

Министерство образования и науки Российской Федерации
Государственное федеральное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Нижегородский государственный архитектурно-строительный
университет»

Кафедра химии

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Методические указания к выполнению лабораторных работ по химии для
студентов первого курса общетехнического факультета

Нижний Новгород
ННГАСУ
2012

УДК 541.1

Электрохимические процессы.[Текст]:методические указания к лабораторным работам по химии для студентов первого курса общетехнического факультета. / Нижегород. гос. архитектур.-строит. ун-т; сост. О.М.Захарова, Я.А.Васина - Н.Новгород: ННГАСУ, 2012 г. - 26 с.

Методические указания к лабораторным работам по химии для студентов первого курса общетехнического факультета . Н.Новгород, ННГАСУ, 2012 г., 26 с.

В методических указаниях в сжатой форме изложены теоретические основы электрохимических процессов, протекающих с участием металлов. Приводятся методики выполнения лабораторных работ, задачи и упражнения для самостоятельного решения по данной теме.

Составители: доц. О.М. Захарова

ст. пр. Я.А. Васина

Под редакцией проф. В.А. Яблокова

© Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет, 2012.

Электрохимические процессы – это процессы превращения энергии химических реакций в электрическую (самопроизвольные окислительно-восстановительные реакции, протекают в гальванических элементах) и процессы, протекающие под действием электрического тока (электролиз).

В окислительно-восстановительных процессах осуществляется переход электронов от восстановителя к окислителю. Если пространственно разделить процессы окисления и восстановления и создать возможность перехода электронов от восстановителя к окислителю по проводнику внешней цепи, то в ней будет осуществляться направленное движение электронов, то есть электрический ток.

Системы, в которых осуществляется превращение энергии окислительно-восстановительных реакций в электрическую, называются *гальваническими элементами*. В гальванических элементах осуществляются самопроизвольные химические реакции ($\Delta G_r < 0$).

1. Электродные потенциалы

Металлическая пластина, погруженная в раствор электролита, называется *электродом*. Если пластину поместить в раствор, содержащий ионы этого металла, то ионы металла из раствора, подходя к поверхности пластины могут присоединять свободные электроны, восстанавливаться и в виде атомов выделяются на поверхности пластины, достраивая кристаллическую решётку. В результате этого процесса пластина, погруженная в раствор, приобретает положительный заряд.

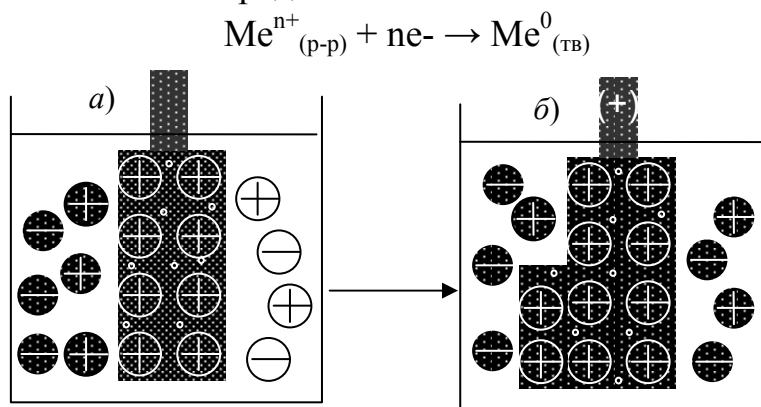
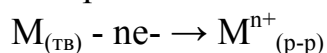


Рис.1. Модель возникновения положительного заряда на металле, опущенном в раствор соли данного металла: а) электронейтральный электрод; б) положительно заряженный электрод

Возможен и обратный процесс: ионы металла из поверхностного слоя могут переходить в раствор, оставляя «свои» электроны на пластине, от чего она приобретёт отрицательный заряд.



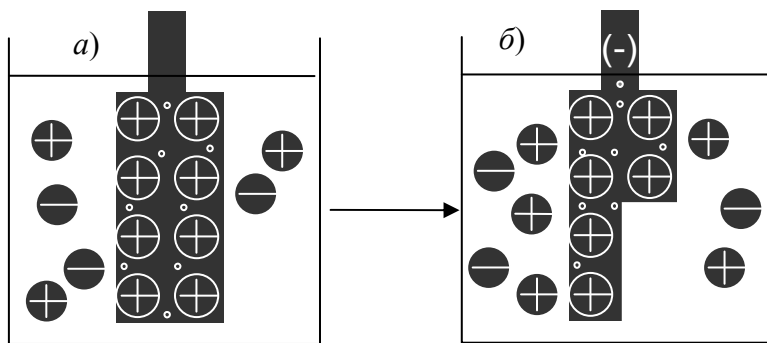


Рис.2. Модель возникновения отрицательного заряда на металле, опущенном в раствор соли: а) электронейтральный электрод; б) отрицательно заряженный электрод

Каждая из полуреакций характеризуется значением электродного потенциала, зависящим от природы металла, концентрации соли металла и от температуры. Эта зависимость выражается уравнением Нернста

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln[Me^{n+}], \quad (1)$$

где φ^0 – стандартный электродный потенциал, R – универсальная газовая постоянная, F – число Фарадея, T – температура, n – число электронов, участвующих в электродном процессе, $[Me^{n+}]$ – концентрация соли металла.

Если в уравнение Нернста подставить значения постоянных величин ($R = 8,31$ Дж / К·моль; $F = 96500$ Кл / моль; $T = 298$ К) и перейти от натурального логарифма к десятичному, то получим формулу для расчета значения электродного потенциала металлического электрода

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg[Me^{n+}], \quad (2)$$

где φ^0 – значение стандартного электродного потенциала металла, $[Me^{n+}]$ концентрация соли металла в растворе, моль / л, n – число электронов, участвующих в электродном процессе.

2. Стандартный водородный электрод

Значения электродных потенциалов измерены относительно потенциала стандартного водородного электрода .

Стандартный водородный электрод представляет собой платиновый электрод, погруженный в раствор кислоты с концентрацией ионов водорода 1 моль / л (Рис.3). Газообразный водород ($T=298$ К, $p=1$ атм) пропускается через раствор, на поверхности платины устанавливается окислительно-восстановительное равновесие: $2H_{(p-p)}^+ + 2e^- = H_{2(r)}$. Потенциал, который при этом возникает на электроде, принят равным нулю. Уравнение Нернста для водородного электрода в стандартных условиях принимает вид:

$$\varphi = 0,059 \lg[H^+] = -0,059 \text{pH} \quad (3)$$

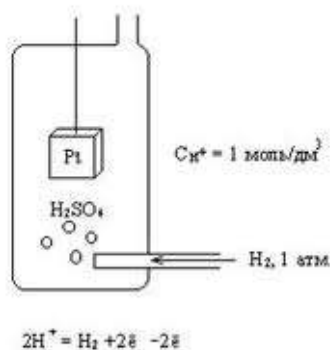


Рис.3. Схема устройства стандартного водородного электрода

Для измерения значений электродных потенциалов различных электродов собирают электрические ячейки, включающие исследуемый электрод и стандартный водородный электрод. Измеряют вольтметром значение ЭДС ячейки, которое равно разности потенциалов, и рассчитывают значение электродного потенциала исследуемого электрода.

Значения стандартных электродных потенциалов металлов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Значения стандартных электродных потенциалов металлов

Электродный процесс	φ^0 , В
$\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li}$	- 3,04
$\text{Cs}^+ + \text{e}^- = \text{Cs}$	- 3,01
$\text{K}^+ + \text{e}^- = \text{K}$	- 2,92
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ba}$	- 2,90
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ca}$	- 2,87
$\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$	- 2,71
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mg}$	- 2,36
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$	- 1,66
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$	- 0,76
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$	- 0,44
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Co}$	- 0,28
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$	- 0,52
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}$	- 0,14
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pb}$	- 0,13
$\text{H}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{H}^+$	0,00
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	0,34
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$	0,80
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Hg}$	0,58
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pt}$	1,28
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Au}$	1,50

3. Гальванические элементы

При протекании окислительно-восстановительных реакций электроны от восстановителя переходят к окислителю. Если окислитель и восстановитель разделить пространственно и обеспечить переход электронов через внешнюю электрическую цепь, то оказывается возможным получение электрического тока за счет энергии химической реакции.

Системы, в которых энергия окислительно-восстановительных реакций превращается в электрическую энергию, называются *гальваническими элементами*. В гальваническом элементе осуществляется самопроизвольная химическая реакция, то есть $\Delta G_r < 0$.

Любой гальванический элемент состоит из двух электродов, разделенных пористой перегородкой (диафрагмой) или соединенных с помощью трубки, заполненной раствором электролита (солевым мостиком). При этих условиях возможно пространственное разделение процессов окисления и восстановления в окислительно-восстановительной реакции.

Электрод, на котором протекает процесс окисления, называется *анодом*. Электрод, на котором протекает процесс восстановления, называется *катодом*.

В гальваническом элементе электрод с меньшим значением потенциала является анодом, на нём возникает отрицательный заряд, электрод с большим значением потенциала является катодом, он приобретает положительный заряд. На рисунке 3 приведена модель медно-цинкового гальванического элемента Даниэля.

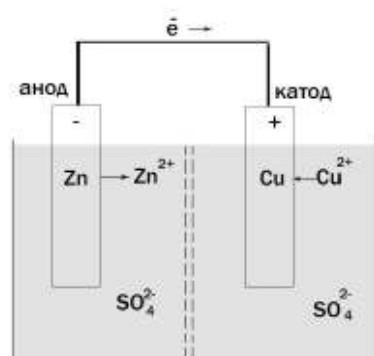
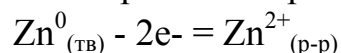


Рис.3 Медно-цинковый гальванический элемент

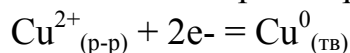
Устройство этого гальванического элемента может быть представлено и другой общепринятой моделью.



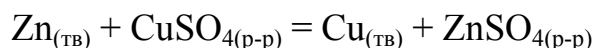
В подобных схемах принято слева записывать устройство анода, справа - катода, C_M – молярная концентрация раствора электролита. Цинковый электрод является анодом, на нем протекает процесс окисления металла:



Медный электрод является катодом, на нём протекает процесс восстановления ионов металла из водного раствора:



Суммарная токообразующая реакция:



ЭДС гальванического элемента находится как разность значений электродных потенциалов катода и анода:

$$E = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}} \quad (4)$$

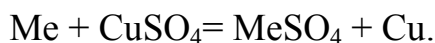
Если концентрации растворов электролитов, в которые погружены металлические пластинки равны 1 моль/л, то ЭДС гальванического элемента находится как разность стандартных электродных потенциалов. Для медно-цинкового гальванического элемента при концентрациях растворов ZnSO_4 и CuSO_4 1 моль/л, ЭДС равна разности стандартных электродных потенциалов: $E = 0,34\text{В} - (-0,74\text{В}) = 1,1\text{В}$.

В гальваническом элементе электроды могут быть изготовлены из одного и того же металла, если концентрации растворов солей, в которые погружены металлические пластинки, различны. Согласно уравнению Нернста значения потенциалов таких электродов будут различны, в цепи появится электрический ток. Такие гальванические элементы **называются концентрационными**.

3.1. Примеры решения задач

Пример 1. Укажите металлы, способные восстанавливать медь из водного раствора медного купороса CuSO_4 .

Решение: В задании требуется подобрать металлы-восстановители для меди. То есть металлы (Me), участвующие в реакции:



Так как потенциал восстановителя ($\varphi_{\text{в}}$) меньше, чем потенциал окислителя ($\varphi_{\text{о}}$) $\varphi_{\text{в}} < \varphi_{\text{о}}$, то для восстановления меди необходимо выбрать металлы, имеющие значения электродных потенциалов меньше, чем медь, то есть $\varphi < 0,34$ В. Такими металлами могут быть Zn, Fe, Co, Sn, Pb и другие. В качестве восстановителя не следует выбирать щелочные и щелочноземельные металлы, так как они будут взаимодействовать с водой.

Пример 2. Составьте схемы двух гальванических элементов: в одном из которых стандартный цинковый электрод был бы анодом, а в другом - катодом. Запишите уравнения процессов, протекающих на аноде и на катоде. Рассчитайте значения ЭДС гальванических элементов.

Решение. Zn – катод. Известно, что потенциал анода меньше потенциала катода ($\varphi_{\text{анода}} < \varphi_{\text{катода}}$), следовательно, для того, чтобы цинковый электрод был анодом ($\varphi^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ В}$), необходимо подобрать второй электрод так, чтобы значение его электродного потенциала было больше, чем $\varphi^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$. Такому требованию отвечают, например, значения электродных потенциалов магния ($\varphi^0(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,36 \text{ В}$) и алюминия ($\varphi^0(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66 \text{ В}$).

Схема гальванического элемента:



На аноде протекает процесс окисления магния: $\text{Mg} - 2\text{e}^- = \text{Mg}^{2+}$; на катоде протекает процесс восстановления ионов цинка: $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$. Суммарная токообразующая реакция: $\text{Mg} + \text{ZnCl}_2 = \text{MgCl}_2 + \text{Zn}$.

$$E = \varphi^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) - \varphi^0(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -0,76 \text{ В} - (-2,36 \text{ В}) = 1,60 \text{ В}$$

Zn – анод. В этом случае необходимо подобрать металл, значение электродного потенциала которого больше, чем $\varphi^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$. Этому требованию отвечают многие металлы, например, олово: $\varphi^0(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14 \text{ В}$).

Схема гальванического элемента:



На аноде протекает процесс окисления цинка: $\text{Zn} - 2\text{e}^- = \text{Zn}^{2+}$; на катоде - протекает процесс восстановления ионов олова: $\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}$. Суммарная токообразующая реакция: $\text{Zn} + \text{SnCl}_2 = \text{ZnCl}_2 + \text{Sn}$.

$$E = \varphi^0(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) - \varphi^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,14 \text{ В} - (-0,76 \text{ В}) = 0,62 \text{ В}$$

Пример 3. Рассчитайте ЭДС гальванического элемента



Решение: $E = \varphi(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) - \varphi(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$, рассчитаем значения электродных потенциалов железа и олова по уравнению Нернста.

$$\varphi(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = \varphi^0(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Sn}^{2+}] = -0,14 + \frac{0,059}{2} \lg 0,01 = -0,199\text{В};$$

$$\varphi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = \varphi^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Zn}^{2+}] = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = -0,7895\text{В};$$

$$E = \varphi(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) - \varphi(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = 0,5905 \text{ В}.$$

4. Электрохимическая коррозия металлов

Электрохимическая коррозия металлов – это процесс разрушения металлов за счёт возникновения и работы на их поверхности микрогальванических элементов. Для развития электрохимической коррозии необходимо наличие двух разнородных токопроводящих участков на поверхности металла, которые находятся в токопроводящей среде – растворе электролита. В реальной жизни электролитом может быть сконденсированная влага воздуха, а разнородные участки на поверхности любого металла есть всегда, на поверхности чугуна или стали ими могут быть железо и углерод. Реакция протекает в мельчайших каплях жидкости на чугунной или стальной поверхности (Рис.4)

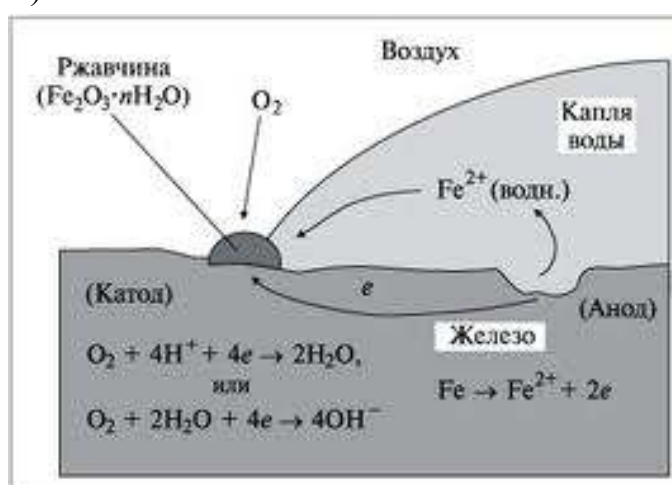


Рис. 4. Схема электрохимической коррозии металла

Анодным участком служит поверхность железа, катодным участком – углерод или участок другого, менее активного металла. Вода и растворенный в ней кислород или кислые газы – раствор электролита. На анодном участке протекает процесс окисления железа: $\text{Fe}_{(\text{тв})} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}_{(\text{р-р})}$. На катодном – процесс восстановления кислорода воздуха: $2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + \text{O}_{2(\text{г})} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^{-}_{(\text{р-р})}$. В результате этих окислительно-восстановительных процессов образуется ржавчина – смесь оксидов и гидроксидов железа $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Существует множество способов защиты от коррозии, одним из электрохимических способов является **анодная** защита. Металлическая конструкция покрывается слоем металла, выполняющего роль анода для металла конструкции. Примером такой защиты является нанесение слоя цинка на стальные листы (Рис. 5).

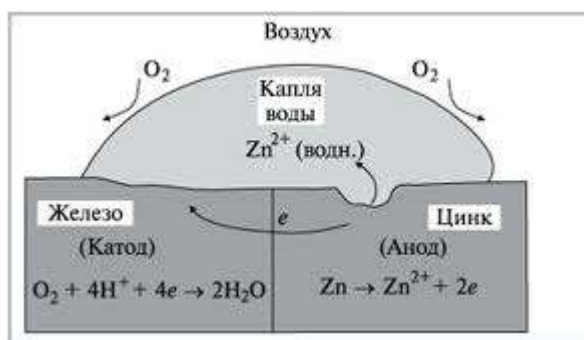


Рис. 5. Электрохимические процессы на поверхности оцинкованного железа

Цинковый участок является анодным, на нём протекает процесс окисления: $Zn^0_{(ТВ)} - 2e^- = Zn^{2+}_{(р-р)}$. Железный участок является катодным участком, на нём протекает процесс восстановления. Железо не будет разрушаться до тех пор, пока цинк будет находиться на его поверхности. Для защиты трубопроводов и днищ судов более активный металл (обычно магний), называемый *протектором*, соединяют с металлом защищаемой конструкции. Во время длительной стоянки с кораблей на стальных тросах спускают в море магниевые протекторы. Коррозии подвергается магний, а железо, соединенное с ним проводником, не подвергается окислению. Такую защиту от коррозии называют протекторной.

5. Электролиз

Электролиз — это окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении тока через раствор или расплав электролита. На катоде происходит восстановление катионов или молекул. На аноде происходит окисление анионов или молекул. Упорядоченное движение ионов в проводящих жидкостях происходит в электрическом поле, которое создается *электродами* — проводниками, соединёнными с полюсами источника электрической энергии. При электролизе катод заряжен отрицательно, а анод — положительно, т.е. распределение знаков заряда электродов противоположно тому, которое имеется при работе гальванического элемента. Но так же как в гальваническом элементе — на катоде протекает процесс восстановления, а на аноде — процесс окисления. Положительные ионы — *катионы* — (ионы металлов, водородные ионы, ионы аммония и др.) — движутся к катоду, отрицательные ионы — *анионы* — ионы кислотных остатков и гидроксильной группы — движутся к аноду.

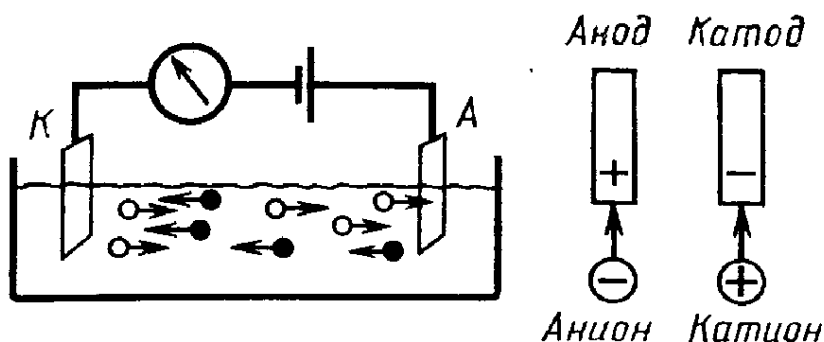


Рис.6. Схема движения ионов в процессе электролиза

При электролизе химическая реакция осуществляется за счёт энергии электрического тока, подводимой извне, в то время как при работе гальванического элемента энергия самопроизвольно протекающей в нём химической реакции превращается в электрическую энергию.

Электролиз происходит при определённой разности потенциалов на электродах, называемой **потенциалом** (или напряжением) **разложения**, $E_{\text{разл}}$.

$$E_{\text{разл}}^0 = \varphi_{\text{А}}^0 - \varphi_{\text{К}}^0, \quad (5)$$

где $\varphi_{\text{А}}^0$ - потенциал анодного процесса, В; $\varphi_{\text{К}}^0$ - потенциал катодного процесса, В.

Например, электролиз хлорида меди начинается, когда на электродах создаётся напряжение разложения, равное

$$E_{\text{разл}}^0(\text{CuCl}_2) = \varphi^0(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) - \varphi^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 1,36 - (+0,34) = 1,02 \text{ В.}$$

Катодный процесс: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$

Анодный процесс: $2\text{Cl}^- = 2\text{Cl} + 2\text{e}^-$

Практически напряжение разложения всегда больше рассчитанной величины. На характер и течение электродных процессов большое влияние оказывает состав электролита, растворитель, материал электродов и режим электролиза (напряжение, плотность тока, температура и т.д.).

5.1. Изменение веществ в процессе электролиза

При выборе наиболее вероятного процесса на аноде и катоде исходят из положения, что наиболее вероятным будет протекание той реакции, которая требует наименьшей затраты энергии. На катоде происходит процесс передачи электронов катионам из раствора или расплава, поэтому катод является «восстановителем». На катоде восстанавливаются ионы, атомы и молекулы с более высоким электродным потенциалом. На аноде происходит отдача электронов анионами, поэтому анод является

«окислителем». На аноде легче окисляются атомы, молекулы и ионы с более низким электродным потенциалом. При электролизе, как на аноде, так и на катоде могут происходить конкурирующие процессы.

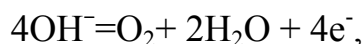
Различают электролиз расплавов и водных растворов электролитов. В последнем случае в электродных процессах будут участвовать ещё и молекулы воды.

Металл анода может быть только поверхностью, на которой протекает окислительный процесс, может и сам окисляться в процессе электролиза, поэтому различают инертные и растворимые аноды. Инертным называется анод, материал которого не претерпевает окисления в ходе электролиза. В качестве материалов для инертных анодов чаще применяют графит, уголь, платину.

1. На аноде могут образовываться продукты:

а) при электролизе растворов, содержащих анионы F^- , SO_4^{2-} , NO_3^- ,

PO_4^{3-} , OH^- выделяется кислород. В щелочной среде уравнение имеет вид:

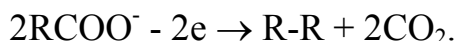


а в кислой или нейтральной: $2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^-$;

б) при окислении галогенид-ионов выделяются свободные галогены:

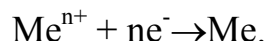


в) при окислении анионов органических кислот происходит процесс:



2. Рассматривая катодные процессы, протекающие при электролизе водных растворов, нужно учитывать величину потенциала процесса восстановления ионов водорода. Этот потенциал зависит от концентрации ионов водорода и в случае нейтральных растворов ($pH=7$) имеет значение $\varphi = -0,059 \cdot 7 = -0,41$ В.

а) Если электролит образован металлом, электродный потенциал которого значительно положительнее, чем $-0,41$ В, то из нейтрального раствора у катода будет выделяться металл:

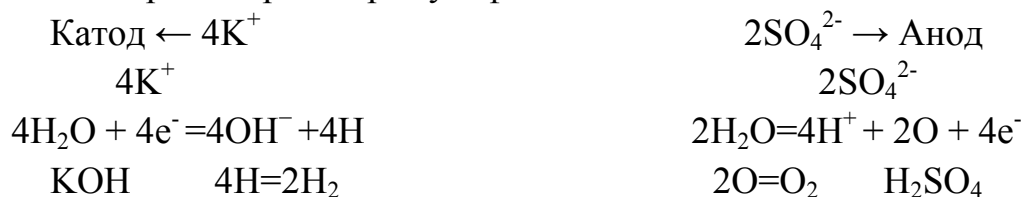


Такие металлы находятся в ряду напряжений вблизи водорода (начиная от олова) и после него.

б) Если электролит образован металлом, который имеет потенциал значительно более отрицательный, чем $-0,41$ В, то металл восстанавливаться не будет, а произойдёт выделение водорода.

Электрохимическое выделение водорода из кислых растворов происходит вследствие разряда ионов водорода: $H^+ + 2e^- = H_2$. В случае же

Схема электролиза раствора сульфата калия:

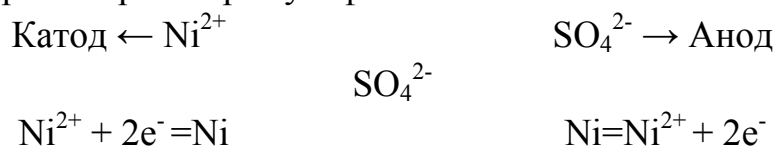


Продуктами электролиза раствора сульфата калия являются газы молекулярные водород и кислород, серная кислота, гидроксид калия.

Пример 3. Электролиз раствора NiSO_4 с никелевым анодом.

Решение: Стандартный потенциал никеля (-0,250 В) несколько больше, чем - 0,41 В; поэтому при электролизе нейтрального раствора NiSO_4 на катоде в основном происходит разряд ионов Ni^{2+} и выделение металла. На аноде происходит противоположный процесс — окисление металла, так как потенциал никеля намного меньше потенциала окисления воды, а тем более — потенциала окисления иона SO_4^{2-} . Таким образом, в данном случае электролиз сводится к растворению металла анода и выделению его на катоде.

Схема электролиза раствора сульфата никеля:



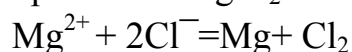
Этот процесс применяется для электрохимической очистки никеля. Продуктом электролиза является металлический никель.

Пример 4. Электролиз расплава MgCl_2 .

Решение: При прохождении тока через расплав MgCl_2 катионы магния по действием электрического поля движутся к отрицательному электроду. Здесь, взаимодействуя с приходящими по внешней цепи электронами, они восстанавливаются: $\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mg}$

Анионы хлора перемещаются к положительному электроду, и, отдавая избыточные электроны, окисляются. При этом первичным процессом является собственно электрохимическая стадия—окисление ионов хлора: $2\text{Cl}^- = 2\text{Cl} + 2\text{e}^-$, а вторичным — связывание образующихся атомов хлора в молекулы: $2\text{Cl} = \text{Cl}_2$

Складывая уравнения процессов, протекающих у электродов, получим суммарное уравнение окислительно-восстановительной реакции, происходящей при электролизе расплава MgCl_2 :



Эта реакция не может протекать самопроизвольно; энергия, необходимая для её осуществления, поступает от внешнего источника тока. Продуктами электролиза расплава хлорида магния являются металлический магний и молекулярный газообразный хлор.

5.2. Законы электролиза

5.2.1. Первый закон Фарадея

В 1832 году Фарадей установил, что масса m вещества, выделившегося на электроде, прямо пропорциональна электрическому заряду Q , прошедшему через электролит, если через электролит пропускается в течение времени t (с) постоянный ток с силой тока I (А).

$$m = k \cdot Q = k \cdot I \cdot \Delta t \quad (6)$$

Коэффициент пропорциональности k называется *электрохимическим эквивалентом вещества*. Он численно равен массе вещества, выделившегося при прохождении через электролит единичного электрического заряда, и зависит от химической природы вещества.

5.2.2. Второй закон Фарадея

Электрохимические эквиваленты различных веществ относятся, как их *химические эквиваленты*.

Химическим эквивалентом иона называется отношение молярной массы M иона к его валентности. Поэтому электрохимический эквивалент

$$k = M / F \cdot z \quad (7)$$

где $F = 96500$ Кл/экв – постоянная Фарадея, M – молярная масса, z – валентность.

При превращении одного эквивалента вещества на электроде через раствор электролита проходит 96484 Кл или 96 500 Кл (А·с), или один фарадей электричества.

Обобщая выражения законов Фарадея, получаем формулу для расчета массы вещества:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{F \cdot z} = \frac{\mathcal{E} \cdot I \cdot t}{F}, \quad (8)$$

где \mathcal{E} – эквивалентная масса, $\mathcal{E} = M/z$.

Рассмотрим примеры решения задач с применением законов Фарадея.

Задача1. Какова сила тока при электролизе, если за 50 мин выделилась вся медь из 120 мл раствора сульфата меди эквивалентной концентрации 0,4 экв/л?

Решение. Из законов Фарадея
$$I = \frac{m \cdot F \cdot z}{M \cdot t} = \frac{n \cdot F}{t},$$

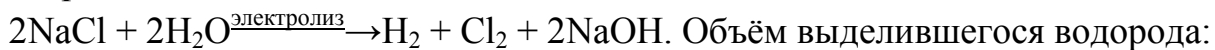
n – количество вещества в эквивалентах, содержащееся в данном образце раствора, F – число Фарадея, t – время в секундах.

$$n = 0,4 \text{ экв/л} \cdot 0,12 \text{ л} = 0,048 \text{ экв.}$$

$$I = \frac{0,048 \cdot 96500}{50 \cdot 60} = 1,544 \text{ (А)}$$

Задача2. Какой объём водорода (н.у.) выделится на катоде, если через раствор хлорида натрия пропущен ток силой 2А в течение 20 мин?

Решение. Суммарное уравнение реакции электролиза раствора хлорида натрия:



$$V = V_0 \cdot I \cdot t / F = 11,2 \cdot 2 \cdot 60 \cdot 20 / 96500 = 0,28 \text{ (л)}.$$

Явление электролиза широко применяется в современной промышленности. В частности, электролиз является одним из способов промышленного получения щелочных металлов и алюминия, водорода, а также гидроксида натрия, хлора, хлорорганических соединений, диоксида марганца, пероксида водорода. Большое количество металлов извлекаются из руд и подвергаются переработке с помощью электролиза (электроэкстракция, электрорафинирование).

Электролиз находит применение в очистке сточных вод (процессы электрокоагуляции, электроэкстракции, электрофлотации).

6. Лабораторные работы

6.1. Лабораторная работа №1. Гальванический элемент

Цель работы: собрать элемент Даниэля и компенсационным методом измерить его электродвижущую силу.

Выполнение работы

1. Соберите гальванический элемент Даниэля согласно описанию к работе.

а) в один стаканчик емкостью 50 мл налейте 40 мл 1Н раствора сульфата цинка, а в другой 40 мл 1Н раствора сульфата меди.

б) соедините растворы в стаканчиках U – образной трубкой с 0,1N раствором хлорида калия.

в) опустите в стаканчики электроды

2. Измерьте ЭДС гальванического элемента - $E_{\text{эксп}}$.

3. Вычислите ЭДС элемента Даниэля, используя значения стандартных электродных потенциалов электродов – $E_{\text{теор}}$.

4. Вычислите относительную ошибку эксперимента.

$$\delta = \frac{|E_{\text{теор}} - E_{\text{эксп}}|}{E_{\text{теор}}} \cdot 100\%$$

5. Сделайте выводы.

6. 2. Лабораторная работа №2. Электрохимическая активность металлов

Цель работы: установить относительную активность металлов меди, цинка, свинца, магния.

Выполнение работы

1. Об активности металлов судят по его способности вытеснять другие металлы из растворов солей.

2. В пробирки налейте по 2-3 мл растворов солей меди, цинка, свинца, магния. Во все растворы, кроме раствора соли меди, поместите по кусочку металлической меди на 2-3 мин. Что наблюдается? Запишите в тетради.

3. Аналогично проведите опыты со всеми другими металлами. Наблюдаемые внешние эффекты реакций запишите в тетрадь.

4. Составьте уравнения реакций.

5. Расположите на основании полученных результатов металлы в ряд по их восстановительной активности. Сравните значения стандартных электродных потенциалов исследованных металлов.

6. Сделайте выводы.

6.3. Лабораторная работа №3. Электролиз водного раствора сульфата меди

Цель работы: определить массу выделившейся на катоде меди, рассчитать выход меди по току.

Выполнение работы

1. Согласно описанию к работе соберите установку для электролиза.
2. Налейте в электролизёр 100 мл водного раствора электролита: 15г сульфата меди, 5мл серной кислоты концентрированной, 5мл этилового спирта.
3. Зачистите медный катод наждачной бумагой, промойте дистиллированной водой, ацетоном и высушите на воздухе электрод.
4. Взвесьте катод на аналитических весах с точностью $\pm 0,0004\text{г}$ (m_1) и погрузите его в электролизёр.
5. Включите установку и отметьте время начала опыта. Плотность тока (сила тока на единицу поверхности катода) не должна превышать 20 мА/см^2 .
6. По окончании электролиза (30 мин) катод промойте водой и ацетоном, высушите на воздухе и взвесьте на весах (m_2).
7. Результаты эксперимента запишите в таблицу.

Таблица 1

Время, t, сек	Сила тока, I, А	m_1 , г	m_2 , г	$\Delta m_{\text{эксп}} =$ $m_2 - m_1$, г	$\Delta m_{\text{теор}}$, Г	Выход по току, η , %
1800						

8. Рассчитайте теоретический прирост массы, $\Delta m_{\text{теор}}$, Г, по силе тока в амперах, времени проведения процесса в секундах, используя формулу в соответствии с первым и вторым законом Фарадея.

9. Определите выход по току, используя формулу:

$$\eta, \% = (\Delta m_{\text{эксп}} / \Delta m_{\text{теор}}) \cdot 100\%$$

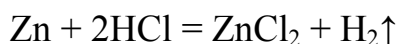
10. Сделайте выводы.

6.4. Лабораторная работа № 4. Кислотная коррозия цинка

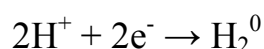
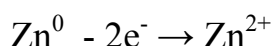
Цель работы: сравнить скорости кислотной коррозии чистого цинка и цинка в составе гальванической пары цинк-медь.

Теоретическая часть

При взаимодействии цинка с соляной кислотой окислительно-восстановительная реакция протекает по схеме:



Zn – восстановитель ($\varphi^0(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,76 \text{ В}$); H^+ – окислитель ($\varphi^0(\text{H}_2/2\text{H}^+) = 0 \text{ В}$)



Суммарная реакция: $\text{Zn}^0 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2^0\uparrow$

В случае чистого цинка оба этих процесса протекают одновременно в каждой точке на поверхности металла. Молекулярный водород в виде пузырьков адсорбируется на поверхности цинковой гранулы и закрывает часть поверхности металла от действия кислоты. Скорость реакции с участием твердых веществ зависит от площади их поверхности. Площадь поверхности цинка сокращается, скорость реакции уменьшается.

При контакте цинка с менее активными металлами (медь, серебро, золото и т.д.) происходит образование коррозионного гальванической пары. Анодный окислительный процесс протекает на поверхности цинка, а катодное восстановление ионов водорода - на поверхности второго металла. Газообразный водород выделяется не на поверхности цинковой гранулы, площадь ее поверхности не сокращается. Скорость реакции не уменьшается. Разделение анодного и катодного процессов в пространстве значительно увеличивает общую скорость реакции.

Экспериментальная часть

1. О скорости растворения (коррозии) цинка в соляной кислоте удобно судить по количеству водорода, выделяющегося в единицу времени. Реакцию проводят в приборе, схема которого приведена на рис.7.

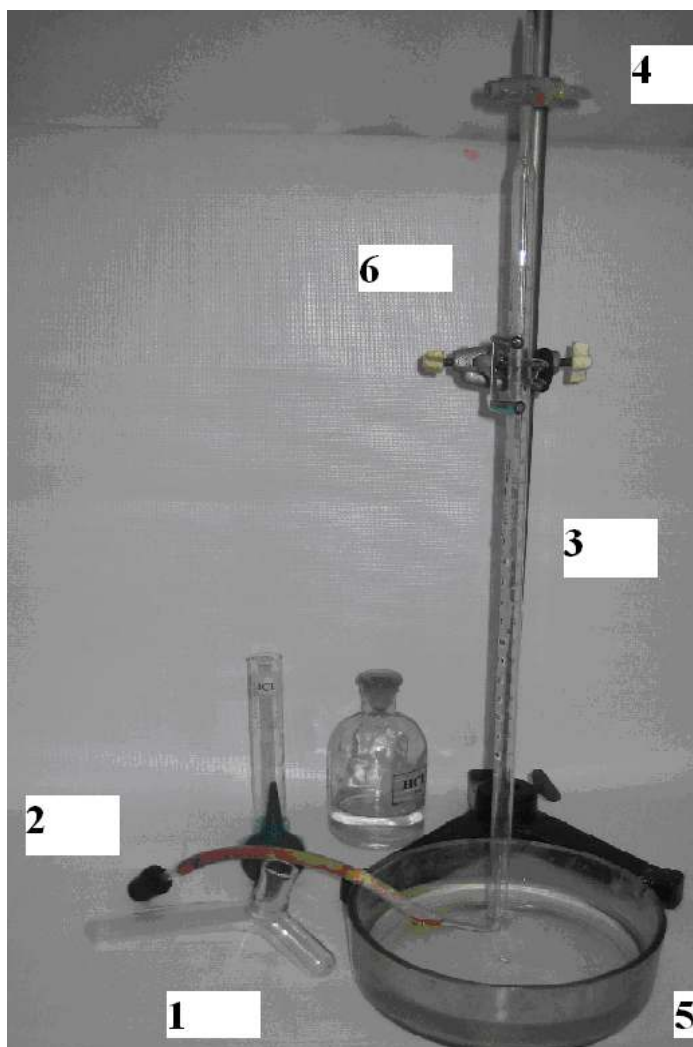


Рис.7. Схема установки для определения скорости коррозии металлов

1. Реакционный сосуд. 2. Трубка с резиновым шлангом. 3. Мерная бюретка. 4. Кран для подъёма воды в бюретку. 5. Ёмкость с водой. 6. Нулевое деление.

Опыт №1

2. В малое колено реакционного сосуда (рис.7,1) поместите одну гранулу металлического цинка.

3. В большое колено реакционного сосуда (рис.7,1) поместите 15мл раствора 15% соляной кислоты, вливая её осторожно по стенкам сосуда.

4. Удерживая реакционный сосуд вертикально, закройте его пробкой (рис.7,2).

5. Наденьте на носик крана (рис.7,4) резиновую грушу в сжатом виде и поднимите уровень воды в бюретке до нулевого уровня (рис.7,6). При необходимости повторите операцию несколько раз.

6. Наклоните реакционный сосуд и сбросьте цинк в кислоту.

7. Наблюдайте начало реакции, при проскоке первого пузырька водорода в бюретку включите секундомер.

8. В течение 3 минут каждые 30 секунд отмечайте уровень воды в бюретке с точностью до десятых миллилитра, данные запишите в таблицу.

Опыт №2

9. Выньте резиновую пробку (рис.7,2), поместите в реакционный сосуд несколько капель раствора соли меди или кусочек металлической меди.

10. В случае металлической меди: цинк перелейте с кислотой в большое колено реакционного сосуда. В малое поместите кусочек металлической меди и на него перелейте кислоту с цинком из большого колена. Внимательно: в ходе опыта цинк должен всегда находиться на поверхности меди!

11. Наденьте на носик крана (рис.7,4) резиновую грушу в сжатом виде и поднимите уровень воды в бюретке до нулевого уровня (рис.7,6). При необходимости повторите операцию несколько раз.

12. Удерживая реакционный сосуд вертикально, закройте его пробкой (рис.7,2).

13. Наблюдайте начало реакции, при проскоке первого пузырька водорода в бюретку включите секундомер.

14. В течение 3 минут каждые 30 секунд отмечайте уровень воды в бюретке с точностью до десятых миллилитра, данные запишите в таблицу.

Таблица 2

№ опыта	t, мин	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
1	V (H ₂), мл						
2	V (H ₂), мл						

15. По данным опытов 1 и 2 постройте графики зависимости объема выделившегося водорода от времени.

16. Рассчитайте значения скоростей выделения водорода (w , мл/мин). Рассчитайте значения скоростей растворения цинка (w , г/мин).

17. Рассчитайте, во сколько раз отличаются значения скоростей коррозии цинка в первом и во втором опытах.

18. Запишите вывод.

10. Вопросы и задания

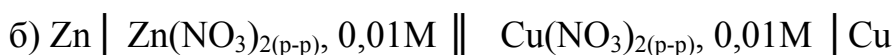
1. В чем принципиальное отличие видов электрохимических процессов друг от друга?

2. Составьте схемы двух гальванических элементов: в одном из которых стандартный медный электрод был бы анодом, а в другом - катодом. Запишите уравнения процессов, протекающих на аноде и на катоде. Рассчитайте значения ЭДС гальванических элементов.

3. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых олово служило бы катодом, а в другом – анодом. Напишите уравнения реакций, происходящих при работе этих элементов, и вычислите ЭДС.

4. Рассчитайте ЭДС гальванических элементов; запишите уравнения процессов, протекающих на аноде и на катоде; составьте уравнение токообразующей реакции:





5. Рассчитайте ЭДС гальванического элемента, состоящего из железного и серебряного электродов, погружённых в 0,1М растворы их нитратов.

6. Какой из предложенных металлических электродов: серебряный ($\varphi^0 = +0,80\text{ В}$), медный ($\varphi^0 = +0,34\text{ В}$), никелевый ($\varphi^0 = -0,25\text{ В}$), марганцевый ($\varphi^0 = -1,18\text{ В}$) – необходимо использовать, для достижения наибольшего значения ЭДС гальванического элемента, одним из электродов которого является стандартный цинковый электрод ($\varphi^0 = -0,76\text{ В}$)?

7. При каком из приведенных значений концентрации ионов меди в растворе: 0,001 моль/л, 0,01 моль/л, 0,1 моль/л, 2 моль/л - ЭДС медного концентрационного гальванического элемента будет иметь наибольшее значение, если один из электродов стандартный ?

8. В каком случае железное изделие при нарушении целостности покрытия во влажной атмосфере будет разрушаться быстрее, если металлом покрытия является 1) алюминий, 2) олово, 3) цинк, 4) магний ?

9. В каком случае кислотная коррозия железа протекает интенсивнее: 1) чистое железо; 2) железо, частично покрытое медью; 3) железо, частично покрытое цинком; 4) железо, частично покрытое алюминием?

10. Запишите уравнения процессов, протекающих при электролизе расплава хлорида кальция с инертными электродами .

11. Запишите уравнения процессов, протекающих при электролизе водного раствора сульфата натрия а) с инертными электродами; б) с медными электродами.

12. Запишите уравнения процессов, протекающих при электролизе водного раствора бромида меди с инертными электродами.

13. Рассчитайте массу серебра, выделяющегося на катоде при прохождении через раствор нитрата серебра количества электричества величиной 48250Кл ($F=96500\text{ Кл/моль}$).

14. При электролизе раствора хлорида меди(II) на катоде выделилось 12,7 г меди. Рассчитайте объём газа (н.у.), выделившегося на аноде.

15. Вычислите время, необходимое для полного выделения хлора, содержащегося в 1 литре 1Н раствора KCl в процессе электролиза с силой тока 10А.

16. В результате электролиза с инертными электродами водного раствора какой из приведенных солей: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; CuCl_2 ; Na_2SO_4 ; NaCl - значение pH раствора увеличивается?

17. Докажите, что фторид-ион в растворе или расплаве нельзя окислить ни одним из известных реагентов-окислителей.

18. Приведите схему двойного электрического слоя, возникающего в системе: металл – раствор соли металла.

19. Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал (В) марганцевого электрода Mn^{2+}/Mn при концентрации соли, равной 0,005М, $T=298 \text{ К}$.

20. Вычислите потенциал водородного электрода погруженного в чистую воду; в раствор с $\text{pH}=3,5$.

21. Составьте электронные уравнения реакций, протекающих на угольных электродах при электролизе расплава сульфата натрия. Определите, какие продукты выделяются на электродах.

Литература

1. Глинка Н.Л. Общая химия: учебник для вузов / Н.Л.Глинка. – Л.:Химия, 2000. – 704 с.
2. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии / Н.Л.Глинка; под ред. В.А.Рабинович. – М.: Интграл-пресс, 2003. – 240 с.
3. Кузьменко Н.Е. Начала химии: учебное пособие / Н.Е.Кузьменко, В.В.Еремин, В.А.Попков. – М.: Экзамен, 2004. – 383с.
4. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов / Н.С. Ахметов. – М., Высшая школа, 2001. –743 с.
5. Н.В. Коровин. Общая химия: Учебник для технических направлений и специальных вузов / Н.В. Коровин. — М.: Высшая школа, 2010. – 557 с.
6. Коржуков Н. Г. Общая и неорганическая химия /Н. Г. Коржуков; под ред. В. И. Деляна. – М.: МИСИС: ИНФРА - М, 2004. – 512с.
7. Яблоков В.А. Химия. Теоретические основы курса: учебное пособие / В.А.Яблоков. – Н.Новгород: ННГАСУ, 2009. – 148 с.

Захарова Ольга Михайловна
Васина Янина Александровна

Электрохимические процессы. Методические указания к лабораторным работам по химии для студентов первого курса общетехнического факультета

Подписано в печать _____ 2012 г. формат 60x90 1/16.
Бумага газетная. Печать трафаретная.
Усл.печ.л. 1,7 . Уч.-изд.л. 1,5.
Тираж 100 экз. Заказ _____

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет, 603 950,
Н.Новгород, ул.Ильинская,65.

Полиграфический центр Нижегородского государственного архитектурно-строительного университета, 603 950, Н.Новгород, ул.Ильинская,65.