МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ГОМЕЛЬСТКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ П. О. СУХОГО

Кафедра «Материаловедение в машиностроении»

Лабораторные работы:

- 1. Гальванические элементы
- 2. Электролиз

Выполнила: студент группы 3Э-11 Жуков К. А. Проверил: доцент С.Н. Бобрышева

Лабораторная работа № 1

Гальванические элементы

Экспериментальная часть

Цель работы:

- 1. Ознакомиться с рядом напряжений металлов и выводами, вытекающими из него.
- 2. Ознакомиться с работой гальванического элемента и процессами, протекающими на электродах.

Опыт № 1

Взаимодействие металлов с разбавленными кислотами

В три пробирки налили по 2-3 мл 10%-ного раствора серной кислоты. В одну поместили кусочек меди, во вторую — цинка, а в третью — магния. В пробирке с серной кислотой и кусочком меди никаких изменений не наблюдалось, из чего следует отсутствие какой-либо химической реакции. В пробирке с серной кислотой и кусочком цинка наблюдалось небольшое выделение газа, что свидетельствует о протекании химической реакции. В пробирке с серной кислотой и небольшим количеством магния наблюдалась бурная химическая реакция, выраженная большим выделением газа.

$$H_2SO_4 + Cu \nrightarrow$$

 $H_2SO_4 + Zn \longrightarrow ZnSO_4 + H_2 \uparrow$
 $H_2SO_4 + Mg \longrightarrow MgSO_4 + H_2 \uparrow$

Исследуя полученные результаты и рассматривая таблицу стандартных электродных потенциалов металлов, мы пришли к выводу, что чем выше находится химический элемент в таблице, тем более бурно проходит реакция, и, следовательно, быстрее происходит замещение водорода в серной кислоте на материал, помещенный в нее. Но если химический элемент находится ниже водорода в таблице стандартных электродных потенциалов металлов, то замещение водорода этим металлом не происходит.

Опыт № 2.

Взаимодействие металлов с растворами солей

В три пары пробирок налили по 3 мл 0,5 н.растворов солей цинка, железа и меди.

а) В пробирки с растворами солей железа и меди поместили по 1 грануле цинка.

В пробирке с раствором соли железа и гранулой цинка наблюдается практически мгновенное изменение гранулы цинка, а именно его потемнение.

$$FeSO_4 + Zn \rightarrow ZnSO_4 + Fe$$

В пробирке с раствором соли меди и гранулой цинка наблюдается изменение цвета гранулы цинка, а именно его потемнение.

$$CuSO_4 + Zn \rightarrow ZnSO_4 + Cu$$

б) В пробирки с растворами солей меди и цинка поместили очищенные железные опилки.

В пробирке с раствором соли меди и очищенными железными опилками наблюдается изменение цвета раствора, происходит его осветление.

$$CuSO_4 + Fe \rightarrow FeSO_4 + Cu$$

В данном случае происходит вытеснение меди железом.

В пробирке с раствором соли цинка и очищенными железными опилками никаких процессов не наблюдается.

$$ZnSO_4 + Fe \rightarrow$$

в) В пробирки с растворами солей железа и цинка поместили медные стружки.

В пробирке с раствором соли железа и медными стружками никакой реакции не наблюдается.

В пробирке с раствором соли цинка и медной стружкой никакой реакции не наблюдается.

$$ZnSO_4 + Cu \rightarrow$$

Результаты наблюдений заносим в таблицу 1:

Таблина 1.

Соль Металл	Zn ⁺²	Fe ⁺²	Cu ⁺²
Цинк	-	+	+
Железо	-	-	+
Медь	-	-	-

Опыт № 3

Гальванический элемент с деполяризатором-катионом металла

Собрали прибор, изображенный на рис.7.

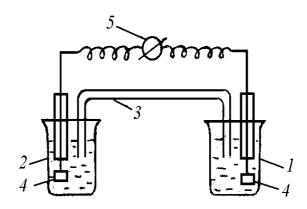


Рис.1 Гальванический элемент

1,2 – стаканы; 3 – электролитический мостик; 4 – электроды; 5 – гальванометр

Один из батарейных стаканов наполнили на 2/3 объема 1M раствором сульфата меди и опустили в него медную пластинку, а второй наполнили 1M раствором сульфата цинка и опустили в него цинковую пластинку.

Стаканы соединили электролитическим мостиком, заполненным раствором хлорида калия в агар-агаре. Обе пластинки соединили проводником с гальванометром. Наблюдали отклонение стрелки гальванометра до 0,8В, что свидетельствует о протекании электрического тока.

Наблюдаем растворение цинковой пластины и увеличение массы медной пластины, т.е. образуется напыление меди.

Схема гальванического элемента:

$$A(-) Zn|Zn^{+2}||Cu^{+2}||Cu K(+)$$

$$Zn^{0} - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{+2}$$

$$Cu^{+2} + 2\bar{e} \rightarrow Cu^{0}$$

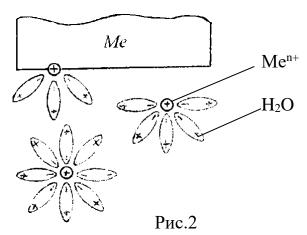
Вывод:

- 1. Ознакомились с рядом напряжений металлов, в зависимости от расположения металла в таблице стандартных электродных потенциалов металлов изменяется его способность на вытеснение водорода из солей металлов, а как следствие и образование гальванических пар.
- 2. Ознакомилась с работой гальванического элемента и процессами, протекающими на электродах.

Контрольные вопросы

1. Объясните механизм образования двойного электрического слоя на границе металл-жидкость.

Если металл привести в контакт с водой, то полярные молекулы воды вступят во взаимодействие с катионами поверхностного слоя металла. В результате катионы будут отторгнуты от кристаллической решетки металла и перейдут в раствор в гидратированном состоянии (рис.2).



Реакция на контакт металла и воды

$$Me^{n+} + mH_2O \leftrightarrow Me^{n+} \cdot mH_2O$$

В массе металла при этом будут оставаться электроны, которые создают в пограничном с жидкостью слое металла отрицательный электрический заряд. Перешедшие в раствор ионы Меⁿ⁺ в непосредственной близости к его поверхности создают положительный электрический заряд. В результате образуется двойной электрический слой, имеющий диффузионное строение (рис.3).

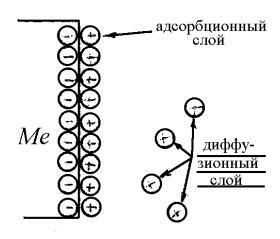


Рис.3

Способность посылать ионы в раствор различна у различных металлов. Она зависит от количества энергии, необходимой для отрыва иона от

кристаллической решетки металла, и количества энергии, выделяющейся при гидратации иона.

Отрицательные и положительные заряды на границе металл-жидкость обусловливают возникновение в пограничной области разности потенциалов, которую называют электродным потенциалом металла.

По мере перехода ионов в водную среду увеличивается отрицательный заряд металла и положительный заряд раствора у поверхности металла, поэтому все чаще и чаще катионы металла притягиваются обратно на металлическую пластину. Быстро наступающее равновесие можно изобразить следующей схемой:

$$(Me^{n+} \cdot n\bar{e}) + mH_2O \leftrightarrow [Me^{n+} \cdot mH_2O] + n\bar{e}$$
 , где

 $(Me^{n+} \cdot n\bar{e})$ — атом металла в кристаллической решетке; $[Me^{n+} \cdot mH_2O]$ — гидратированный ион металла в растворе; n- валентность металла.

Если погрузить металл не в воду, а в раствор его соли, то активные металлы сохраняют способность посылать свои катионы в раствор, т.е. пластинка металла попрежнему заряжается отрицательно. При погружении же малоактивного металла в раствор с большой концентрацией ионов этого металла часть этих ионов будет переходить из раствора в кристаллическую решетку металла, заряжая его положительно (рис.4).

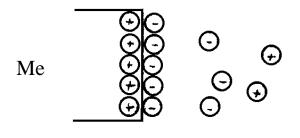


Рис.4

В этом случае также на границе металл-раствор возникает двойной электрический слой, а значит, и определенная разность потенциалов.

2. Что называется электродным потенциалом металла?

Отрицательные и положительные заряды на границе металл-жидкость (рис.3) обусловливают возникновение в пограничной области разности потенциалов, которую называют электродным потенциалом металла.

Если металлическую пластинку опустить в воду или раствор, содержащий ионы этого металла, то на границе раздела металл-раствор за счет процессов растворения-осаждения металла возникает разность или скачок потенциала, который зависит от природы металла, концентрации раствора, а также температуры. Этот скачок называется электродным потенциалом данного металла.

3. Назначение и устройство водородного электрода.

Водородный электрод используют в качестве электрода-эталона для измерения относительной величины электродного потенциала, сравниваемого с другим таким же электродным потенциалом, величину которого условно принимают за нуль.

Водородный электрод представляет собой платиновую пластинку, покрытую рыхлым слоем мелкораздробленной платины и опущенную в 2н. раствор H_2SO_4 , имеющий активную концентрацию ионов водорода $[H^+]$ равную 1 моль/л.

Через этот раствор под давлением 1атм. при температуре 25°C (298K) пропускают газообразный водород, который большом количестве адсорбируется платиной, в результате чего металлическая поверхность уподобляется поверхности твердого водорода. Газообразный растворяясь в платине, частично диссоциирует на атомы в результате каталитического процесса и в поверхностном слое устанавливается равновесие $2H^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow H_2$.

В свою очередь, на границе электрод-раствор существует равновесие $H \leftrightarrow H^+ + \bar{e}$. Катионы водорода переходят в раствор, а сам электрод заряжается отрицательно.

Водородный электрод, находящийся при стандартных условиях ($[H^+]=1$ моль/л, $P^0=101,3$ кПа), называют стандартным водородным электродом, а потенциал такого электрода условно принят за ноль при любой температуре. Условная запись водородного электрода: Pt, H_2/H_2SO_4 .

pH влияет на величину равновесного потенциала. Это означает, что, при изменении pH на единицу, потенциал водородного электрода уменьшается на 59мВ. Чем кислее раствор, тем большую величину имеет потенциал водородного электрода.

4. Что называется стандартным электродным потенциалом?

Для измерения электродных потенциалов металлов составляют гальванический элемент, в котором одним электродом является взятый металл, опущенный в раствор его соли с концентрацией катионов [Meⁿ⁺] = 1моль/л, а другим электродом — стандартный водородный электрод. Разность потенциалов между этим металлом и стандартным водородным электродом называется стандартным потенциалом металла $\left(E^0_{Me/Me^{n+}}\right)$.

5. Ряд напряжений металлов и выводы из него.

Располагая металлы в порядке возрастания их стандартного потенциала $(E^0_{Me|Me^{n_+}})$, получают электрохимический ряд напряжений металлов.

Ряд напряжений металлов характеризует химические свойства металлов:

1) чем меньшую алгебраическую величину $E^0_{Me|Me^{n_+}}$ имеет металл, тем он химически активнее, т.е. тем легче окисляется и труднее восстанавливается из своих ионов;

- 2) каждый металл этого ряда, не разлагающий воду, способен вытеснить из растворов солей те металлы, которые стоят после него в ряду напряжений, т.е. имеют большую алгебраическую величину $E^0_{Me|Me^{n_+}}$;
- 3) водород может быть вытеснен из растворов кислот (кроме HNO_3) только теми металлами, которые имеют отрицательные значения $E^0_{Me|Me^{n_+}}$, т.е. стоят до него в ряду напряжений.

Электродный потенциал металла, погруженного в раствор его соли с концентрацией катионов [Me^{n+}], не равной 1 моль/л, вычисляют по уравнению Нернста:

$$E_{Me/Me^{n+}} = E_{Me/Me^{n+}}^{0} + \frac{0.059}{n} \cdot 1g[Me^{n+} \cdot mH_2O],$$
 где

 $[Me^{n+}\cdot mH_2O]$ — равновесная концентрация катионов металла в растворе; n — число электронов, участвующих в процессе.

6. Объясните устройство и принцип действия гальванического элемента.

Гальванический элемент образуют обычно два различных металла, погруженные в растворы их солей и отделенные друг от друга пористой перегородкой. Возникновение электрического тока в нём обусловлено разностью электродных потенциалов этих металлов.

Рассмотрим принцип работы медно-цинкового гальванического элемента (рис.5).

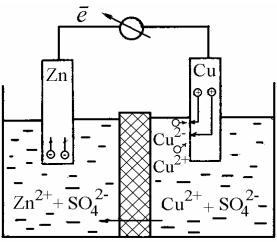


Рис.5 Схема гальванического элемента Даниэля-Якоби

Состояние равновесия для электродов выражается уравнениями:

$$Zn \leftrightarrow Zn^{2+} + 2\bar{e}$$
,
 $Cu \leftrightarrow Cu^{2+} + 2\bar{e}$.

Способность растворяться у цинка больше, чем у меди, поэтому и концентрация избыточных электронов на цинковом электроде будет больше. Если соединить электроды внешним проводником, то электроны с цинковой пластинки будут переходить на медную. Этот переход электронов нарушит

равновесие (1) и новые ионы цинка перейдут в раствор, а на медном электроде будут восстанавливаться ионы меди из раствора ее соли:

 $Zn^0 - 2\bar{e} = Zn^{2+}$ — окислительный процесс,

 $\frac{Cu^{2+} + 2\bar{e} = Cu^{0}}{Zn^{0} + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu^{0}}$ — восстановительный процесс,

 $Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$ — молекулярное уравнение реакции гальваническом элементе.

Однако, если сосуды с растворами не соединены, то в растворе ZnSO₄, будут накапливаться катионы Zn^{2+} , а в растворе $CuSO_4$ анионы SO_4^{2-} , что препятствует дальнейшему протеканию процесса (явление концентрационной поляризации). Во избежание этого оба раствора соединяют трубкой, заполненной раствором электролита, либо разделяют пористой перегородкой, способной пропускать ионы.

Электрод, на котором протекает процесс окисления (в данном случае цинк), называют анодом и обозначают буквой А. Он является источником электронов, поступающих во внешнюю цепь (для внешней цепи цинк является катодом).

Электрод, на котором происходит восстановление, называется катодом (К). В рассматриваемом элементе катодом является медный электрод (для внешней цепи медь — анод).

Гальванический элемент изображается схемой, например:

 $A(-) Zn |Zn^{2+}| |Cu| Cu^{2+} (+)K$,

где одна черта обозначает границу раздела между металлом и раствором, две черты — границу между растворами, в скобках — знаки полюсов, причем анод записывается слева, а катод — справа.

7. Какой металл будет отрицательным и какой положительным состоящего гальванического элемента, никелевого И3 серебряного электродов, погруженных в растворы их солей?

Никель — анод, серебро — катод.

Лабораторная работа № 2

Электролиз

Экспериментальная часть

Цель работы: ознакомиться с основными процессами электролиза с нерастворимыми и растворимыми электродами.

Опыт № 1

Электролиз водного раствора NaCl с нерастворимыми электродами

Опыт проводили на установке, схема которой показана на рис.2.

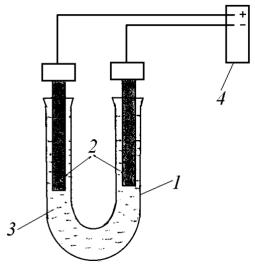


Рис. 2. Схема установки для электролиза. 1 — электролизер (U-образная трубка); 2 — графитовые электроды; 3 — раствор электролита;4 — выпрямитель тока

В электролизер налили до половины 3%-ный раствор NaCl, добавили в анодное и катодное пространства по 5 капель индикатора (фенолфталеина). Вставили в оба колена трубки графитовые электроды и присоединили их к выпрямителю. После этого включили выпрямитель в сеть и пропускали ток в течение 5 минут. При протекании электрического тока в одной части U-образной трубки наблюдали изменение цвета, в частности окрашивание раствора в малиновый цвет.

Уравнения катодного и анодного процессов, протекающих при электролизе водного раствора NaCl:

NaCl
$$\rightarrow$$
 Na⁺ Cl⁻
K: 2H₂O + 2 \bar{e} \rightarrow H₂ \uparrow + 2OH⁻
A: 2Cl⁻ - 2 \bar{e} \rightarrow Cl₂ \uparrow

На аноде происходит выделение хлора, а на катоде – водорода.

При протекании химической реакции в районе катода среда становится кислой, а на кислотные среды фенолфталеин реагирует изменением цвета на малиновый.

Опыт № 2

Электролиз водного раствора соли двухвалентной меди с нерастворимыми электродами

Заполнили электролизер водным раствором CuSO₄. В оба колена электролизера опустили графитовые электроды и пропускали постоянный ток в течение 10 минут. Наблюдали появление на катоде налета меди. На аноде при этом происходило выделение водорода и восстановление воды.

$$CuSO_4 \rightarrow Cu^{2+} SO_4^{2-}$$

 $K: Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu^0$
 $A: 2H_2O - 4\bar{e} \rightarrow O_2 \uparrow + 4H^+$

Опыт № 3

Электролиз раствора сульфата меди с растворимым (медным) анодом

Присоединили графитовый электрод к отрицательному полюсу выпрямителя. Этот электрод является катодом. В качестве анода использовали омедненный угольный электрод предыдущего опыта. Присоединили его к положительному полюсу выпрямителя. Пропустили ток в течение 10 минут.

В данном опыте наблюдали перенос меди с анодного электрода на катод. На катоде происходит нанесение меди на графит.

CuSO₄
$$\rightarrow$$
 Cu²⁺ SO₄²⁻
K: Cu²⁺ + $2\bar{e} \rightarrow$ Cu⁰
A: Cu⁰ - $2\bar{e} \rightarrow$ Cu⁺²

Вывод:

Ознакомились с основными процессами электролиза с нерастворимыми и растворимыми электродами. В зависимости от того, какой электролит используется, а именно соль какого из металлов применялась в качестве электролита, реакции получают различный итог. Если металл соли находится в таблице стандартных электродных потенциалов выше водорода, то он будет растворяться в электролите без восстановления своего агрегатного состояния, а если ниже — он будет восстанавливаться в виде напыления на электроде.

Контрольные вопросы

1. Что называется электролизом?

Окислительно-восстановительные реакции, протекающие на электродах при прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита, называются <u>электролизом</u>.

2. Сформулируйте 3 правила катодного восстановления и 2 правила анодного окисления электролиза с нерастворимыми электродами.

При электролизе водных растворов солей следует руководствоваться следующими правилами для определения протекающего на катоде процесса восстановления:

- 1) если металл, образующий соль, стоит в ряду напряжений до Al включительно, то восстанавливаются молекулы воды и выделяется водород;
- 2) если металл, образующий соль, стоит в ряду напряжений после Al, но до водорода, то восстанавливаются и катионы металла, и молекулы воды;
- 3) если металл, образующий соль, стоят в ряду напряжений после водорода, то восстанавливаются катионы металла.

При электролизе водных растворов солей следует руководствоваться следующими правилами для определения протекающего на аноде процесса окисления:

- 1) если анод нерастворимый, а анион бескислородный (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , кроме F), то окисляется анион до соответствующего простого вещества (Cl_2 , Br_2 , I_2 , S);
- 2) если анод нерастворимый, а анион кислородосодержащий, то окисляются молекулы воды.

3. В чем отличие процессов электролиза с нерастворимыми и растворимыми электродами?

Если анод растворимый, то окисляется металл, из которого состоит анод до катионов металла. Различают электролиз с растворимым и нерастворимым анодом. Нерастворимым называется анод, материал которого не претерпевает окисления в ходе электролиза. Растворимым называется анод, материал которого может окисляться ходе электролиза. В качестве материалов для первого случая чаще всего применяют графит, уголь или платину. На нерастворимом аноде при электролизе водных растворов щелочей фторидов происходит И электрохимическое окисление воды с выделением кислорода. При электролизе водных растворов бескислородных кислот и их солей (кроме (НF и фторидов) у анода разряжаются анионы (отрицательно заряженные ионы). Эта аномалия связана со значительным перенапряжением второго из этих процессов материал анода оказывает тормозящее действие на процесс выделения кислорода. В случае растворимого анода число конкурирующих окислительных процессов возрастает до трех: электрохимическое окисление воды с выделением кислорода, разряд аниона и электрохимическое окисление металла анода. Из этих возможных процессов будет идти тот, который энергетически наиболее выгоден. Если металл анода расположен в РСП раньше обеих других

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

4. Составьте схемы электролиза с нерастворимыми электродами водных растворов следующих солей: NaNO₂, Na₂S, Ni(NO₃)₂, CoCl₂, HgCl₂, AgNO₃.

$$\frac{\text{NaNO}_2 \to \text{Na}^+ + \text{NO}_2^-}{\text{K}: 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{\text{e}} \to \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-} \\ A: 2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{\text{e}} \to \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+ \\ \underline{\text{Na}_2\text{S}} \to 2\text{Na}^+ + \underline{\text{S}}^{2-} \\ K: 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{\text{e}} \to \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^- \\ A: \underline{\text{S}}^{2-} - 2\bar{\text{e}} \to \underline{\text{S}}^0 \\ \underline{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \to \text{Ni}^{2+} + 2\text{NO}_3^-} \\ K: \underline{\text{Ni}^{2+}} + 2\bar{\text{e}} \to \underline{\text{Ni}^0}; 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{\text{e}} \to \underline{\text{H}_2} \uparrow + 2\text{OH}^- \\ A: 2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{\text{e}} \to \underline{\text{O}_2} \uparrow + 4\text{H}^+ \\ \underline{\text{CoCl}_2} \to \underline{\text{Co}^{2+}} + 2\bar{\text{Cl}^-} \\ K: \underline{\text{Co}^{2+}} + 2\bar{\text{e}} \to \underline{\text{Co}^0}; 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{\text{e}} \to \underline{\text{H}_2} \uparrow + 2\text{OH}^- \\ A: 2\text{Cl}^- - 2\bar{\text{e}} \to \underline{\text{Cl}_2^0} \uparrow \\ \underline{\text{HgCl}_2} \to \underline{\text{Hg}^{2+}} + 2\bar{\text{Cl}^-} \\ K: \underline{\text{Hg}^{2+}} + 2\bar{\text{e}} \to \underline{\text{Hg}^0} \\ A: 2\text{Cl}^- - 2\bar{\text{e}} \to \underline{\text{Cl}_2^0} \uparrow \\ \underline{\text{AgNO}_3} \to \underline{\text{Ag}^+} + \underline{\text{NO}_3}^- \\ K: \underline{\text{Ag}^+} 1\bar{\text{e}} \to \underline{\text{Ag}^0} \\ A: 2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{\text{e}} \to \underline{\text{O}_2} \uparrow + 4\text{H}^+ \\ \end{cases}$$

5. В какой последовательности будут выделяться на катоде металлы при электролизе раствора, содержащего ионы Fe^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} ?

Металлы выделяются на катоде в порядке уменьшения алгебраической величины стандартного электродного потенциала. Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} .

6. Сущность и применение электролиза расплавов солей активных металлов.

Электрический ток, как известно, является наиболее мощным окислителем и восстановителем.

Катионы таких активных металлов, как щелочные, щелочно-земельные, алюминий, не способные восстанавливаться из водных растворов их соединений, в основном могут быть восстановлены из расплавов этих соединений (пироэлектрометаллургический способ получения металлов).

Если электролизу подвергается расплав, содержащий катионы различных металлов, последовательность их восстановления определяется величиной электродных потенциалов этих металлов; в первую очередь восстанавливаются катионы металла, обладающего большим значением электродного потенциала.