адсорбировать газы, которые с ним соприкасаются. При этом он выполняет роль переносчика электронов. Больше всего этим требованиям удовлетворяет платина. Если продувать водород через раствор кислоты, в котором помещена платиновая пластинка, то последняя будет адсорбировать водород. Водород с поверхности платины может переходить, как и в случае металла, в раствор в виде ионов водорода. При этом будет протекать реакция: $H_2 = 2H^+ + 2\bar{e}$.

Таким образом, платиновая пластинка превратится в водородный электрод. Подробное описание устройства такого электрода можно найти в любом учебнике физической химии и электрохимии. Если платиновая пластинка погружена в раствор кислоты с $a_{H^+} = 1$, и давление $H_2 = 1$ атм., то такой электрод называется нормальным водородным электродом, и его потенциал равен нулю.

Различают также электроды второго рода — металлические электроды, покрытые их малорастворимой солью, погруженные в раствор хорошо растворимого вещества, имеющего общий анион с этой малорастворимой солью. Концентрация ионов металла в растворе в соответствии с произведением растворимости малорастворимой соли будет находиться в строгой зависимости от концентрации аниона (A^-), и следовательно, потенциал такого

электрода также будет зависеть только от концентрации аниона. Такой электрод обратим по отношению к анионам, и формула Нернста для него: $E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg(a_{A^-})$.

К числу электродов второго рода относятся хлоридсеребряный, каломельный. Хлоридсеребряный электрод представляет собой обычно серебряную проволоку с нанесенным на нее слоем $AgCl$, помещенную в раствор соляной кислоты или хлорида калия. Реакции на таком электроде могут быть представлены в виде:



Потенциал такого электрода будет определяться только концентрацией ионов хлора в растворе: $E = E^0 - 0,059 \lg(a_{Cl^-})$.

Сходным образом протекают реакции на каломельном электроде, представляющем собой ртуть, покрытую пастой из Hg_2Cl_2 (каломели) и ртути, находящейся в контакте с раствором хлорида калия. Величина потенциала таких электродов хорошо воспроизводима, поэтому хлоридсеребряные и каломельные электроды широко используются в качестве электродов сравнения вместо стандартного водородного электрода.

К электродам второго рода можно отнести и газовые — кислородный и хлорный. Эти электроды, подобно водородному, представляют собой платину, погруженную в раствор, через который непрерывно пропускают кислород или хлор, которые, адсорбируясь на платине, участвуют в электродной реакции. Потенциал таких электродов зависит от концентрации ионов OH^- и Cl^- и от давления кислорода или хлора над раствором, соответственно.

Различают также электроды третьего рода, или, иначе, окислительно - восстановительные электроды. Это инертные электроды, которые не принимают непосредственно участия в электродной реакции, а являются только переносчиками электронов. На их поверхности происходят окислительно - восстановительные процессы, в которых принимают участие только ионы, находящиеся в растворе. Потенциал таких электродов зависит как от концентрации окисленной формы, так и от концентрации восстановленной формы. Так, на платиновом электроде, погруженном в раствор, содержащий ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , происходит процесс: $Fe^{3+} + \bar{e} = Fe^{2+}$.

В настоящее время нет ни теоретических, ни экспериментальных методов определения абсолютных величин электродных потенциалов. Экспериментально могут быть измерены и теоретически рассчитаны электродвижущие силы гальванических элементов.

В качестве условного нуля отсчета приняли величину потенциала стандартного водородного электрода $\frac{E_{H^+}^0}{H_2}$.

По отношению к этому электроду измеряют потенциалы всех остальных электродов. Для этого измеряют э. д. с. элемента, составленного из стандартного водородного электрода и исследуемого электрода. Величина измеренной э. д. с. будет равна потенциалу исследуемого электрода по водородной шкале. При изложении этого вопроса целесообразно провести аналогию с условным нулем отсчета температуры по шкале Цельсия. Использование условного нуля отсчета дает возможность решать практически все электрохимические задачи.

В электрохимии введено понятие о стандартном (или, иначе, нормальном) электродном потенциале — равновесном потенциале, возникающем при погружении металлической пластинки в раствор собственных ионов, активность которых при $C = 1 \frac{\text{г-ион}}{\text{л}}$, равна единице. В частности, стандартный водородный электрод представляет собой платиновую пластинку, погруженную в раствор, в котором концентрация ионов водорода $[H^+] = 1$, и давление газообразного H_2 равно 1 атм.

Величина стандартных электродных потенциалов позволяет судить об электрохимической и химической активности металлов.

Если расположить стандартные потенциалы в порядке возрастания их алгебраических величин, то получается ряд напряжений или, как его правильно следует называть, ряд стандартных электродных потенциалов. В этом плане занятия по факультативу раскрывают природу ряда напряжений, который используется при изучении химии в школе. Пользуясь этим рядом можно судить о том, какие металлы могут вытеснить водород из кислот, определить, какой из двух металлов при равной концентрации ионов будет играть в гальваническом элементе роль положительного или отрицательного электрода. Любой металл может вытеснить любой другой металл (в том числе и водород), имеющий более положительный потенциал.

Значения стандартных электродных потенциалов (по водородной шкале) приведены в справочной и учебной литературе, что позволяет производить вычисление электродных потенциалов для любых концентраций растворов и соответственно электродвижущих сил. Вычисление их производят по формуле Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}, \text{ где}$$

E^0 – стандартный (или нормальный) электродный равновесный потенциал, данной окислительно - восстановительной системы, то есть потенциал, который возникает, когда активности (а) всех компонентов равны 1 (или в случае использования концентраций, когда концентрации составляют $1 \frac{\Gamma-\text{ЭКВ}}{\text{л}}$);

R- универсальная газовая постоянная;

T- абсолютная температура;

z- число электронов, принимающих участие в электродной реакции;

F- постоянная Фарадея, равная 96487 Кл/моль,

a_{ox} и a_{red} - термодинамические активности окисленной и восстановленной форм.

2.3 Механизм действия гальванического элемента. Химические и концентрационные цепи

Цель занятия: сформировать представления о механизме действия гальванического элемента, понятие о концентрационном элементе.

Действие гальванического элемента удобно рассмотреть на примере элемента Даниэля — Якоби, схема которого представлена на рис. 2. Он состоит из цинковой пластинки, погруженной в раствор сульфата цинка и медной пластинки, погруженной в раствор сульфата меди.

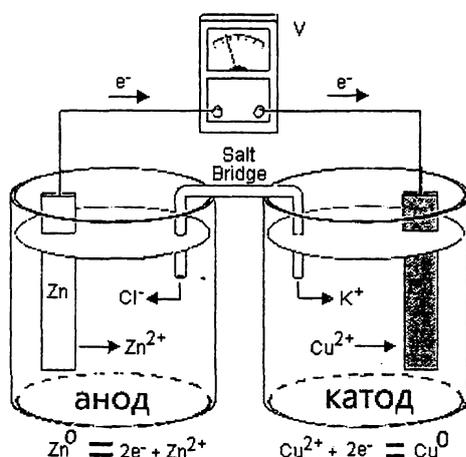


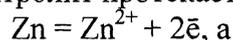
Рис. 2 Схема элемента Даниэля - Якоби

Растворы соединены между собой электролитическим ключом. Оба сосуда с растворами называются полуэлементами. Электролитический ключ, представляющий собой стеклянную трубку, заполненную электролитом, дает возможность ионам перемещаться из одного полуэлемента в другой, в то же время не давая растворам смешиваться. Если внешняя цепь не замкнута, то на каждом электроде возникает двойной слой, устанавливается электродное

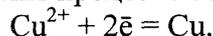
равновесие, и далее никакие изменения в металлических пластинках и в растворе не происходят. Если замкнуть внешнюю цепь металлическим проводником, то электроны от цинковой пластинки, на которой плотность отрицательного заряда больше, будут перемещаться к медной пластинке. При этом плотность отрицательного заряда на цинковой пластинке уменьшится, увеличится скорость перехода ионов из металла в раствор. Скорость обратного перехода ионов из раствора в металл уменьшится из-за уменьшения сил притяжения к пластинке. В результате нарушится равновесие и в раствор перейдет дополнительно некоторое количество ионов цинка. Это, в свою очередь, приведет к появлению нового избытка электронов на цинковой пластинке, которые немедленно переместятся к медной пластинке, и т. д. В результате цинк будет все время растворяться, а в цепи будет непрерывно протекать электрический ток.

Появление избытка электронов на медной пластинке увеличивает притяжение к ней из раствора положительных ионов Cu^{2+} . Последние соединяются с электронами. Этот процесс восстановления (наряду с окислением цинка) обеспечивает непрерывность процесса в целом. Процессы, которые происходят на электродах, можно выразить схемой.

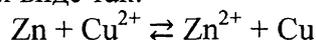
На границе цинковая пластинка - электролит протекает процесс окисления:



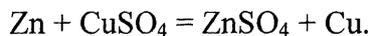
на границе медная пластинка - электролит процесс восстановления:



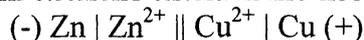
В целом химическую реакцию, которая протекает в медно - цинковом гальваническом элементе, можно записать в ионном виде так:



или в молекулярной форме:



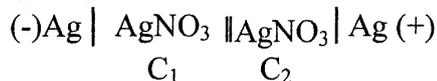
Условились гальванический элемент схематично изображать так:



Одной вертикальной чертой обозначают границы между электродом и раствором, двумя вертикальными чертами — границы между растворами, причем анод записывается слева, катод — справа, в скобках — знаки полюсов.

Если раствор или электрод составлен из нескольких веществ, то их перечисляют, отделяя одно от другого запятыми. Если известны концентрации растворов, то их также указывают при схематичной записи.

Элемент, представляющий собой две одинаковые пластинки, например серебряные, погруженные в разбавленные растворы нитрата серебра разной концентрации ионов серебра C_1 и C_2 ($C_1 < C_2$), будет записан так:



При работе такого элемента некоторое количество серебра переходит в более разбавленный раствор на левом электроде и столько же выделяется на правом из более концентрированного раствора. Левый электрод приобретает более отрицательный потенциал, чем правый. Единственным результатом суммарного процесса является выравнивание концентраций, за счет чего и возникает электродвижущая сила. Такой элемент называется концентрационным с переносом ионов. Электродвижущая сила такого концентрационного элемента равна:

$$E = \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{C_2}{C_1},$$

где R — универсальная газовая постоянная, F — число Фарадея 96487 Кл/моль, T — температура в шкале Кельвина, n — число электронов, участвующих в электродной реакции. При 25°C можно рассчитать:

$$\frac{2,3RT}{F} = 0,059.$$

Приведенные выше формулы для расчета электродных потенциалов и электродвижущих сил действительны только для равновесных условий, когда величины токов, протекающих в гальваническом элементе или в электролизере, близки к нулю. В реальных электрохимических процессах токи, как правило, имеют большую величину. С увеличением тока происходит изменение электродных потенциалов, которое называется поляризацией.

2.4 Применение гальванических элементов. Аккумуляторы. Важнейшие технические характеристики элементов и аккумуляторов. Саморазряд гальванических элементов. Типы технических гальванических элементов. Важнейшие элементы и аккумуляторы. Топливные элементы

Цель занятия: ознакомить учащихся с техническими понятиями «элемент» и «аккумулятор», их важнейшими техническими характеристиками, применением, важнейшими типами элементов и аккумуляторов, с проблемой создания топливных элементов.

Химические источники электрической энергии (ХИЭЭ) подразделяются на источники однократного и многократного использования. ХИЭЭ однократного использования называются элементами, многократного использования - аккумуляторами. Аккумуляторы после своего разряда могут быть возвращены в свое первоначальное рабочее состояние путем заряда — пропусканием через них тока от постороннего источника электроэнергии в направлении обратном разряду. При разряде на отрицательном электроде происходит окисление, на положительном — восстановление. При заряде, наоборот, на отрицательном электроде происходит восстановление, и он становится катодом, на положительном — окисление, и он становится анодом. Напряжение одного отдельного элемента или аккумулятора невелико (1,0 — 2,5 В). Поэтому их применяют соединенными последовательно по несколько штук в батарее.

Важнейшей характеристикой ХИЭЭ является их электродвижущая сила (э. д. с.), т. е. разность потенциалов, измеренная при разомкнутой внешней цепи, и напряжение при замкнутой внешней цепи, т. е. при разряде. Напряжение при разряде $U_{\text{разр}}$ меньше

э. д. с. из - за поляризации электродов и из - за падения напряжения, вызванного прохождением тока через электролит. Различают начальное рабочее напряжение разряда и конечное напряжение ХИЭЭ, ниже которого его эксплуатация считается нецелесообразной.

Количество электроэнергии W Вт-ч (ватт - час), которое отдает элемент (аккумулятор) при разряде, равно UQ , где U —среднее рабочее напряжение, В (вольт), Q — емкость, А-ч (ампер - час).

Емкость элемента (аккумулятора) — это количество электричества, отдаваемое им при разряде до конечного рабочего напряжения. Различают также теоретическую емкость электрода, которая равна весу активного вещества, деленному на электрохимический эквивалент, равный молекулярной массе вещества, разделенной на F и на изменение его степени окисления. Отношение фактической емкости к теоретической называется коэффициентом использования активного вещества. Снижение емкости может быть вызвано саморазрядом источника энергии при его хранении или при длительном разряде, вызванном самопроизвольным взаимодействием активных веществ (т. е. их непроизводительной потерей) с электролитом или между собой. Важными характеристиками, особенно для аккумуляторов и элементов, используемых в авиации и космонавтике, являются удельная емкость и удельная мощность, т. е. соответственно емкость и мощность, отнесенные к единице веса или объема.

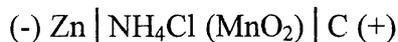
Важными характеристиками аккумуляторов являются их срок службы, выраженный количеством циклов разряд — заряд, который может выдержать аккумулятор, отдача по току, которая представляет собой отношение емкости аккумулятора к количеству

электричества, пошедшего на заряд, и отдача по энергии - отношение электроэнергии, отданной аккумулятором при разряде, к количеству электроэнергии, затраченной при заряде.

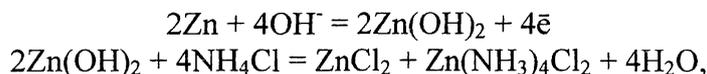
После общего знакомства с основными техническими характеристиками элементов и аккумуляторов следует остановиться на важнейших их типах, получивших наиболее широкое применение.

Наиболее важным типом являются элементы с положительным электродом из оксидов металлов MnO_2 , HgO , CuO , Ag_2O . В качестве отрицательных электродов применяют в основном цинковые. Так, в марганцово - цинковом элементе Лекланше электродами служат цинк и уголь, окруженный MnO_2 ; электролитом служит раствор NH_4Cl .

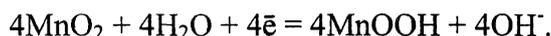
Схематически можно записать:



Реакция на аноде:



реакция на катоде:



Суммарная реакция:



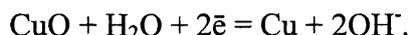
Обычно электролит загущен мукой или крахмалом. Элементы с таким нетекучим электролитом получили название сухих элементов. Они используются в установках связи, сигнализационных и осветительных системах, для питания радиоприемников.

Элементами, характеризующимися большой емкостью и надежной длительностью работы, являются медноокисные элементы. Отрицательными электродами служат цинковые пластины, содержащие 3 - 4% ртути (для повышения химической стойкости и, соответственно, уменьшения саморазряда). Положительным электродом служит спрессованный оксид меди, электролитом — 17 — 20% - ный раствор едкого натра. На электродах протекают реакции:

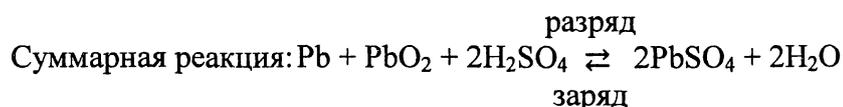
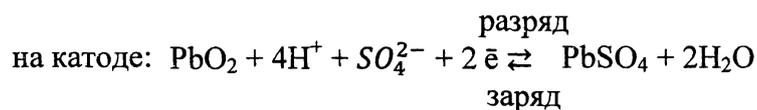
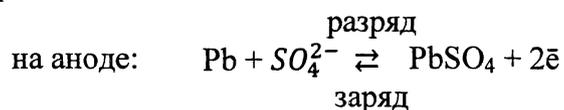
на аноде:



на катоде:



В технике широкое применение получили свинцовые, кислотные и щелочные аккумуляторы. Отрицательным электродом в свинцовом аккумуляторе служит губчатый свинец, положительным — диоксид свинца, нанесенный на плоские решетки из сплава свинца, электроды разделяют сепаратором. Электролитом служит раствор серной кислоты. На электродах протекают реакции:



Свинцовые аккумуляторы применяют в телефонных установках, для освещения и автоблокировки поездов, в стартерных батареях, для мотоциклов и автомобилей, в тяговых батареях для электрокаров, электровозов, подводных лодок, для питания аппаратуры самолетов и т. д.

К числу щелочных относятся никелево - железные и никелево - кадмиевые аккумуляторы. Они имеют больший срок службы, чем свинцовые, лучше сохраняются при перерывах в работе. Однако удельные емкость и мощность у них меньше, чем у свинцовых.

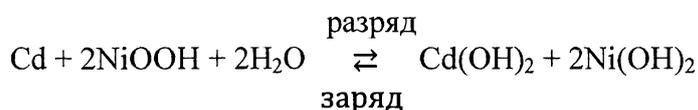
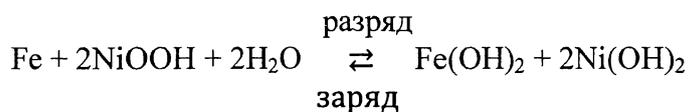
Никелево - кадмиевые аккумуляторы можно изготавливать в герметичном исполнении, что позволяет их использовать в космической технике, шахтерских светильниках и др. Здесь следует сообщить учащимся, что на космических аппаратах аккумуляторы работают с солнечными батареями, которые их заряжают.

Никелево-железные аккумуляторы широко применяют для рудничных электровозов, электрокаров, погрузчиков. Никелево - кадмиевые аккумуляторы применяют для питания средств радиосвязи, для различных транзисторных устройств.

К числу недостатков никелево - железных аккумуляторов относится их значительный саморазряд. Никелево - кадмиевые аккумуляторы этого недостатка не имеют, но их применение ограничивается дефицитностью и высокой стоимостью кадмия.

Отрицательными электродами в никелево - кадмиевых и никелево - железных аккумуляторах служат кадмиевые и железные пластины, положительным электродом служит смесь Ni(OH)_2 с токопроводящими добавками: графитом или тонкими лепестками никеля.

Реакции, протекающие в щелочных аккумуляторах, можно записать уравнениями:



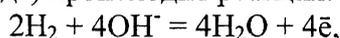
В течение последних двадцати лет получили применение щелочные цинк - серебряные аккумуляторы: $(-) \text{Zn} | \text{KOH} | \text{Ag}_2\text{O} (+)$.

Они значительно легче других щелочных аккумуляторов, их удельная емкость в 3—5 раз больше. Это и определило, несмотря на дороговизну, применение их в авиации и ракетостроении.

Особо следует выделить в этом занятии проблему топливных элементов. Проблема непосредственного превращения энергии сгорания горючих веществ, в частности, природного газа в электрическую давно привлекала внимание ученых. Элементы, в которых энергия окисления обычного топлива превращается в электрическую, получили название топливных. В таких элементах активные вещества, участвующие в токообразующей реакции непрерывно подаются извне к электродам. Учащимся следует пояснить, что в тепловых электростанциях энергия сгорания топлива превращается в тепловую (в паровом котле), тепловая — в механическую (турбина), механическая — в электрическую (электрогенератор). Суммарный коэффициент полезного действия оказывается низким (20—40%). При непосредственном превращении химической энергии в электрическую в гальваническом элементе коэффициент полезного действия теоретически может быть равным 100%.

В настоящее время уже построены топливные элементы, работающие на водороде и кислороде. В качестве электродов используются пористые пластины из спрессованного никелевого порошка. Водородный электрод активируют (повышают каталитическую активность) добавками алюминия, кислородный — добавками серебра. Применяют также пористые угольные электроды, которые активируют соответственно водородный — палладием, кислородный — серебром и соединениями кобальта и алюминия. К одному из электродов непрерывно под давлением подводится водород, к другому — кислород.

На аноде (водородном электроде) происходит реакция:



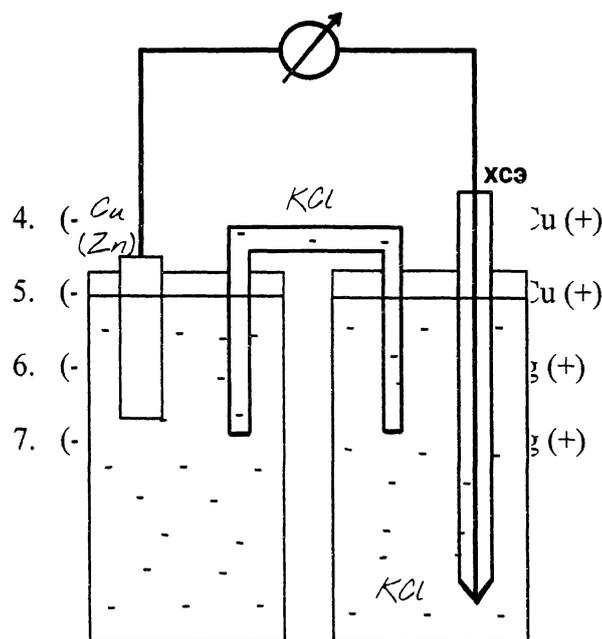


Рис. 5. Схема 4,5,6,7 электрохимических цепей

Измерив ЭДС (E_x) этих электрохимических цепей, рассчитайте электродные потенциалы медного и цинкового электродов с различной концентрацией растворов соответствующих солей по уравнениям, приведенным ниже, приняв $E_{х.с.э.} = 0,2$ В.

$$E_{\frac{Cu^{2+}}{Cu}} = E_x + E_{хсэ},$$

$$E_{\frac{Zn^{2+}}{Zn}} = E_{хсэ} - E_x.$$

Результаты занесите в следующую таблицу:

| № электрохимич. цепи | измеренная ЭДС (E_x), В | электродный потенциал, (определённый экспериментально по E_x), В | электродный потенциал, (рассчитанный по формуле Нернста для электрода I – ого рода), В |
|----------------------|-----------------------------|---|--|
| 4 | | | |
| 5 | | | |
| 6 | | | |
| 7 | | | |

Сравните полученные значения электродных потенциалов.

Отчет о работе

1. Указать цель работы. Привести электрохимические цепи, схемы цепей и реакции, протекающие на электродах.
2. Привести схему установки для измерения ЭДС.
3. Привести расчеты ЭДС и электродных потенциалов.
4. Экспериментальные данные измерения ЭДС привести в виде таблиц.
5. Рассчитать для 1,2,3 цепей изменение энергии Гиббса по уравнению $\Delta G = -nEF$.
6. Рассчитайте константу равновесия (K_a) химической реакции, протекающей в гальваническом элементе Даниэля – Якоби по уравнению: $E_x = \frac{2,3RT}{nF} \ln(K_a)$;

$$E_x = 0,0295 \lg(K_a)$$

Решите несколько расчётных задач [8]:

Задача №1

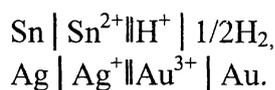
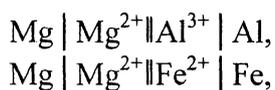
Определить ЭДС элемента (-) $\text{Mg} \mid \text{Mg}^{2+} \parallel \text{Zn}^{2+} \mid \text{Zn}$ (+) при $C_{\text{Mg}^{2+}} = 1 \text{ моль/л}$,
 $C_{\text{Zn}^{2+}} = 0,1 \text{ моль/л}$.

Решение:

$$E = \{E_0(\text{Zn}^{2+} \mid \text{Zn}) + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{Zn}^{2+}}\} - E_0(\text{Mg}^{2+} \mid \text{Mg}) = 1,6 \text{ В.}$$

Задача №2

Найти знаки электродов и рассчитать ЭДС элементов, образованных стандартными электродами



Задача №3

Составить схемы двух гальванических элементов, в одном из которых цинк является положительным электродом, в другом – отрицательным.

Задача №4

Найти потенциал водородного электрода при $C_{\text{H}^+} = 10^{-7} \text{ моль/л}$.

Контрольные вопросы:

1. Чем гальванический элемент отличается от электролизера.
2. Чем отличается течение реакции в гальваническом элементе от обычной химической реакции, проводимой в сосуде?
3. Электрохимические реакции, протекающие в элементе Даниэля – Якоби.
4. Как возникает скачок потенциала на границе раздела металл – раствор в гальваническом элементе Даниэля – Якоби?
5. Понятие электродного и стандартного электродного потенциала. Формула Нернста для вычисления электродного потенциала.
6. Расчет ЭДС по электродным потенциалам.
7. Применение ряда напряжения для составления гальванического элемента.
8. Вычислите ЭДС гальванического элемента, составленного из никелевого и медного электродов, если $E_{\frac{\text{Ni}^{2+}}{\text{Ni}}}^0 = -0,25 \text{ В}$, $E_{\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cu}}}^0 = 0,337 \text{ В}$.

Раздел 3. Превращение электрической энергии в химическую (электролиз)

Основные параграфы этого раздела:

- 3.1 Электролиз. Электролиз водных растворов и расплавов. [8], [9]
- 3.2 Законы электролиза. [10], [12]
- 3.3 Расчетные задачи с решениями. [9], [10], [11]
- 3.4 Практическая часть.
Лабораторная работа по теме: «Электролиз».
- 3.5 Контрольные вопросы.

3.1 Электролиз водных растворов и расплавов

Совокупность окислительно – восстановительных реакций, которые протекают на электродах в растворах или расплавах электролитов при пропускании через них электрического тока, называют *электролизом*. Электролиз – дословно: «лизис» - разложение, «электро» - электрическим током.

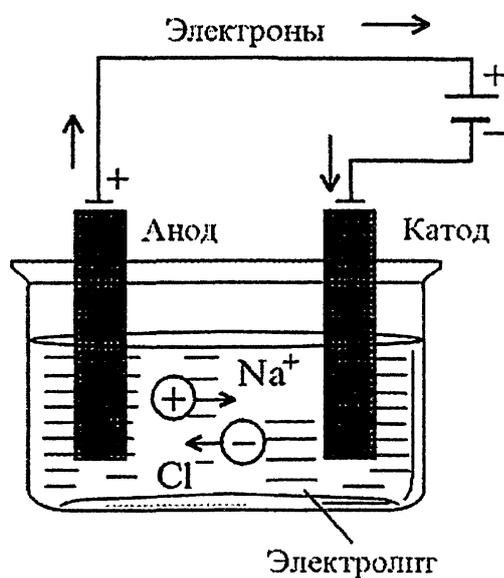


Рис. 6. Схема электролиза расплава NaCl

Электроды - это пластинки или стержни, опущенные в раствор и подключенные к источнику тока. **Анод** - положительно заряженный электрод. **Катод** - отрицательно заряженный электрод.

На катоде происходит процесс передачи электронов катионами раствора или расплава, поэтому катод является «восстановителем». На аноде происходит отдача электронов анионами, поэтому анод является «окислителем».

При электролизе, как на аноде, так и на катоде могут происходить конкурирующие процессы.

При проведении электролиза с использованием инертного (нерасходуемого) анода (например, графита или платины), как правило, конкурирующими являются два окислительных и два восстановительных процесса:

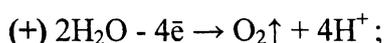
на аноде – окисление анионов и гидроксид – ионов, анодное растворение металла – материала анода;

на катоде – восстановление катиона соли и ионов водорода, восстановление катионов металла, полученных при растворении анода.

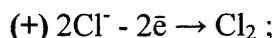
При выборе наиболее вероятного процесса на аноде и катоде следует исходить из положения, что будет протекать та реакция, для которой требуется наименьшая затрата энергии. Кроме того, для выбора наиболее вероятного процесса на аноде и катоде при электролизе растворов солей с инертным электродом используют следующие правила.

1. На аноде могут образовываться следующие продукты:

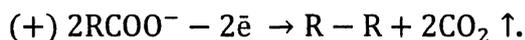
а) при электролизе растворов, содержащих в своем составе анионы F^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , а также растворов щелочей выделяется кислород :



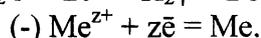
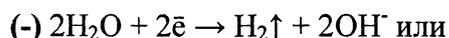
б) при окислении анионов Cl^- , Br^- , I^- выделяются соответственно хлор, бром, йод :



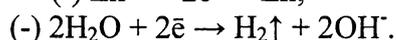
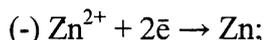
в) при окислении анионов органических кислот происходит процесс:



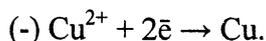
2. При электролизе растворов солей, содержащих ионы, расположенные в ряду напряжений левее **Al**, на катоде выделяется водород; если ион расположен в ряду напряжений правее водорода, то на катоде выделяется металл.



3. При электролизе растворов солей, содержащих ионы, расположенные в ряду напряжений между **Al** и **H**, на катоде могут протекать конкурирующие процессы как восстановления катионов, так и выделение водорода.



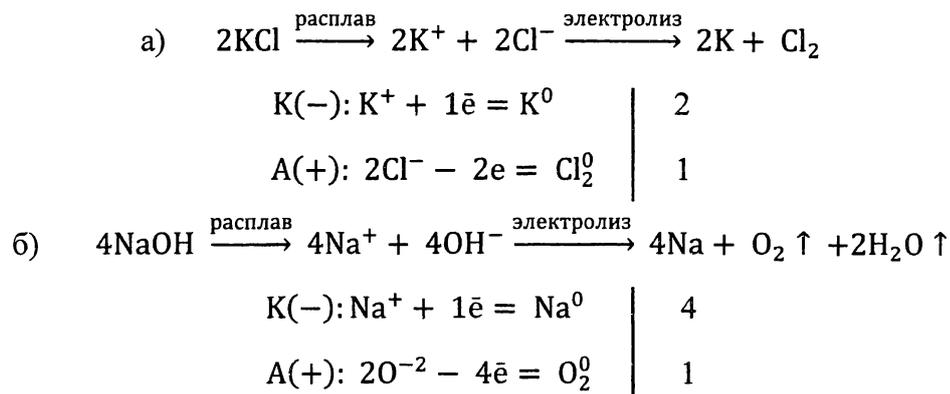
4. При электролизе растворов солей, содержащих ионы, расположенные в ряду напряжений после водорода, происходит выделение металлов на катоде:



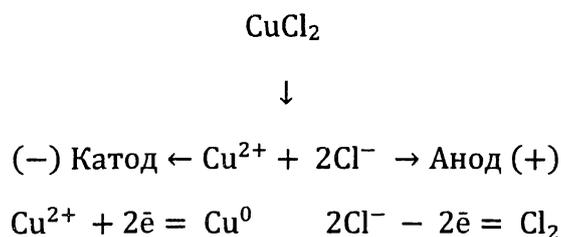
Электролиз растворов отличается от электролиза расплавов. Отличие - в наличии растворителя. При электролизе водных растворов солей кроме ионов самого вещества в процессе участвуют ионы растворителя. При электролизе расплавов - только ионы элементов самого вещества.

Электролиз расплава – единственный способ получения активных металлов в свободном виде.

Примеры электролиза расплавов:



Рассмотрим в качестве примера электролиз водного раствора хлорида меди на инертных электродах. В растворе находятся ионы Cu^{2+} и 2Cl^- , которые под действием электрического тока направляются к соответствующим электродам:



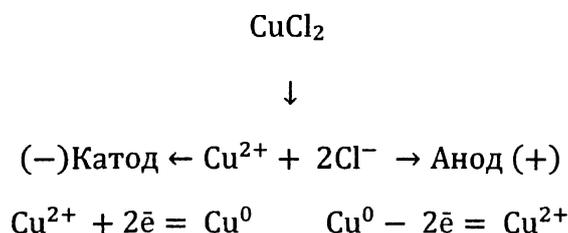
На катоде выделяется металлическая медь, на аноде – газообразный хлор.

Растворимый анод при электролизе сам подвергается окислению, т. е. посылает электроны во внешнюю цепь. При отдаче электронов смещается равновесие между электродом и раствором:



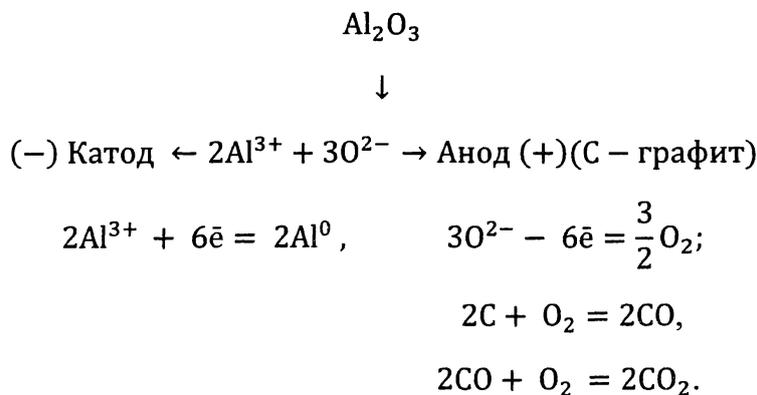
Me – металл анода, Me^{n+} – уходят в раствор, $n\bar{e}$ – уходят во внешнюю цепь, и анод растворяется.

Если в рассмотренном примере электролиза раствора CuCl_2 в качестве анода взять медную пластинку, то на катоде выделяется медь, а на аноде, где происходят процессы окисления, вместо разрядки ионов Cl^- и выделения хлора протекает окисление анода (меди). В этом случае происходит растворение самого анода, и в виде ионов Cu^{2+} он переходит в раствор. **Электролиз CuCl_2 с растворимым анодом** можно записать так:



Таким образом, электролиз растворов солей с растворимым анодом сводится к окислению материала анода (его растворению) и сопровождается переносом металла с анода на катод. Это свойство широко используется при рафинировании (очистке) металлов от загрязнений.

Для получения высокоактивных металлов (натрия, алюминия, магния, кальция и др.), легко вступающих во взаимодействие с водой, применяют электролиз расплава солей или оксидов:



Если пропускать электрический ток через водный раствор соли активного металла и кислородсодержащей кислоты, то ни катионы металла, ни ионы кислотного остатка не разряжаются. На катоде выделяется водород, а на аноде – кислород, и электролиз сводится к электрическому разложению воды.

Отметим, что электролиз растворов электролитов проводить энергетически выгоднее, чем расплавов, так как электролиты – соли и щелочи – плавятся при очень высоких температурах.

Применение электролиза

Электролиз находит весьма широкое применение. Для защиты металлических изделий от коррозии на их поверхность наносится тончайший слой другого металла – хрома, серебра, золота, меди, никеля и т. д. Иногда применяют многослойное покрытие. Например внешние детали автомобиля сначала покрывают тонким слоем меди, на медь наносят тончайший слой никеля, а на него – слой хрома.

Нанесенные на металлы электролизом покрытия получают ровными по толщине, прочными, служат долго и, кроме того, таким способом можно покрывать изделия любой формы. Эту отрасль прикладной электрохимии называют *гальваностегией*. Защищая от коррозии, гальванические покрытия придают к тому же предметам красивый декоративный вид.

Другая отрасль электрохимии, близкая по принципу к гальваностегии, названа *гальванопластикой*. Это получение точных металлических копий с различных предметов. Предмет, с которого хотят изготовить копию, покрывают воском, дают воску застыть и получают восковую матрицу, на которой все углубления копируемого предмета будут выпуклостями. Внутреннюю поверхность матрицы покрывают тонким слоем графита, проводящим электрический ток. Этот графитовый катод опускают в ванну с раствором сульфата меди; анодом служит медь. При электролизе медный анод растворяется, а на катоде осаждается медь. Таким образом получается точная медная копия предмета. С помощью гальванопластики изготавливают клише для печати, грампластинки, металлизуют различные предметы. Гальванопластика открыта русским ученым Б. С. Якоби (1838).

Электролиз используется для получения многих металлов – щелочных, щелочно - земельных, алюминия, лантаноидов и др., а также для очистки некоторых металлов от примесей.

В дальнейшем при изучении химии вы встретитесь с другими важными областями применения электролиза в технике, искусстве и быту.

3.2 Законы электролиза

Реакции электролиза являются такими же химическими реакциями, как и все остальные. Поэтому по реакциям электролиза можно производить стехиометрические расчеты точно так же, как это было сделано для других реакций. Для реакций, протекающих под действием электрического тока, существуют специфичные количественные соотношения, названные в честь ученого, установившего эти законы, *законами Фарадея*.

Первый закон электролиза Фарадея: массы веществ, выделяющихся на электродах, прямо пропорциональны количеству пропускаемого электричества.

Второй закон электролиза Фарадея: массы веществ, выделяющихся на электродах, прямо пропорциональны химическим эквивалентам соответствующих веществ.

Математическое выражение этих законов записывается в виде:

$$m(X) = \frac{I \times t \times E_q}{F}, \quad (1)$$

где I – сила пропускаемого тока в амперах;

t – время, за которое происходил электролиз, в секундах;

E_q - молярная масса эквивалента вещества X , которая для окислительно - восстановительных реакций рассчитывается по формуле:

$$E_q = \frac{M(X)}{n}, \quad (2)$$

где $M(X)$ - молярная масса вещества X , n – число приобретенных или отданных в окислительно - восстановительной реакции электронов, F – постоянная Фарадея (96500 Кл/моль).

Уравнение (1) с учетом (2) можно так же переписать в виде:

$$v(X) = \frac{m(X)}{M(X)} = \frac{I \times t}{n \times F} \quad (3).$$

Вследствие параллельных побочных процессов масса вещества, получаемого при электролизе, оказывается часто меньше той, которая соответствует количеству прошедшего электричества. Отношение массы вещества, реально выделенного на электроде, к теоретической и умноженное на 100%, называют выходом по току:

$$V_T = \frac{m_{\text{э}}}{m_T} \times 100\% \quad (4)$$

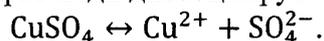
Зная законы Фарадея, можно производить ряд важных расчетов, связанных с процессом электролиза, как-то: 1) вычислять количества веществ $\nu(x)$, выделяемых или разлагаемых определенным количеством электричества; 2) находить силу тока по количеству выделившегося вещества и времени, затраченному на его выделение; 3) устанавливать, сколько времени потребуется для выделения определенного количества вещества при заданной силе тока.

3.3 Расчетные задачи с решениями

Задача №1 [9]

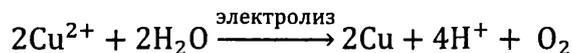
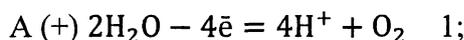
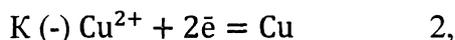
Составьте схемы электролиза водных растворов: а) сульфата меди; б) хлорида магния; в) сульфата калия. Во всех случаях электролиз проводится с использованием угольных электродов.

Решение: а) В растворе сульфат меди диссоциирует на ионы:

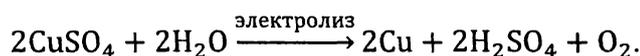


Ионы меди могут восстанавливаться на катоде в водном растворе. Сульфат – ионы в водном растворе не окисляются, поэтому на аноде будет протекать окисление воды.

Схема электролиза:



или

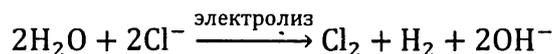
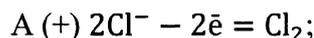
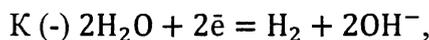


б) Диссоциация хлорида магния в водном растворе:

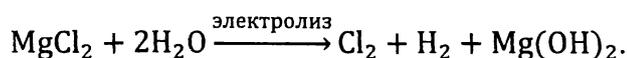


Ионы магния не могут восстанавливаться в водном растворе (идет восстановление воды), хлорид - ионы – окисляются.

Схема электролиза:



или

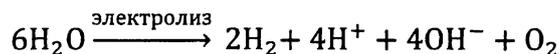
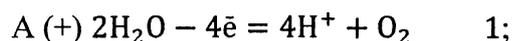
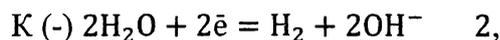


в) Диссоциация сульфата калия в водном растворе:

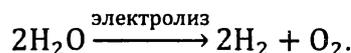


Ионы калия и сульфат - ионы не могут разряжаться на электродах в водном растворе, следовательно, на катоде будет протекать восстановление, а на аноде - окисление воды.

Схема электролиза:



или, учитывая, что $4H^+ + 4OH^- = 4H_2O$ (осуществляется при перемешивании),

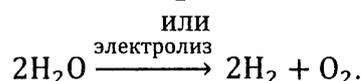
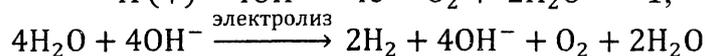
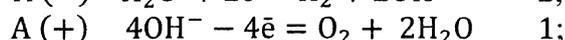
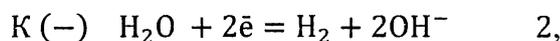


Задача №2 [11]

При электролизе водного раствора гидроксида калия с инертными электродами на катоде выделился молекулярный водород, объем которого при нормальных условиях равен 11,2 л. Какой объем кислорода выделится при этом на аноде?

Решение 1:

Записываем уравнение реакции электролиза, учитывая, что на катоде восстанавливается вода (катионы калия не восстанавливаются в водных растворах), а на аноде окисляются гидроксид-ионы:



Определяем количество вещества выделившегося водорода:

$$v(H_2) = \frac{V(H_2)}{V_m}; \quad v(H_2) = \frac{11,2}{22,4} \text{ моль} = 0,5 \text{ моль}.$$

Из уравнения реакции следует:

$$\frac{V(O_2)}{V(H_2)} = \frac{1}{2}; \quad v(O_2) = \frac{1}{2}v(H_2); \quad v(O_2) = \frac{1}{2} * 0,5 \text{ моль} = 0,25 \text{ моль}.$$

Рассчитываем объем выделившегося кислорода:

$$V(O_2) = v(O_2) \times V_m; \quad V(O_2) = 0,25 \times 22,4 \text{ л} = 5,6 \text{ л}.$$

Решение 2:

Используем следствие из закона Авогадро, согласно которому одинаковые количества веществ различных газов при одинаковых условиях занимают одинаковый объем. Поэтому из уравнения реакции электролиза (см. решение 1) следует:

$$\frac{V(H_2)}{V(O_2)} = \frac{2}{1}; \quad V(O_2) = \frac{1}{2}V(H_2); \quad V(O_2) = \frac{1}{2}11,2 \text{ л} = 5,6 \text{ л}.$$

Ответ: 5,6л

Задача №3 [8]

Рассмотрим простейшую задачу на применение закона Фарадея.

Водный раствор гидроксида натрия подвергли электролизу (сила тока 10 ампер, время электролиза 10 минут). Определите количества веществ, выделившихся на электродах.

Решение:

| | |
|--|--|
| Катод: $\text{Na}^+, \text{H}_2\text{O}$ Восстанавливаются молекулы воды, т. к. Na – активный металл, расположен в ряду напряжений до водорода. $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ | Анод: $\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ Разряжаются OH^- группы $4\text{OH}^- - 4\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ |
| Суммарно: $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ × 2 восстановление 4 $4\text{OH}^- - 4\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ × 1 окисление $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ Как видно из этого суммарного уравнения, в результате электролиза происходит разложение воды. | |

При образовании 1 молекулы кислорода в реакции участвуют 4 электрона (для кислорода $n = 4$). При участии 4 электронов образуется 2 молекулы водорода. Поэтому при образовании 1 молекулы водорода в реакции участвуют 2 электрона (для водорода $n = 2$).

$$\text{По формуле } v(X) = \frac{m(X)}{M(X)} = \frac{I \times t}{n \times F}$$

$$v(\text{H}_2) = \frac{I \times t}{n \times F} = \frac{10\text{A} \times 10 \times 60\text{c}}{2 \times 96500\text{Кл/моль}} \approx 0,031\text{моль}$$

$$v(\text{O}_2) = \frac{I \times t}{n \times F} = \frac{10\text{A} \times 10 \times 60\text{c}}{4 \times 96500\text{Кл/моль}} \approx 0,016\text{моль}$$

Ответ: На катоде выделилось 0,031 моль водорода, на аноде выделилось 0,016 моль кислорода.

3.4 Практическая часть

Лабораторная работа по теме: «Электролиз»

Цель работы: рассмотрение электролиза как окислительно-восстановительного процесса, протекающего под действием постоянного электрического тока на электродах, погруженных в электролит.

Приборы и реактивы: 2 угольных и 2 медных электрода, хим. стакан (250 мл.), фильтровальная бумага, аналитические весы, источник электрического тока, U-образная трубка, раствор CuSO_4 раствор Na_2SO_4 , лакмус или метиловый оранжевый, фенолфталеин, раствор медного купороса (150-190 г/л), серная кислота (185-190 г/л), раствор KI, раствор крахмала.

Выполнение лабораторной работы

Опыт 1. Электролиз раствора сульфата меди

Один из угольных электродов осторожно зачистить наждачной бумагой, промыть дистиллированной водой, просушить фильтровальной бумагой. Взвесить электрод на аналитических весах с точностью до 0,001 г. Опустить угольные электроды в стакан с приготовленным раствором сульфата меди CuSO_4 и пропустить постоянный электрический ток. Силу тока и время электролиза задаёт преподаватель. Наблюдать происходящие явления на электродах. После отключения установки вынуть электроды, просушить фильтровальной бумагой электрод, на котором выделилась медь, и тщательно взвесить его.

Оформление опыта №1

1. Определить по разнице масс количество выделившейся на электроде меди.
2. Составить уравнение электродных процессов и общее уравнение реакции.
3. Определить выход меди по току.

Опыт 2. Электролиз раствора сульфата натрия

В U-образную трубку налить раствор сульфата натрия. В катодное колено трубки добавить несколько капель лакмуса или метилового оранжевого, в анодное – фенолфталеина. В оба колена трубки опустить тонкие угольные электроды и пропускать постоянный электрический ток (силу тока и время электролиза задаёт преподаватель). Наблюдать происходящие явления (изменение окраски индикаторов, выделение газов). С чем это связано?

Оформление опыта №2

1. Составить электродные процессы с учётом электродных потенциалов и перенапряжения.
2. Указать продукты электролиза.
3. Сделать вывод: электролиз какого вещества фактически протекает в данном случае?

Опыт 3. Электролиз с растворимым анодом

В качестве примера рассмотрим электролиз с медным анодом. В качестве катода тоже предпочтительнее использовать медный (например, так очищают черновую медь, полученную термическим восстановлением). В качестве электродов берут медные пластины толщиной несколько миллиметров. Электролит состоит из раствора медного купороса (150–190 г/л) и серной кислоты (185–190 г/л). Последняя увеличивает электропроводность и предотвращает образование на катоде гидроксида меди (II). Лучше всего процесс протекает при температуре 50-60 °С и плотности тока 0,016-0,205 А/см².

Расстояние между электродами составляет 45-50 мм. Время проведения и силу тока задаёт преподаватель.

Оформление опыта №3

1. Составьте схему электролиза с учётом того, что для написания электродных реакций на катоде и аноде нужно сравнивать электродные потенциалы меди и других ионов, присутствующих в электролите. Учтите, что перенапряжение реакции окисления катионов меди мало, поэтому в указанном интервале потенциалов вода разлагаться не может.

Опыт 4. Электролиз раствора иодида калия

В U-образную трубку налить раствор иодида калия KI. Электролиз проводится с угольными или медными электродами. В анодное колено добавить несколько капель раствора крахмала, в катодное – столько же фенолфталеина. Пропустить через раствор ток определенной силы в течение 2-3 мин. Что наблюдается при этом?

Оформление опыта №4

1. Дайте объяснение и схему электролиза.
2. Рассчитайте объём и массу продукта, выделившегося на катоде.

3.5 Контрольные вопросы

1. Какой процесс называется электролизом?
2. Какие процессы происходят на катоде и на аноде при электролизе?
3. Чем электролиз растворов отличается от электролиза расплавов?
4. Сформулируйте законы электролиза. Напишите их формулы.
5. Напишите формулу, с помощью которой можно найти выход по току.
6. Какие процессы протекают на электродах при электролизе раствора хлорида никеля (II), в случае: а) никелевого анода; б) угольного анода.
7. При электролизе раствора сульфата никеля током 10 А в течение 5 часов (электроды угольные) на катоде выделилось 50 г никеля. Какой продукт образуется на аноде и в каком количестве? Вычислить выход никеля по току.

Раздел 4. Коррозия металлов

Основные рассмотренные параграфы следующие:

- 4.1. Коррозия металлов: причины и последствия.[13],[14],[15]
- 4.2. Классификация коррозионных процессов.[13],[14],[16],[18]
- 4.3. Основные способы защиты от коррозии.[13],[14],[16]
- 4.4. Расчетные задачи с решениями.[13],[17],[6]
- 4.5. Практическая часть.
Лабораторная работа по теме «Коррозия металлов.»[20]
- 4.6. Контрольные вопросы.

4.1 Коррозия металлов: причины и последствия

Многие из нас испытывали чувство досады, когда вдруг обнаруживалось, что перочинный нож поржавел, алюминиевая кастрюля внутри потемнела; из-за повреждения труб прекратилась подача воды или, наоборот, вода залила квартиру, протекла металлическая крыша.

Все это – не случайные неприятности, а закономерное следствие одного явления, процесса, который называют коррозией. Коррозия – это процесс самопроизвольного ($\Delta G < 0$) разрушения металлов и сплавов под влиянием внешней среды (от лат. «corrosio» - разъедать).

При коррозии металла наблюдается его самопроизвольный переход из восстановительной формы в окислительную, причем этот переход может быть различным по механизму. Поэтому сам термин «коррозия», который относится к тем случаям, когда этот процесс нежелателен, несет определенную эмоциональную окраску. Этот термин имеет не столько научное, сколько инженерное, техническое значение. В тех случаях, когда окисление, растворение металла необходимо для какого-либо процесса, например, при электрохимической очистке черновой меди, процесс не называют коррозией, хотя физико-химическая сущность его от этого не меняется: металл из восстановительной формы переходит в окислительную.

В чем же причина разрушения металлов (коррозии)? Дело в том, что все металлы (за исключением золота, серебра и платины) встречаются в природе в виде химических соединений: минералов, горных пород. Это связано с тем, что существование металлов в свободном виде энергетически менее выгодно. Чтобы получить их в чистом виде, необходимо затратить энергию, в основном тепловую. Таким образом, из естественного природного состояния (энергетически выгодное) ионы металлов переводят в металлическое (энергетически невыгодное), а при коррозии они возвращаются в энергетически более выгодное состояние, образуя различные химические соединения.

Таким образом, первопричиной коррозии металлов является их термодинамическая неустойчивость.

В обычной жизни мы часто употребляем слова «ржавчина», «ржавление». Необходимо понимать, что эти понятия используются только для железа и его сплавов. Все остальные металлы корродируют, но не ржавеют.

Эйфелева башня изготовлена из обычной стали и неотвратимо ржавеет и разрушается, и только постоянная химиотерапия помогает бороться с этим смертельным недугом: Эйфелеву башню красили уже 18 раз, отчего её масса (9000 т) увеличивалась каждый год на 70 т.

Коррозия металлов наносит большой экономический вред. В результате разрушений выходит из строя большое количество металлических конструкции, народное хозяйство несет большие убытки, связанные с ремонтом и заменой дорогостоящего оборудования. Из-за коррозионных процессов большая часть прокорродировавшего металла безвозвратно распыляется по планете. Эти две разновидности расходов называются прямыми.

Коррозионные процессы являются причиной не только прямых, но и косвенных расходов, которые могут значительно превышать уровень прямых. Это убытки из-за простоев технологических линий и снижения производительности оборудования при остановках отдельных агрегатов вследствие коррозии, убытки от снижения сортности продукции пищевой или химической промышленности при загрязнении ее продуктами коррозии технологического оборудования.

Нельзя не учитывать и ущерб природе, а значит и здоровью человека, нанесенный в результате утечки нефтепродуктов и других химических веществ.

Из всего сказанного следует, что очень важной проблемой является изыскание способов защиты металлов и сплавов от коррозии. Решение этой проблемы занимает особое место в коррозиологии – науке о коррозии. Ее основная задача – установление общих закономерностей разрушения структуры металлов и сплавов под воздействием внешней среды.

4.2 Классификация коррозионных процессов

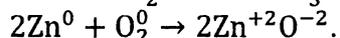
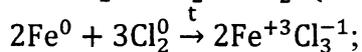
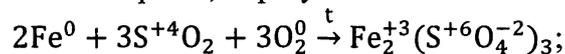
В качестве классификационных признаков коррозии используют механизм коррозионного процесса, геометрические характеристики коррозионных разрушений, условия взаимодействия металла с коррозионной средой, характер дополнительных воздействий на корродирующий металл.

1. В зависимости от механизма процесса различают:

- А. Химическую
- Б. Электрохимическую
- В. Биохимическую коррозию.

А. Химическая коррозия.

Это коррозия, которая протекает как обычная гетерогенная химическая реакция на поверхности раздела фаз: металл/газ или металл/неэлектролит (углеводород). При химической коррозии реакция протекает на одном и том же участке поверхности металла, в одну стадию, независимо от его потенциала, без участия свободных электронов; металл отдает окислителю валентные электроны, образуя с ними химическое соединение, например:



Наиболее распространенным видом химической коррозии является газовая коррозия – коррозия при высокой температуре в сухих газах, например, при работе многих металлических аппаратов и деталей, при проведении многочисленных процессов обработки металлов (при нагреве перед прокаткой, ковкой, штамповкой, при термической обработке и др.).

Большинство металлов окисляется кислородом воздуха, образуя на поверхности оксидные пленки. Если эта пленка прочная, плотная, то она защищает металл от дальнейшего разрушения. Такие защитные пленки появляются у Zn, Al, Cr, Ni, Sn, Pb, Nb, Ta и др. У железа она рыхлая, пористая, легко отделяется от поверхности, поэтому не способна защитить металл от дальнейшего разрушения.

Б. Электрохимическая коррозия

Электрохимическая коррозия встречается наиболее часто. Само название говорит о том, что она связана с электрическим током.

Механизм электрохимической коррозии может протекать по двум вариантам:

1) Гомогенный механизм электрохимической коррозии:

- поверхностный слой металла рассматривается как гомогенный и однородный;
- причиной растворения металла является термодинамическая возможность протекания катодного или же анодного актов;
- катодные и анодные участки мигрируют по поверхности во времени;
- скорость протекания электрохимической коррозии зависит от кинетического фактора (времени);
- однородную поверхность можно рассматривать как предельный случай, который может быть реализован и в жидких металлах.

2) Гетерогенный механизм электрохимической коррозии:

- у твердых металлов поверхность негомогенная, т.к. разные атомы занимают в сплаве различные положения в кристаллической решетке;
- гетерогенность наблюдается при наличии в сплаве инородных включений.

Электрохимическая коррозия имеет некоторые особенности: делится на два одновременно протекающих процесса (катодный и анодный), которые кинетически зависимы друг от друга; на некоторых участках поверхности электрохимическая коррозия может принять локальный характер; растворение основного металла происходит именно на анодах.

Поверхность любого металла состоит из множества короткозамкнутых через сам металл микроэлектродов. Контактная с коррозионной средой образующиеся гальванические элементы способствуют его электрохимическому разрушению.

При работе гальванического элемента одновременно протекает два электродных процесса:

Анодный - ионы металла переходят в раствор

$$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\bar{e},$$

происходит реакция окисления.

Катодный - избыточные электроны ассимилируются молекулами или атомами электролита, которые при этом восстанавливаются. На катоде проходит реакция восстановления, а именно:

$$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$$
 (кислородная деполяризация в нейтральных, щелочных средах),

$$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$$
 (кислородная деполяризация в кислых средах),

$$2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$$
 (при водородной деполяризации).

Торможение анодного процесса приводит к торможению и катодного.

Коррозия металла происходит именно на аноде.

Таким образом при э/х коррозии поток \bar{e} направлен от более активного к менее активному металлу и более активный металл корродирует. Скорость коррозии тем больше, чем дальше отстоят в ряду напряжений металлы, из которых образовалась гальваническая пара. В качестве примера электрохимической коррозии рассмотрим следующую задачу:

Изделие из алюминия склепано с медью. Какой из металлов будет подвергаться коррозии, если эти металлы попадут в кислую среду (HCl)? Составить уравнение проходящих при этом процессов.

Решение:

При электрохимической коррозии на аноде происходит окисление (разрушение) металла, а на катоде – восстановление ионов водорода.

$$\text{Me}^0 - n\bar{e} \rightarrow \text{Me}^{n+}$$

$$2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2\uparrow$$
 (в кислой среде)

При электрохимической коррозии анодом становится металл, обладающего меньшим значением электродного потенциала, а катодом – металл с большим значением электродного потенциала.

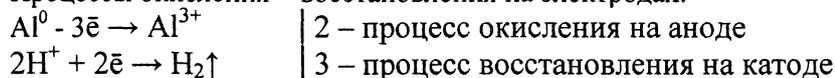
$$E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0,338В$$

$$E_{Al^{3+}/Al}^0 = -1,7В$$

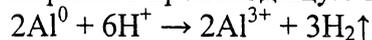
Поскольку $E_{Cu^{2+}/Cu}^0 > E_{Al^{3+}/Al}^0$, то алюминиевый электрод будет анодом, а медный –

катодом. Следовательно, в данной гальванической паре алюминий будет разрушаться корродировать, а на поверхности будет происходить восстановление ионов водорода.

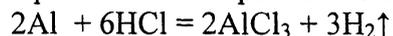
Процессы окисления – восстановления на электродах.



Суммируя реакции на аноде и катоде, получаем уравнение, которое в ионной форме, выражает происходящую в гальванической паре реакцию.



Уравнение электрохимической коррозии в молекулярной форме.



В. Биохимическая коррозия

Она называется так потому, что в коррозионном процессе непосредственное участие принимают живые организмы, например, бактерии, обитающие в почве, морской воде и т. д., или продукты их жизнедеятельности, такие как сульфат – восстанавливающие (СВБ), железо – синеродистые и др.

2. Коррозия бывает **общая** и **местная** (локальная), **поверхностная** и **подповерхностная**.

Общей называется коррозия, проникающая приблизительно на одинаковую глубину по всей поверхности. Сюда относятся компонентно- и структурно-избирательные виды коррозии. Если из сплава в процессе коррозионного взаимодействия избирательно удаляется один компонент, - такой вид коррозии называется компонентно-избирательным. Структурно-избирательная коррозия – вид коррозионного взаимодействия сплава с внешней средой, в результате которого в поверхностных слоях металла происходит более интенсивное разрушение одной из структурных составляющих сплава.

Локальные виды коррозии могут иметь следующие разновидности: коррозия пятнами – когда глубина коррозионных разрушений меньше, чем размер разрушения вдоль поверхности металла; коррозия язвами – размеры коррозионных разрушений, направленные в глубь металла, больше, чем размеры разрушений вдоль поверхности; коррозия точечная близка к коррозии язвами, но глубина разрушений значительно превышает размеры разрушений вдоль поверхности; коррозия транскристаллитная – разрушение распространяется через тело зерна сплава; коррозия межкристаллитная – разрушение распространяется вдоль границ зерен сплава.

3. Классифицируя коррозионные процессы на основе сопоставления условий их протекания, можно выделить:

➤ **газовую коррозию** – самопроизвольное разрушение металла, находящегося в соприкосновении с газами при такой температуре, когда конденсация влаги на поверхности металла исключается;

➤ **коррозию в жидкостях электропроводящих** (морской, речной воде, в кислотах, щелочах, нейтральных растворах солей и рассолах) и **неэлектропроводящих** (органические жидкости)

➤ **атмосферную коррозию**, которая является промежуточным видом двух предыдущих коррозионных процессов. В этом случае непосредственно на поверхности металла находится пленка адсорбированной или конденсированной жидкости, которая

соприкасается с внешней стороны с влажным газом, содержащим кислород или другие коррозионные агенты;

➤ **коррозию металла при неполном погружении в жидкость**; при этом выделяют несколько зон на поверхности металла, отличающихся характером взаимодействия металла с внешней средой. Первая зона соответствует коррозии в жидкости, вторая – атмосферной коррозии, а третья, особая зона обычно усиленной коррозии, называется коррозией по ватерлинии;

➤ **почвенную коррозию** со своим характерным механизмом электрохимической коррозии металла при контакте его с влажной почвой.

Множество своеобразных коррозионных процессов возникает при сочетании физико-химического воздействия на металл коррозионной среды и различных дополнительных воздействий – механических, электрических, радиационных и других.

4.3 Основные способы защиты металлов от коррозии

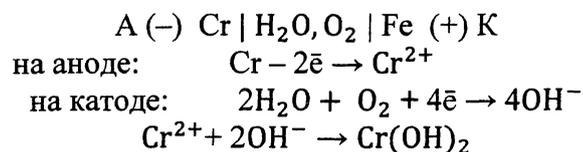
Итак, мы убедились, что коррозия «съедает» большое количество металла, выводя из строя машины, аппараты, разнообразную технику, наносит огромный ущерб народному хозяйству. Вместе с тем коррозионная наука и передовая практика выработали целый ряд методов защиты металлов от коррозии. Специальные расчеты, проведенные экономистами и коррозионистами разных стран, показали, что в общем объеме коррозионных потерь существенную долю (от 10 до 45%) составляют так называемые «устраняемые потери от коррозии, это та их часть, которая может быть уменьшена, если принять все возможные в настоящее время меры защиты металлов от коррозии.

В зависимости от характера коррозии и условий ее протекания применяют различные методы защиты: изоляцию металла от коррозионной среды, обработку коррозионной среды с целью уменьшения ее агрессивности, навязывание металлу такого электролидного потенциала, при котором коррозия становится либо невозможной, либо сильно заторможенной.

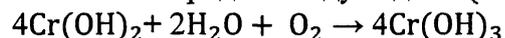
1) Обработка внешней среды, в которой протекает коррозия. Сущность метода заключается либо в удалении из окружающей среды тех веществ, которые выполняют роль деполяризатора, либо в изоляции металла от деполяризатора. Например, для удаления из воды кислорода используют специальные вещества или кипячение. Удаление кислорода из коррозионной среды называется деаэрацией. Максимально замедлить процесс коррозии можно путем введения во внешнюю среду специальных веществ – ингибиторов. Широкое распространение получили летучие и парофазные ингибиторы, которые защищают от атмосферной коррозии изделия из черных и цветных металлов при хранении, транспортировке и т.д. Механизм действия ингибиторов заключается в том, что их молекулы адсорбируются на поверхности металла, препятствуя протеканию электродных процессов.

2) Защитные покрытия. Для изоляции металла от окружающей среды на него наносят различного рода покрытия: лаки, краски, металлические покрытия. Наиболее распространенными являются лакокрасочные покрытия, однако их механические свойства значительно ниже, чем у металлических. Последние по характеру защитного действия можно разделить на анодные и катодные.

Анодные покрытия. Если на металл нанести покрытие из другого, более электроотрицательного металла, то в случае возникновения условий для электрохимической коррозии разрушаться будет покрытие, т.к. оно будет выполнять роль анода. В этом случае покрытие называется анодным. Примером анодного покрытия может служить хром, нанесенный на железо. В случае нарушения целостности покрытия при контакте с влажным воздухом будет работать гальванический элемент:

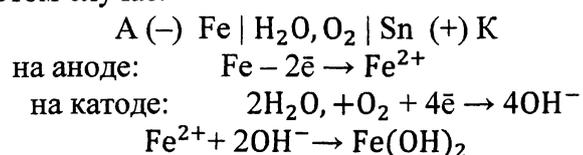


Гидроксид хрома (II) окисляется кислородом воздуха до $\text{Cr}(\text{OH})_3$:



Таким образом, в результате электрохимической коррозии разрушается анодное покрытие.

Катодные покрытия. У катодного покрытия стандартный электродный потенциал более положителен, чем у защищаемого металла. Пока слой покрытия изолирует металл от окружающей среды, электрохимическая коррозия не протекает. При нарушении сплошности катодного покрытия оно перестает защищать металл от коррозии. Более того, оно даже интенсифицирует коррозию основного металла, т.к. в возникающей гальванопаре анодом служит основной металл, который будет разрушаться. В качестве примера можно привести оловянное покрытие на железе (луженое железо). Рассмотрим работу гальванического элемента, возникающего в этом случае.



Разрушается защищаемый металл. Таким образом, при сравнении свойств анодных и катодных покрытий можно сделать вывод, что наиболее эффективными являются анодные покрытия. Они защищают основной металл даже в случае нарушения целостности покрытия, тогда как катодные покрытия защищают металл лишь механически.

3) Электрохимическая защита. Различают два вида электрохимической защиты: катодная и протекторная. В обоих случаях создаются условия для возникновения на защищаемом металле высокого электроотрицательного потенциала.

Протекторная защита. Защищаемое от коррозии изделие соединяют с металлическим ломом из более электроотрицательного металла (протектора). Это равносильно созданию гальванического элемента, в котором протектор является анодом и будет разрушаться. Например, для защиты подземных сооружений (трубопроводов) на некотором расстоянии от них закапывают металлолом (протектор), присоединив его к сооружению (рисунок 7).

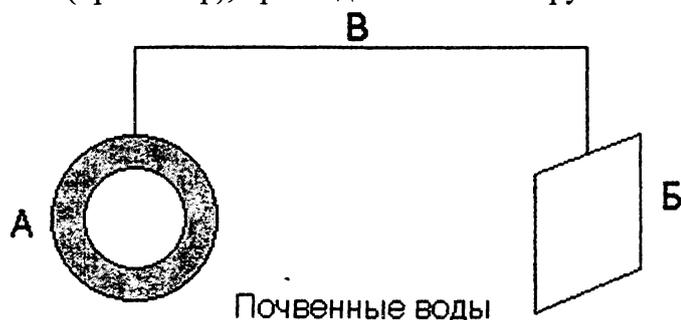


Рис. 7. Схема протекторной защиты: А – трубопровод;
Б – протектор; В – проводник

Катодная защита отличается от протекторной тем, что защищаемая конструкция, находящаяся в электролите (почвенная вода), присоединяется к катоду внешнего источника тока. В ту же среду помещают кусок металлолома, который соединяют с анодом внешнего источника тока (рисунок 8).

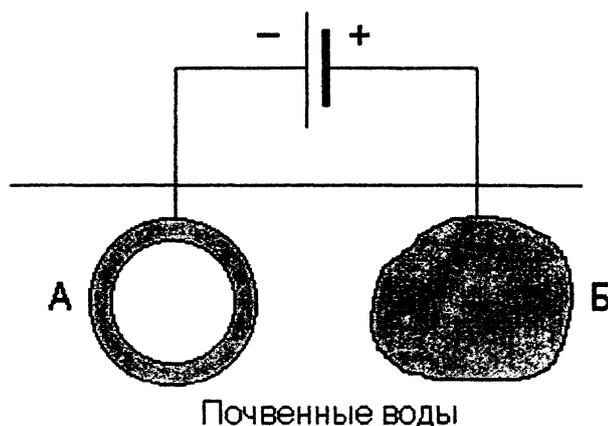


Рис. 8. – Схема катодной защиты: А – конструкция; Б – протектор

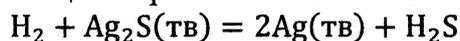
Металлический лом подвергается разрушению, предохраняя тем самым от разрушения защищаемую конструкцию.

Во многих случаях металл предохраняет от коррозии образующаяся на его поверхности стойкая оксидная пленка (так, на поверхности алюминия образуется Al_2O_3 , препятствующий дальнейшему окислению металла).

4.4 Расчетные задачи с решениями

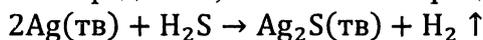
Задача №1

Определить, возможна ли при температуре 831К коррозия Ag с образованием его сульфида в газовой смеси, состоящей из равновесных объемов H_2 и H_2S ,



$$K_{p(831K)} = \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}}$$

Решение. Нам необходимо определить, возможен ли процесс:



По уравнению $\Delta G_{831} = -RT \ln K_p + RT \ln \prod_i P_i^{v_i}$ рассчитываем:

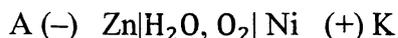
$$\Delta G_{831} = -8,314 \times 831 \ln \frac{1}{0,288} + RT \frac{P_{H_2}}{P_{H_2S}} = -8,314 \times 831 \times \ln \frac{1}{0,288} = -8,6 \text{ кДж}$$

Ответ. Коррозия серебра с образованием его сульфида в газовой смеси при 831К возможна.

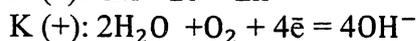
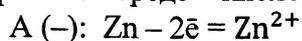
Задача №2.

Укажите продукт коррозии при контакте Zn – Ni в нейтральной среде.

Решение. При контакте двух металлов различной электрохимической активности возникает гальванический элемент. В нейтральной среде его схема выглядит следующим образом:



Так как цинк электрохимически более активен (см. ряд напряжений металлов), он будет окисляться (корродировать). На никеле будет протекать восстановительный процесс (в нейтральной среде – кислородная деполяризация):



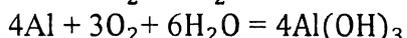
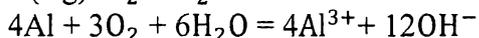
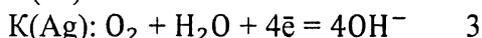
Продукт коррозии – $Zn(OH)_2$.

Ответ: $Zn(OH)_2$.

Задача №3.

Две серебряные пластинки склепаны алюминиевой шпилькой. Что будет происходить с изделием во влажном воздухе?

Решение: Два металла Al – Ag в контакте с влажным воздухом. Идёт электрохимическая коррозия более активного металла (Al) в нейтральной среде. Катодом является (менее активный металл) – Ag. На его поверхности идёт восстановление окислителя среды (O_2 , H_2O):



Ответ: В ходе разрушения алюминиевой заклёпки образуется рыхлый порошок – $Al(OH)_3$

4.5 Практическая часть

Лабораторная работа

Химическая и электрохимическая коррозия металлов

Оборудование и реактивы: спиртовка, щипцы (пинцет), U – образная трубка, наждачная бумага, 4 пробирки на 5-10 мл, 2 медные пластинки (проволоки), бритвенное стальное лезвие, 4 железных гвоздя, железная пластинка (проволока), пробки, стакан на 200-250 мл, раствор хлорида магния, раствор едкого натра, разбавленная соляная кислота, реактив на ионы Fe^{2+} раствор хлорида натрия 5%-ный, раствор фенолфталеина, электрический провод.

Опыт №1: Явление химической коррозии

Возьмите очищенную с поверхности медную пластинку и прокалите ее в пламени спиртовки, держа ее пинцетом. Что наблюдаете? Выразите сущность процесса химическим уравнением.

Затем возьмите щипцами (пинцетом) бритвенное стальное лезвие, раскалите его в пламени спиртовки, а потом быстро опустите в стакан с дистиллированной водой. Что наблюдаете? Опыт с лезвием повторите еще раз. Выразите сущность данного явления химическим уравнением реакции. Что общего между этими опытами? В каких случаях проведенные реакции относят к химической коррозии? Назовите ее важнейшие признаки.

Опыт №2: Коррозия железа (стали простой) в различных электролитах

Налейте в 4 пробирки на 1/3 объема следующих жидкостей: в первую – раствор хлорида магния; во вторую – раствор едкого натра; в третью – разбавленную соляную кислоту; в четвертую – дистиллированную воду. В каждую пробирку опустите по железному гвоздю. Через 10-15 минут выньте гвозди, а к жидкостям, где они находились, прибавьте по несколько капель реактива на ионы Fe^{2+} . Объясните наблюдаемые явления.

Опыт №3: Возникновение коррозии при присоединении активного металла

Налейте в U-образную трубку 5% - ного раствора хлорида натрия, добавьте в оба колена трубки в раствор по несколько капель реактива на ионы Fe^{2+} и раствора фенолфталеина. В одно колено трубки поместите очищенную железную пластинку или проволоку, в другое - медную пластинку (проволоку), закрепив их в коленах трубки с помощью пробок. Соедините металлы электрическим проводом. Объясните наблюдаемые явления с помощью уравнений реакций.

4.6 Контрольные вопросы

1. Что такое коррозия?
2. Перечислите виды коррозии.
3. Чем отличается электрохимическая коррозия от химической?
4. Что является важнейшим показателем коррозии?
5. Расскажите кратко об основных способах защиты от коррозии.
6. Как будет протекать процесс коррозии в том случае, если железную водосточную трубу прибить к дому алюминиевыми гвоздями?
7. Почему цинк не используют для покрытия консервных банок? Почему не рекомендуется варить овощи в алюминиевой посуде?

Список литературы

1. Макарова Л.Л., Черенкова В.В. Избранные главы физической химии для старшеклассников: Учебное пособие для учащихся общеобразовательных и специальных средних учебных заведений с биолого – химическим направлением, Ижевск: 1997. 127с.
2. Л.И. Каданер, А.А. Щекина. Методические рекомендации к проведению факультативных занятий по электрохимии// Химия в школе. 1997. №4. с. 72; №5. с. 70; №6. с. 71; 1978, №1, с. 57 – 63.
3. Каданер Л.И., Щекина А.А., Ермолов И.Б. Таблицы по химии для IX класса. Методическое руководство к таблицам по химии для IX класса (пособие для учителей). М.: Просвещение, 1974.
4. Абкин Г.Л. Задачи и упражнения по общей химии. М.: Высшая школа, 1971.
5. Меркулов Д.А. Практикум по химии для студентов I курса географического факультета. Ижевск: Издательство Удмуртского университета. 2007. 73 с.
6. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. М.: Интеграл – пресс, 2009. - 240 с.
7. Рылкина М.В., Круткина Т.Г., Макарова Л.Л. Практическое руководство к лабораторному практикуму по курсу физической химии (для учащихся школ). Ижевск: Издательство Удмуртского университета, 1995. 48 с.
8. Витинг Л.М., Резницкий Л.А. Задачи и упражнения по общей химии. М.: Издательство МГУ, 1995. – 221с.
9. Кузьменко Н.Е., Еремин В.В., Попков В.А. Химия. Для школьников старших классов и поступающих в вузы. - М.: Дрофа, 1997. – 528с.
10. Хомченко Г.П. Пособие по химии для поступающих в вузы. – 4-е изд., испр. и доп. – М.: РИА «Новая волна»: Издатель Умеренков, 2011. – 480с.
11. Волович П.М., Бровко М.И. Готовимся к экзамену по химии. – М.: Рольф, 1997 – 384с.
12. Хомченко Г.П., Хомченко И.Г. Сборник задач по химии для поступающих в ВУЗы. – 3-е изд., исправ. и доп. – М.: «Новая волна», 1996. – 304с.
13. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. – М.: «Химия», 1971 – 264с.
14. Макарова Л.Л. Избранные главы курса физической химии для старшеклассников и преподавателей Учебно-методическое пособие – Ижевск: УдГУ, 2008. – 120 с.
15. Андреев И.Н. Коррозия металлов и их защита – Казань: Татарское книжное изд-во, 1979. – 120 с.
16. Макареня А.А. Повторим химию. Для поступающих в вузы: Учебное пособие – М., Высшая школа, 1984. – 191 с.
17. Решетников С.М. и др. Коррозия – враг металла – Ижевск: Изд-во Удмуртия, 1979. – 40 с.
18. Федосеева Н.Л., Румянцева В.Е. Химические основы полимеров и вяжущих веществ. Сборник задач и упражнений. М.: Изд-во АСВ. 2005.
19. П.Г. Пермяков, Р. М. Белкина, С.В. Зенцова. Коррозия металлов : метод. указ. / Сиб. гос. индустр. ун-т;– Новокузнецк: Изд. Центр СибГИУ, 2014. – 42 с.
20. Макарова Л.Л. Практикум по физико - химии металлов и их бинарных соединений: Учено-методическое пособие. – Ижевск: ФГБОУ ВПО Удмуртский государственный университет 2014. – 40 с.

Содержание



| | |
|--|----|
| • Введение..... | 3 |
| • 1. Растворы электролитов..... | 5 |
| • 1.1 Электролиты и неэлектролиты. Электролитическая диссоциация. Гидратация ионов. Степень диссоциации..... | 5 |
| • 1.2 Ионное равновесие. Константа диссоциации..... | 7 |
| • 1.3 Электропроводность растворов электролитов. Удельная электропроводность. Слабые и сильные электролиты..... | 8 |
| • 1.4 Вода как слабый электролит. Ионное произведение воды. Водородный показатель pH. Определение pH..... | 10 |
| • 1.5 Практическая часть..... | 12 |
| • Лабораторная работа № 1.1 Электролитическая диссоциация. Сильные и слабые электролиты..... | 12 |
| • Лабораторная работа № 1.2 Определение кислотности (pH) водных растворов индикаторами..... | 14 |
| • Задачи с решениями..... | 14 |
| • Контрольные вопросы..... | 15 |
| • 2. Превращение химической энергии окислительно-восстановительных реакций в электрическую — гальванические элементы..... | 16 |
| • 2.1 Превращение химической энергии в электрическую. Окислительно-восстановительные реакции на электродах. Возникновение электродного потенциала. Равновесный электродный потенциал. Зависимость электродного потенциала от природы металла, концентрации ионов в растворе и прочности их гидратной оболочки. Гальванический элемент..... | 16 |
| • 2.2 Electroды I, II и III рода. Водородный, хлоридсеребряный, каломельный электроды. Условный нуль отсчета. Водородная шкала потенциалов. Нормальный электродный потенциал. Ряд напряжений. Электродвижущая сила..... | 18 |
| • 2.3 Механизм действия гальванического элемента. Химические и концентрационные цепи..... | 20 |
| • 2.4 Применение гальванических элементов. Аккумуляторы. Важнейшие технические характеристики элементов и аккумуляторов. Саморазряд гальванических элементов. Типы технических гальванических элементов. Важнейшие элементы и аккумуляторы. Топливные элементы..... | 22 |
| • 2.5 Практическая часть..... | 25 |
| • Лабораторная работа № 2.1 Определение ЭДС гальванического элемента Даниэля – Якоби..... | 25 |
| • Задачи..... | 28 |
| • Контрольные вопросы..... | 28 |

| | |
|--|----|
| • 3. Превращение электрической энергии в химическую (электролиз)..... | 29 |
| • 3.1 Электролиз водных растворов и расплавов..... | 29 |
| • 3.2 Законы электролиза..... | 33 |
| • 3.3 Расчетные задачи с решениями..... | 34 |
| • 3.4 Практическая часть..... | 36 |
| • Лабораторная работа по теме: «Электролиз»..... | 36 |
| • 3.5 Контрольные вопросы..... | 38 |
| • 4. Коррозия металлов..... | 39 |
| • 4.1 Коррозия металлов: причины и последствия..... | 39 |
| • 4.2 Классификация коррозионных процессов..... | 40 |
| • 4.3 Основные способы защиты металлов от коррозии..... | 43 |
| • 4.4 Расчетные задачи с решениями..... | 45 |
| • 4.5 Практическая часть..... | 46 |
| • Лабораторная работа. Химическая и электрохимическая коррозия металлов..... | 46 |
| • 4.6 Контрольные вопросы..... | 47 |
| • Список литературы..... | 48 |

Учебное издание

Макарова Людмила Леонидовна
Основы электрохимии

Учебно-методическое пособие

Подготовка оригинал-макета Шадрин А.В.

Авторская редакция

Отпечатано с оригинал-макета заказчика

Подписано в печать 04.07.15. Формат 60x84¹/₈

Усл. печ. л. 6.1. Уч.-изд.л 4,4.

Тираж 100 экз. Заказ № 1778.

Типография Издательского центра “Удмуртский университет”

426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1, корп. 2.

Тел. 68-57-18