

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Кузбасский государственный технический университет
имени Т. Ф. Горбачева»

Кафедра энергоресурсосберегающих процессов
в химической и нефтегазовой технологиях

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ МЕТАЛЛОВ

Методические указания к лабораторной работе № 1
по дисциплине «Защита металлов от коррозии»
для обучающихся направления подготовки бакалавров
18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической
технологии, нефтехимии и биотехнологии»
дневной и заочной формы обучения

Рекомендовано учебно-методической комиссией
направления подготовки бакалавров
18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической
технологии, нефтехимии и биотехнологии»
и в качестве электронного издания
для выполнения лабораторной работы

Кемерово 2023

Рецензент:

Михайлов Г. С. – доцент кафедры энергоресурсосберегающих процессов в химической и нефтегазовой технологиях.

Старикова Елена Юрьевна.

Электродные потенциалы металлов : методические указания к лабораторной работе № 1 по дисциплине “Защита металлов от коррозии” для обучающихся направления подготовки бакалавров 18.03.02 “Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии” очной и заочной форм обучения/ Е. Ю. Старикова. – Электрон. дан. – Кемерово : Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева, 2023. – Систем. Требования : Pentium III; ОЗУ 8 Мб; Windows 07; мышь. – Загл. с экрана.

Составлены с целью оказания методической помощи при выполнении лабораторной работы по дисциплине “Защита металлов от коррозии”. Содержат теоретические положения, методику выполнения работы и контрольные вопросы. Приведен список литературы.

© Кузбасский государственный
технический университет
имени Т. Ф. Горбачева, 2023

© Старикова Е. Ю.,
составление, 2023

1. Цель работы

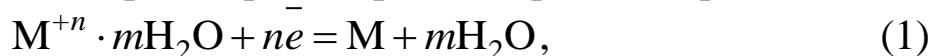
Целью работы является экспериментальное определение значений электродных потенциалов металлов в растворах электролитов.

2. Теоретические положения

При погружении металла в раствор электролита может устанавливаться как равновесный, так и неравновесный потенциалы.

Если металл погружен в раствор электролита, имеющий ионы данного металла, и границу металл – электролит пересекают только ионы данного металла, то установившийся потенциал отвечает **равновесному (обратимому) потенциалу** E_p . Это означает, что скорость перехода ионов данного металла в двух противоположных направлениях – в прямом (восстановление ионов металла) и в обратном (ионизация атомов металла) при достижении равновесия одинакова и равна плотности тока обмена.

На границе металл – раствор электролита протекает реакция



При этом не происходит изменения массы металла и потенциал металла сохраняет постоянное во времени значение – имеет место баланс по веществу и баланс электрических зарядов.

Равновесный потенциал металла E_p рассчитывают по уравнению Нернста

$$E_p = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{+n}}, \quad (2)$$

где E^0 – стандартный потенциал металла: обратимый потенциал металла при активности его ионов в растворе, равной единице; $R = 8,31$ Дж / (моль·К) – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура, К; n – валентность ионов металла, переходящих в раствор; F – число Фарадея, $F = 96500$ Кл/моль; $a_{M^{+n}}$ – активность ионов металла в растворе: $a_{M^{+n}} = m n^+ \gamma$, где m – моляльность раствора, моль/1000 г растворителя; γ – средний коэффициент активности электролита данной моляльности. При переходе от молярных концентраций M к моляльным m следует

пользоваться следующим выражением $m = \frac{M}{\rho - g \cdot 10^{-3}}$, где ρ – плотность раствора электролита, г/см³; g – масса вещества, растворено в 1 л раствора, г. Значения стандартных электродных потенциалов некоторых металлов, плотностей водных растворов электролитов и их средних коэффициентов активностей приведены в табл. 1.

Из уравнения (2) следует, что потенциал металла может изменяться в широких пределах в зависимости от изменения концентрации ионов металла в электролите.

Таблица 1

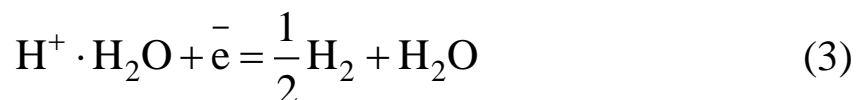
Электрод	E^0 , В	Растворенное вещество	Концентрация раствора, m , моль/л H ₂ O	Средний коэффициент активности, γ
Fe / Fe ⁺²	– 0,44	FeCl ₂	0,01	0,75
			0,1	0,520
			1,0	0,508
Cu / Cu ⁺²	+ 0,337	CuSO ₄	0,01	0,40
			0,1	0,150
			1,0	0,042
Zn / Zn ⁺²	– 0,761	ZnCl ₂	0,01	0,731
			0,1	0,518
			1,0	0,341
Pb / Pb ⁺²	– 0,126	Pb(NO ₃) ₂	0,01	0,69
			0,1	0,405
			1,0	0,145

Потенциалы электродов, у которых в процессе взаимодействия участвуют не только собственные, но и другие ионы (или атомы), являются необратимыми (неравновесными). Они не подчиняются уравнению Нернста (2) и поэтому их можно определить только опытным путем. Устойчивое значение необратимого электродного потенциала металла, устанавливающееся при равенстве скоростей анодного и катодного процессов, называют стационарным необратимым электродным потенциалом. Его величина зависит от

природы и состояния поверхности металла, природы и концентрации электролита, а также от внешних физических условий (температуры, давления и пр.).

Для решения вопроса, является ли электродный потенциал металла в данном растворе обратимым или необратимым, следует сопоставить теоретическое, рассчитанное по уравнению (2), и опытные значения потенциала и сравнить зависимости потенциалов металла от активностей собственных ионов в растворе, полученных теоретическим и опытным путем.

Исследования показали, что ряд металлов (Ag, Cu, Cd и др.) в широком диапазоне концентраций собственных ионов имеет обратимые значения потенциалов, однако при очень низких концентрациях собственных ионов значения потенциалов перестают удовлетворять уравнению (2). Это объясняется участием в катодном процессе водородного иона воды



или растворенного кислорода воздуха



Осуществление анодного процесса ионами металла (1), а катодного – как ионами металла, так и другими ионами (3) или молекулами (4) приводит к нарушению равновесия и растворению металла. Электродные потенциалы некоторых металлов (Fe, Al, Mg и др.) в растворе собственных ионов не подчиняются уравнению Нернста и являются необратимыми.

При измерении потенциалов металлов в различных средах собирают гальванический элемент, в котором одним электродом является металл, потенциал которого необходимо измерить, а другим – электрод сравнения. В данной лабораторной установке в качестве электрода сравнения используется хлоридсеребряный, который характеризуется хорошей воспроизводимостью и устойчивостью значений потенциала. Стандартный потенциал этого электрода в водной среде в интервале температур 0÷100 °С равен

$$E_{\text{ХЛС}} = 0,222 - 6,4 \cdot 10^{-4} (t - 25) - 3,2 \cdot 10^{-6} (t - 25)^2. \quad (5)$$

3. Методика и порядок проведения работы

При проведении лабораторной работы проводится измерение электродных потенциалов металлов (меди, железа, цинка и свинца) в растворах солей собственных ионов трех различных концентраций (1,0; 0,1; 0,01 моль/л (H_2O)).

Для определения электродного потенциала металла в раствор соли данного металла помещают испытуемый электрод и датчик температуры, а вспомогательный хлоридсеребряный электрод (ХСЭ) – в насыщенный раствор KCl . Стаканы с растворами соединяют электролитическим ключом (ЭЛК).

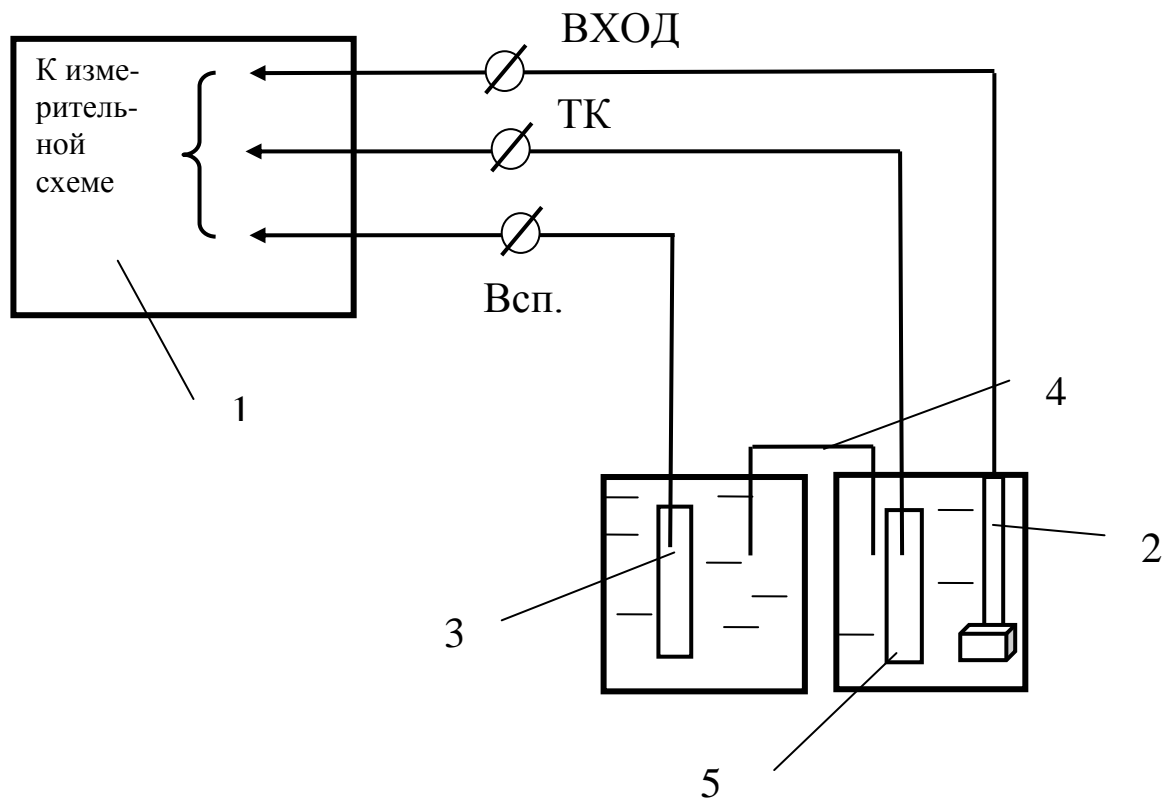


Рис. 1. Схема установки для определения электродных потенциалов металлов: 1 – преобразователь; 2 – металлический электрод; 3 – вспомогательный электрод; 4 – электролитический ключ; 5 – датчик температуры

Электродный потенциал металла (ЭДС собранного гальванического элемента E_X относительно электрода сравнения) измеряют на приборе рН-метре-милливольтметре рН-150МА (далее – прибор) [4], используя его в режиме милливольтметра, который

является портативным микропроцессорным прибором. Схема прибора представлена на рис. 2.

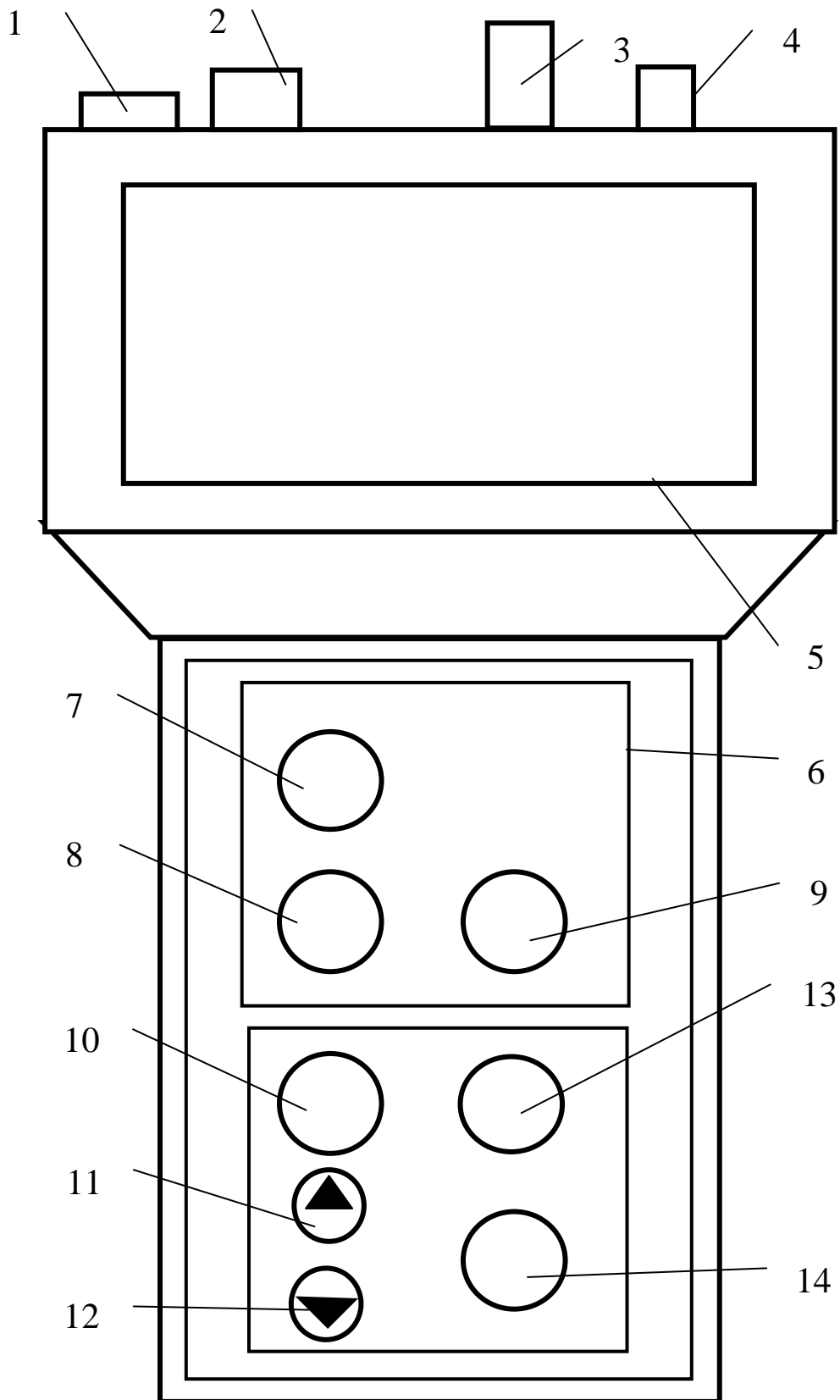


Рис. 2. а)

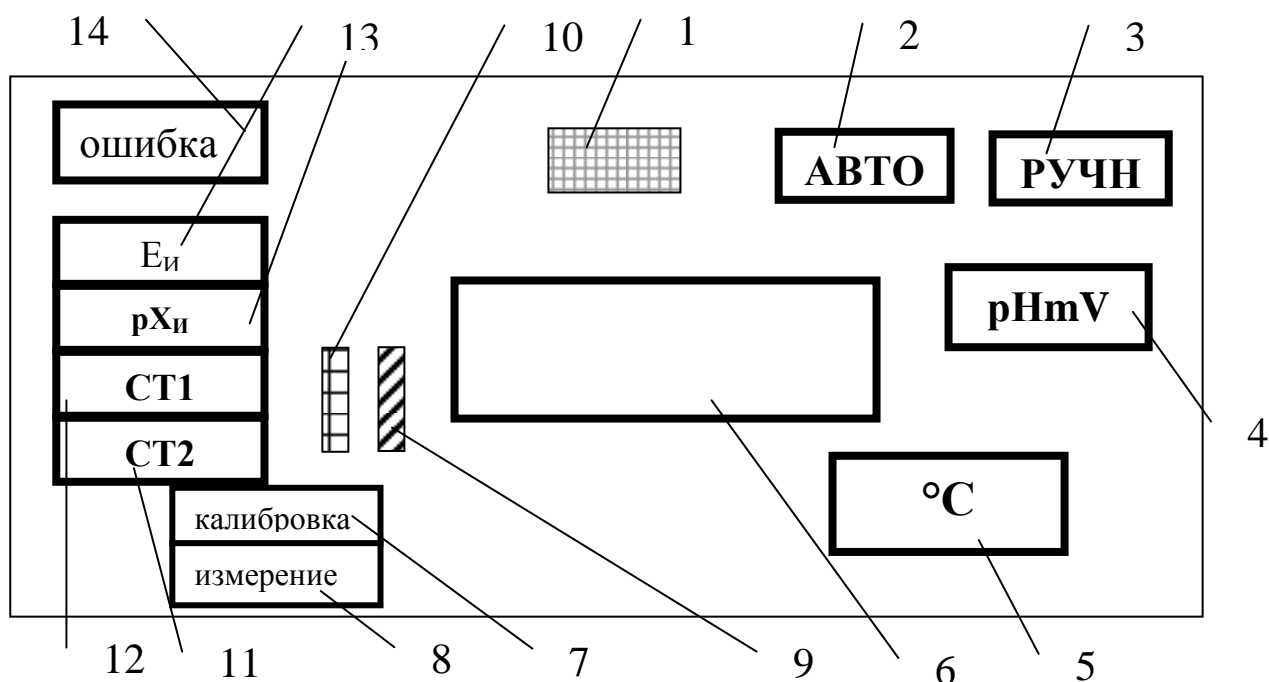


Рис. 2. б)

Рис.2. а) Схема расположения индикаторов на лицевой панели прибора рН-метра-милливольтметра: 1 – гнездо для подключения блока сетевого питания; 2 – разъем “ВСП” для подключения вспомогательного электрода; 3 – разъем “ВХОД” для подключения комбинированного или измерительного электрода; 4 – разъем “ТК” для подключения датчика температуры ТК; 5 – жидкокристаллический дисплей; 6 – панель управления; 7 – кнопка включения/выключения прибора; 8 – кнопка перевода прибора в режим “НАСТРОЙКА”; 9 – кнопка перевода прибора в режим “ИЗМЕРЕНИЕ”; 10 – кнопка входа в контроль значений координат изопотенциальной точки; 11 – кнопка увеличения числовых значений при настройке и установке значения температуры при ручной установке; 12 – кнопка уменьшения числовых значений при настройке и установке значения температуры при ручной установке; 13 – кнопка выбора единиц измерения в режиме измерения; выбор разряда изменяемого числа или знака при ручной установке температуры или при настройке; 14 – кнопка подтверждения ввода данных, выбранного режима, символа или числового значения;

б) Расположение индикаторов и цифровых табло на жидкокристаллическом дисплее: 1 – индикатор разряда батареи питания; 2 – индикатор автоматической термокомпенсации; 3 – индикатор ручной термокомпенсации; 4 – индикатор единиц измерения; 5 – цифровое табло текущей температуры раствора; 6 – цифровое табло измеряемых величин; 7 – индикатор режима настройки прибора; 8 – индикатор режима измерения; 9 – индикатор режима настройки прибора с нагреванием (охлаждением) контрольного прибора; 10 – индикатор настройки электродов в контрольных растворах; 11 – индикатор настройки по второму раствору; 12 – индикатор настройки по первому раствору; 13 – индикатор координат изопотенциальной точки; 14 – индикатор номера ошибки.

Перед началом измерений электроды тщательно зачищают наждачной бумагой № 0-1, промывают водой и сушат фильтровальной бумагой.

Прибор выполнен в пластмассовом корпусе, на лицевой панели расположены жидкокристаллический дисплей 5 и панель управления 6. Разъемы для подключения внешних электрических соединений расположены с торца преобразователя в верхней его части.

Металлический электрод присоединяется к гнезду 3 “ВХОД”, а вспомогательный электрод – к гнезду 2 “ВСП”. Блок сетевого питания подключают к разъему 1 (рис. 2), датчик температуры ТК присоединяют к разъему 4 “ТК” (рис. 2).

Для подготовки прибора к работе нажать кнопку 7 ВКЛ/ВЫКЛ. Кнопкой 13 установить выбор единицы измерения mV . После установления стабильных показаний ($3 \div 10$ мин) можно считать результат измерения с дисплея. Измеренные значения ЭДС E_X занести в табл. 2.

По окончании измерений растворы электролитов слить в соответствующие емкости. ХСЭ и ЭЛК опустить в насыщенный раствор хлористого калия.

4. Обработка результатов эксперимента

1. По формуле (2) рассчитывают теоретические значения потенциалов металлов E_P при разных концентрациях электролитов.

2. Определяют стандартный потенциал хлоридсеребряного электрода сравнения $E_{ХЛС}$ по формуле (5) при рабочей температуре.

3. При вычислении экспериментальных значений потенциалов металлов E_{Θ} необходимо учесть, что для “положительных” металлов

$$E_{\Theta} = E_X + E_{ХЛС}, \quad (8)$$

для “отрицательных”

$$E_{\Theta} = E_{ХЛС} - [E_X].$$

(9)

4. Процент расхождения теоретического и экспериментального значений электродных потенциалов определяют по следующей формуле

$$\Delta = \frac{E_P - E_{\Theta}}{E_P} \cdot 100\%. \quad (10)$$

5. По результатам измерений и расчетов электродных потенциалов металла в растворе собственных ионов строят график зависимости $E = f(\lg a_{M^{+n}})$ для рассчитанных и измеренных стационарных значений потенциалов. Сопоставляя измеренную и рассчитанную зависимости потенциала металла от активности собственных ионов, определяют природу измеренных потенциалов (равновесные, неравновесные).

Результаты расчетов заносят в табл. 2.

Таблица 2

Металл	Растворенное вещество	Концентрация раствора, m , моль/л	Температура раствора, t , °C	Измеренное значение электродного потенциала металла, E_X , В	Значение потенциала электрода сравнения, $E_{ХЛС}$, В	Экспериментальное значение электродного потенциала металла, $E_{Э}$, В	Расчетное значение электродного потенциала металла, E_P , В	Отклонение, Δ , %

5. Техника безопасности

1. Выполнять данную лабораторную работу необходимо в халате.

2. Нельзя класть личные вещи, методическую литературу на лабораторный стол.

3. При переливании растворов солей из сосуда в сосуд необходимо пользоваться воронками. Воронки, мерные цилиндры, химические стаканы по окончании работы ополаскивать водой из-под крана.

4. Растворы солей по окончании измерения сливать в склянки с соответствующими этикетками.

5. Вспомогательный электрод по окончании работы погрузить в насыщенный раствор хлористого калия.

6. Жидкость, пролитую на стол или на пол, немедленно удалить сухой тряпкой, а затем тряпкой, смоченной в воде.

Контрольные вопросы

1. Что называется электродным потенциалом металла?
2. Назовите условия образования равновесного и неравновесного потенциала металла.
3. Закон Нернста. Объясните влияние концентрации собственных ионов на потенциалы металлов.
4. Поясните порядок работы при проведении измерений на рН-метре-милливольтметре.
5. Приведите примеры катодных и анодных реакций.
6. Правила безопасности при выполнении лабораторной работы.
7. Хлоридсеребряный электрод сравнения.
8. Стандартный водородный электрод.

Список рекомендуемой литературы

1. Антропов, Л. И. Теоретическая электрохимия. – 4-е изд. – М. : Высш. шк., 1984. – 519 с.
2. Дамаскин, Б. Б. Практикум по электрохимии. – М. : Высш. школа, 1991. – 288 с.
3. Левин, А. И. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии: 2-е изд. – М. : Металлургия, 1979. – 280 с.
4. рН-метр-милливольтметр рН-150МА. Руководство по эксплуатации МТИС 2.858 РЭ.