

**КАЛИНА КАМАРСКА**

**РЪКОВОДСТВО**  
**ЗА ЛАБОРАТОРНИ УПРАЖНЕНИЯ**  
**ПО ХИМИЯ**

2023

**УНИВЕРСИТЕТСКО ИЗДАТЕЛСТВО**  
**„ПАИСИЙ ХИЛЕНДАРСКИ“**

Учебното пособие по химия е разработено в съответствие с новите учебни програма по дисциплината и е предназначено за провеждане на лабораторни упражнения за студенти в задочна форма на обучение в Технически университет – София, Филиал Пловдив. Основните теми, които са разгледани са свързани с усвояване на знания и умения за разтвори на електролити, електропроводимост на разтвори, електрод и определяне на електродните потенциали на металите, електрохимични системи – галванична и електролизна клетка, корозия на металите и сплавите, основни методи за защита на металите от корозия като електрохимична защита и метални защитни покрития.

Рецензент:

доц. д-р Ивалина Жорова Петрова

© Гл. ас. д-р Калина Василева Камарска – автор, 2023

© Университетско издателство „Паисий Хилендарски“, 2023

ISBN 978-619-202-886-2

## СЪДЪРЖАНИЕ

Правила за вътрешен ред и техника на безопасност при работа в химична лаборатория .....	5
--	---

### ТЕМА 1.

Разтвори на електролити. Електропроводимост на разтворите .....	7
--	---

### ТЕМА 2.

Електрод. Определяне на електродните потенциали на металите.....	13
---	----

### ТЕМА 3.

Електрохимични системи. Електролизна клетка. Галваничен елемент. Електролиза на водни разтвори на соли .....	21
--	----

### ТЕМА 4.

Корозия на металите и сплавите. Химична и електрохимична корозия.....	31
--	----

### ТЕМА 5.

Защита на металите от корозия. Електрохимична защита.....	39
--	----

### ТЕМА 6.

Метални защитни покрития. Анодни и катодни защитни слоеве .....	48
--	----

Литература.....	53
-----------------	----



## **ПРАВИЛА ЗА ВЪТРЕШЕН РЕД И ТЕХНИКА НА БЕЗОПАСНОСТ ПРИ РАБОТА В ХИМИЧНА ЛАБОРАТОРИЯ**

В лабораторията се работи с химични реактиви, една част от които са лесно запалими, токсични, лесно летливи и представляват опасност при неправилна работа с тях.

1. Студентите влизат в лабораторията заедно с преподавателя и я напускат след като той ги освободи.
2. Забранява се внасянето на храна и напитки в учебните лаборатории.
3. Всяко упражнение се изпълнява само на точно определено място, като се използва поставената там необходима литература и допълнителни материали. Не се разрешава на студентите да преместват апаратура от едно място на друго.
4. Прекъсвача на електрическото табло се включва само от преподавателя.
5. Преди започване на работа се преглеждат лабораторните маси, прибори и реактиви, като не се допуска нарушаването на реда им. На работните места не се оставят чанти, пакети и др.
6. Използването на химикали да става внимателно и пестеливо. Реактивното стъкло се хваща с етикета към дланта на ръката. Химикалите да се пазят от замърсяване, да не се разменят запушалките на реактивните стъкла. Излишъкът от реактиви не се връща обратно в съда, от който са взети.
7. Хартии, утайки, стъклени парчета и др. се хвърлят в кошчета, а отработени киселини и основи – в специално поставени съдове. Абсолютно се забранява това да става в мивките.
8. При нагряване на течност в епруветка, отворът да е обърнат по посока, в която няма хора. Преди нагряване, съдовете се изтриват добре отвън до сухо.
9. Забранява се навеждането над съд, в който се нагрява течност. Ако трябва да се усети миризмата, то въздушната струя се насочва леко с ръка към носа.
10. С лесно запалими вещества (бензол, спирт, етер и др.) се работи далеч от нагревателни уреди.

11. При счупване на термометър, студентът веднага съобщава на асистента, който трябва да събере разпръснатия живак. Дребните капки се неутрализират със сяра на прах.
12. При разреждане на концентрирани киселини се налива киселина (напр. сярна киселина) във вода (а не обратното), при непрекъснато разбъркване със стъклена пръчка.
13. Опитите със лесно запалими и агресивни вещества се извършват с изправни апаратури.
14. Опитите със силно отровни и задушливи вещества, а също и изпаряването на киселини да става в камина с обратна тяга.
15. При работа с твърди алкални основи да се поставят защитни очила. Основата да не се докосва с ръка.
16. Да се работи само с изправни нагревателни уреди (спиртни лампи, котлони, горелки и др.).
17. При опита „Електролиза“ електродите се изваждат от електролита, след като е изключен електричният ток.
18. Студентите са длъжни да спазват ред и чистота в лабораторията. След завършване на лабораторните упражнения, студентите трябва да подредят работното си място и да го предадат в ред подходящ за работа.
19. След завършване на лабораторните упражнения студентите трябва да измият добре ръцете си.
20. Във всяка лаборатория се осигуряват подръчни средства в случай на пожар – пожарогасител, вода, пясък, азбестово одеяло и др.
21. При необходимост пожарогасителите се пускат в действие само от асистента.

## ТЕМА 1.

### РАЗТВОРИ НА ЕЛЕКТРОЛИТИ.

### ЕЛЕКТРОПРОВОДИМОСТ НА РАЗТВОРИТЕ

#### 1. Теоретична част

Електрохимията изучава системи, състоящи се от проводници на електричния ток. В зависимост от степента и характера на своята електрична проводимост те се разделят на проводници от първи род, проводници от втори род, смесени проводници и полупроводници.

#### Проводници от първи род

Металите, метални сплави, въгленът и някои соли и оксиди в твърдо състояние са проводници от първи род. Електричеството в тях се пренася от електрони, отнасянията на които се описват от зонната теория на твърдите тела. Според тази теория електропроводимостта се дължи на свободно движещи се електрони, чиито нива се намират в най-високата, частично запълнена зона на проводимостта. При създаване на електрично поле в проводника възниква насочено движение на електроните, протича електричен ток. Провеждането на електричество в проводниците от първи род е съпътствано с различни физични промени (нагряване, намагнитване), но не и с химично превръщане или с пренасяне на вещество. С повишаване на температурата и на количеството на примесите, проводимостта на проводниците от първи род намалява. Поради това сплавите на металите имат по-ниска електропроводимост от чистите метали.

#### Проводници от втори род

Проводници от втори род са киселини, основи и соли в стопено или разтворено състояние. Тяхната електрична проводимост е значително по-малка от тази на проводниците от първи род. Електропроводимостта на стопен натриев хлорид например е около 105 пъти по-малка от тази на среброто.

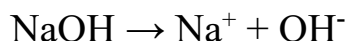
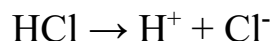
При проводниците от втори род електричеството се пренася от йони – атоми или атомни групи, носещи един или повече елементарни електрични заряди. Протичането на електричен ток през този вид

проводници е съпроводено с пренасяне на определено количество вещество.

Свойството на даден разтвор или твърдо тяло да провежда електричен ток се нарича електропроводимост ( $G$ ,  $S$ ). Електропроводимостта на електролитните разтвори се определя от различни физични и химични фактори като концентрация, температура, природата на електролита и разтворителя. С повишаване на температурата електричната проводимост на йонните проводници нараства.

При водните разтвори на електролити се наблюдава различие в свойствата в сравнение с разтворите на неелектролити. Те се проявяват в по-висока температура на кипене и по-ниска температура на замръзване, в повишение на осмотичното налягане от изчислените по законите на Раул и Вант Хоф. Това явление и поведението на електролитите в разтвори намира обяснение в теорията на Арениус за електролитната дисоциация.

Електролитната дисоциация (ЕД) е процесът на разпадане на веществата на йони във водни разтвори или стопилка. Например



За количествена оценка на склонността на електролитите към дисоциация Арениус въвежда величината степен на електролитна дисоциация ( $\alpha$ )

$$\alpha = \frac{n}{N},$$

където  $n$  е броя на дисоциираните молекули, а  $N$  е общия брой молекули.

Според теорията на Арениус, спрямо степента на електролитната дисоциация, електролитите може да бъдат разделени на силни и слаби.

Силните електролити са вещества, които в разтвор напълно се разпадат на йони и са добри проводници на електричен ток (водни разтвори на  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaCl}$ ). Слабите електролити са вещества, които в разтвор частично се разпадат на йони и слабо провеждат електричен ток (водни разтвори на  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ).



## **Смесени проводници**

Към смесените проводници се отнасят малка група вещества, които притежават едновременно електронна и йонна проводимост. Такива са например концентрираните разтвори на алкалните и алкалоземните метали в течен амоняк и някои метални съединения –  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnO}$ . Тяхната проводимост се изменя от стойности, които са присъщи на металите, до стойности, които са характерни за йонните проводници.

## **Полупроводници**

Към полупроводниците принадлежат голям брой неорганични вещества като карбиди, полуметали, интерметални съединения и други.

## **2. Цел на упражнението**

- Да се изследва влиянието на природата на разтвореното вещество върху електропроводимостта на разтвора и да се определи електропроводимостта на различни водни разтвори на вещества като се измери силата на тока ( $I$ , mA) и електропроводимостта ( $G$ , S).
- Въз основа на получените резултати, изследваните водни разтвори да се групират на електролити (силни, средни и слаби) и неелектролити.

## **3. Експериментална част**

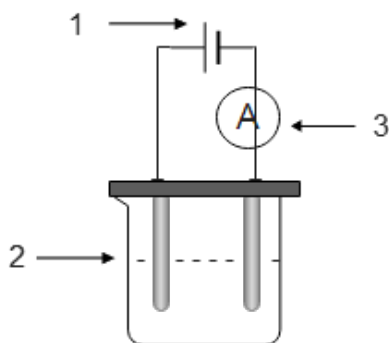
### **Опит 1. Влияние на природата на разтвореното вещество върху електропроводимостта на разтвора.**

Електропроводимостта на водни разтвори на електролити силно зависи от природата на разтвореното вещество и за да се определи нейното влияние трябва температурата, концентрацията и електричните параметри на измервателната верига да са постоянни величини. Тъй като силата на протичащия електричен ток е право пропорционална на електропроводимостта на разтвора, то по нея може да се определи степента на електролитна дисоциация ( $\alpha$ ) на електролита. Стойността ѝ се изразява в проценти като се умножи по 100. Когато  $\alpha < 3\%$  разтворите са слаби електролити, ако  $\alpha > 30\%$  са силен и когато  $\alpha$  е от 3 до 30% са средни електролити.

### **Апаратура и материали**

- дестилирана вода и водни разтвори на 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH, NaCl, CH<sub>3</sub>COOH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(OH)<sub>3</sub>;
- двуелектродна клетка с електроди от графит и обем 100 ml;
- мерителен цилиндър.

### **Схема на опитната постановка**



1 – източник на постоянен ток, 2 – двуелектродна клетка,  
3 – измервателен уред

### **Начин на работа**

В двуелектродна клетка с помощта на мерителен цилиндър се наливат 50 ml от съответния изследван разтвор. Електродите от графит се промиват с дестилирана вода и се потапят в клетката. Измервателният уред се подготвя за работа и измервателната верига се затваря. След това се подава указаното напрежение. В таблица 1 да се запишат стойностите на отчетената сила на тока. Захранването се изключва и разтворът се връща в реактивното шише. След всяко измерване електродите се измиват с дестилирана вода.

### **Опитни резултати**

Таблица 1

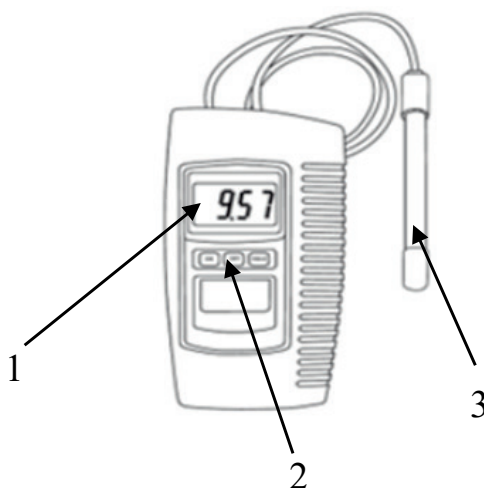
Разтвор на електролит	Уравнение на дисоциация	Сила на тока, mA	Вид електролит
H <sub>2</sub> O			
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
NaOH			
NaCl			
CH <sub>3</sub> COOH			
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH			
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub>			

## Опит 2. Електропроводимостта на разтвори на електролити

### Апаратура и материали

- дестилирана вода и водни разтвори на  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ ;
- кондуктометър.

### Схема на опитната постановка



1 – дисплей, 2 – бутони за включване и изключване, 3 – сонда

### Начин на работа

В стъклена чаша се наливат 100 ml от изследвания разтвор и в нея се потапя сондата на кондуктометъра. Измерените стойности на електропроводимостта ( $G$ ,  $S$ ) да се запишат в таблица 2. След всяко измерване сондата на кондуктометъра се промива с дестилирана вода.

### Опитни резултати

Таблица 2

Електролит (1M)	$G$ , $S$
$\text{H}_2\text{O}$	
$\text{H}_2\text{SO}_4$	
$\text{NaOH}$	
$\text{NaCl}$	
$\text{CH}_3\text{COOH}$	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	
$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	

### *Задачи за самоподготовка*

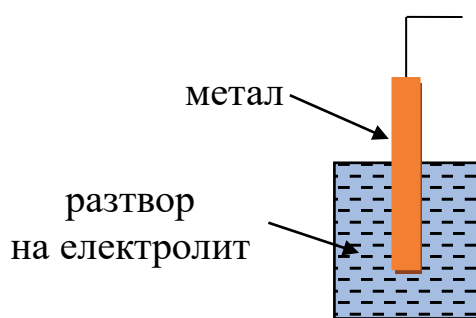
1. Групирайте веществата на проводници от първи и втори род:  
NaCl (тв), HNO<sub>3</sub> (р-р), Al (тв), S (тв), Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (р-р), Ca(OH)<sub>2</sub> (р-р),  
Cu (тв), CuSO<sub>4</sub> (р-р), Au (тв), KOH (р-р), Pb (тв), Cl<sub>2</sub> (г), Fe (тв), NaOH  
(тв).
2. Кои от посочените вещества са електролити:  
ZnSO<sub>4</sub> (р-р), Mg(OH)<sub>2</sub> (р-р), NaOH (р-р), C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> (р-р), C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>  
(р-р), CH<sub>3</sub>OH (р-р), HCl (р-р), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (р-р)?

## ТЕМА 2.

### ЕЛЕКТРОД. ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ЕЛЕКТРОДНИТЕ ПОТЕНЦИАЛИ НА МЕТАЛИТЕ

#### 1. Теоретична част

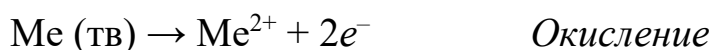
Електрохимична система, която се състои от един единствен електронен проводник (метал) в контакт с йонен проводник (електролит) се нарича електрод или полуелемент.



Фигура 1. Електрод

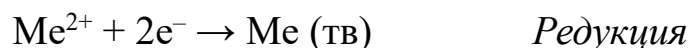
При контакт на две електропроводими фази метал и електролит, съдържащ негови йони (фиг. 1), са възможни три случая на взаимодействие:

- 1) Металните атоми (Me) преминават в разтвора като метални йони ( $\text{Me}^{2+}$ ), отдавайки електроните си:



Металните атоми взаимодействат с молекулите на водата и образуват хидратирани метални йони (хидратна обвивка).

- 2) Йоните от разтвора стигат до повърхността на метала, губят хидратната си обвивка и се включват в структурата на метала:



- 3) двете фази не обменят частици.

Преминаването дори на един йон от едната към другата фаза води до нарушаване на електронеутралността и на двете фази.

При преминаването на метални йони към разтвора, металната повърхност ще придобие отрицателен заряд, а електролита ще се зареди положително  $\rightarrow$ .

В резултат от тези преходи между двете фази възниква потенциална разлика.

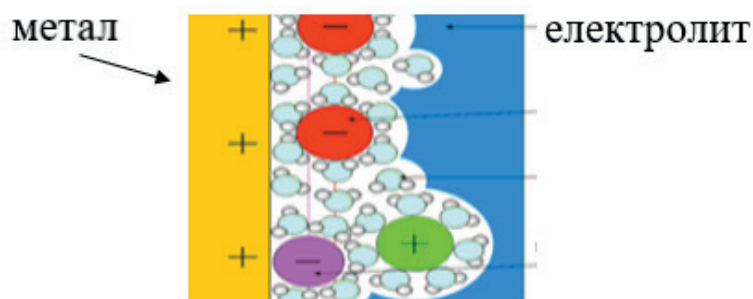
Отрицателното поле на метала ще привлича положителните метални йони на електролита и така става възможен прехода на метални йони към метала  $\leftarrow$ .

Всеки от тези преходи е свързан с протичането на електричен ток, наречен *ток на зареждане*  $I_z$ , А.

Когато системата достигне до равновесно състояние силата на тока на зареждане в едната посока ще се изравни с тази на протичащият в обратната посока ток на зареждане  $\rightarrow = \leftarrow$ . След достигане на равновесие в системата на граничната повърхност метал – електролит се установява постоянна потенциална разлика.

Равновесната фазова потенциална разлика, възникваща на граничната повърхност метал-електролит при потапяне на метала в разтвор, съдържащ неговите йони, се нарича електроден потенциал,  $E$ , измерва се във волт (V).

Съществуват редица модели, обясняващи възникването на фазова потенциална разлика между метал и електролит. Първият от тях е създаден от Хелмхолц и се нар. двоен електричен слой (фиг. 2). Според този модел двойния електричен слой има изцяло капацитивен характер и обхваща електрично заредената метална повърхност и контактния слой електролит.



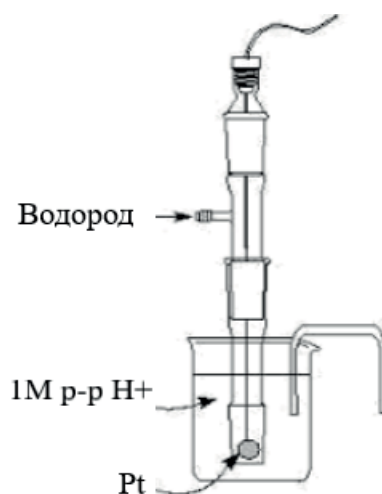
Фигура 2. Двоен електричен слой

По-късно Гюи и Чекман доразвиват теорията на електродния потенциал като въвеждат и дифузионния характер на слоя, дължащ се на

топлинното движение на йоните. Впоследствие двата модела са обобщени от Щерн, който създава модел с капацитивна и дифузионна част.

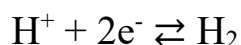
Тези модели показват, че не е възможно директното измерване на електродния потенциал на метала. Поради това в електрохимията е въведен еталон и като такъв се използва стандартния водороден електрод (SHE) (фиг. 3). Неговия потенциал при стандартни условия е нула волта.

Стандартният водороден електрод се състои от платинова пластина потопена в разтвор на  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , с активност на водородните йони  $1\text{ mol/l}$  и е в контакт с газообразен водород под налягане ( $1\text{ atm}$ ).



Фигура 3. Стандартен водороден електрод

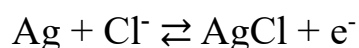
На граничната повърхност платина-разтвор се установява равновесие



С въвеждането на еталона измерването на електродния потенциал на металите ( $E$ ) се свежда до измерване на електродвижещото напрежение ( $E_{ДН}$ ) на галваничен елемент, състоящ се от два електрода – стандартният водороден електрод и електродът, на който трябва да се определи потенциала.

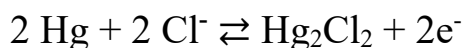
Като стандартни електроди в електрохимията се използват също сребърнохлоридния и каломеловия електрод (SCE).

Сребърнохлоридният електрод е съставен от сребро ( $\text{Ag}$ ) и сребърен хлорид ( $\text{AgCl}$ ) като протича следната реакция

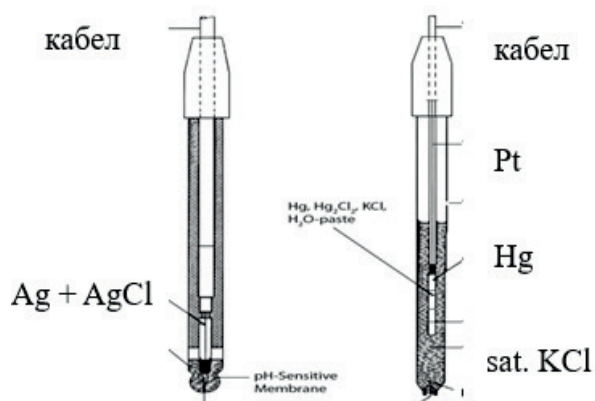


Стойността на стандартния електроден потенциал на сребърнохлоридният електрод е  $E_{\text{AgCl/Ag}} = + 0.220 \text{ V/SHE}$

Каломеловият електрод е изграден от живак (Hg) и каломел ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) потопен в разтвор на калиев хлорид, при което се осъществява реакцията



Стойността на стандартния електроден потенциал на каломеловия електрод е  $E_{\text{SCE}} = + 0.242 \text{ V/SHE}$



Фигура 4. Сребърнохлориден и каломелов електрод

Таблица 1. Ред на стандартните електродни потенциали

Катодна (Редукция) полуреакция	Стандартен потенциал, $E^\circ$ (V)
$\text{Li}^+ (\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}(\text{s})$	-3.04
$\text{K}^+ (\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}(\text{s})$	-2.92
$\text{Na}^+ (\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}(\text{s})$	-2.71
$\text{Al}^{3+} (\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{s})$	-1.66
$\text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{s})$	-0.76
$\text{Cr}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{s})$	-0.74
$\text{Fe}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s})$	-0.44
$\text{Cd}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{s})$	-0.40
$\text{Pb}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{s})$	-0.13
<b><math>2\text{H}^+ (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 (\text{g})</math></b>	<b>0.00</b>
$\text{Sn}^{4+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	0,15
$\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu} (\text{aq})$	0.34



$2\text{H}_2\text{O}(l) + \text{O}_2(g) + 4e^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-(aq)$	0.40
$\text{Ag}^+(aq) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s)$	0.80
$\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(l)$	1.23

*aq* – воден разтвор, *s* – твърдо вещество, *l* – течност, *g* – газ

Когато металите бъдат подредени по нарастване на тяхната електроположителност те образуват ред на стандартните електродни потенциали (ред на напрежения на металите) (таблица 1). Мястото на метала е този ред дава информация за химичното и електрохимичното му поведение. Например най-силно електроотрицателните метали са най-активни в химично отношение, а електроположителните са пасивни.

Ако електродът бъде изведен извън стандартните условия това нарушава динамичното равновесие в системата. След определено време се достига до ново равновесно състояние, при което стойността на електродния потенциал остава постоянна във времето, но тя е различна от стандартната.

Електродният потенциал, определен при динамичното равновесие в системата и условия различни от стандартните, се нарича равновесен електроден потенциал,  $E^p$ , V.

Стойността на електроден потенциал характеризира количествено способността на един метал да отдава валентните си електрони т.е. характеризира редуционите свойства на метала.

Равновесния електроден потенциал на металите може да бъде теоретично изчислен като се използва уравнението на Нернст, което има следния вид:

$$E^p = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln C_{M^{n+}}$$

където:

$E^p$  – електроден потенциал;

$E^0$  – стандартен електроден потенциал;

$n$  – брой обменени електрони;

$R$  – универсална газова константа;

$F$  – константа на Фарадей;

$T$  – температура по Келвин (K);

$C_{M^{n+}}$  – концентрация на металните йони

При 298.15 K (25°C), при приравняване на числените стойности на константите и превръщането на натуралния логаритъм (ln) в десетичен (lg) уравнението на Нернст може да се запише в опростена форма:

$$E^p = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg C_{M^{n+}}$$

Факторите, от които зависи стойността на равновесния електроден потенциал са природата на електрода, протичащата електродна реакция, концентрацията на металните йони в разтвора и температурата.

## 2. Цел на упражнението

- Да се измерят стойностите на равновесните електродни потенциали  $E^p$ , V, на металите цинк Zn, кадмий Cd и мед Cu в разтвори, съдържащи техните собствени метални йони с различни концентрации.
- Да се сравни изменението на електродния потенциал спрямо концентрацията на разтворите.
- Измерените величини да се приведат към стандартен водороден електрод и да се изчислят техните теоретични стойности като се използва уравнението на Нернст.
- Да се сравнят редукионната активност на металите желязо, цинк и мед.

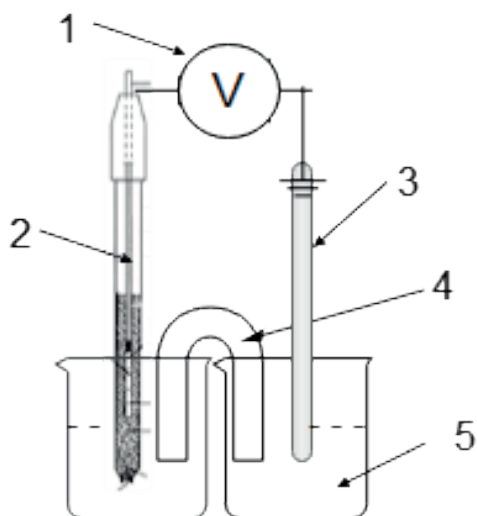
## 3. Експериментална част

**Опит 1. Определяне на електродните потенциали на металите Zn, Cd и Cu в разтвори, съдържащи собствените им метални йони.**

### *Апаратура и материали*

- дестилирана вода и водни разтвори с концентрация 1M и 0.1M на  $ZnSO_4$ , 1M и 0.001M на  $CdSO_4$ , 1M и 0.01M на  $CuSO_4$ , 1M KCl;
- метали Zn, Cd и Cu;
- каломелов електрод;
- солеви мост;
- измервателен уред;
- бехерови чаши с обем 100 ml.

### Схема на опитната постановка



1 – измервателен уред, 2 – каломелов електрод, 3 – метален електрод, 4 – солеви мост, 5 – воден разтвор, съдържащ йоните на съответния метал

### Начин на работа

За установяване на електродните потенциали на металите се използва високоомен волметър. Предварително металните електроди се почистват механично и се измиват с вода. Измерването се свежда до определяне на ЕДН на галваничен елемент, който се състои от два полуелемента – каломелов електрод и изследвания метален електрод. Потенциалът на каломеловия електрод е постоянна стойност  $+0.242\text{ V}$ . ЕДН на галваничния елемент винаги има положителна стойност и е равно на разликата на електродните потенциали на двата полуелемента.

Получените данни от измерванията да се нанесат в таблица 1.

### Опитни резултати

Таблица 1

Метал	Електродвижещо напрежение, V			Абсолютна разлика
	измерено	приведено	теоретично	

## Опит 2. Сравняване на редукционната активност на металите желязо, цинк и мед.

### Апаратура и материали

- дестилирана вода и водни разтвори с концентрация 1М на  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$  и  $\text{CuSO}_4$ ;
- метали Fe, Zn и Cu;
- бехерови чаши с обем 100 ml.

### Начин на работа

Потопете цинкова и желязна пластина в разтвор на меден сулфат, медна и желязна пластина в разтвор на цинков сулфат и медна и цинкова пластина в разтвор на железен сулфат.

В таблица 2 да се опишат наблюдаваните промени и да се изразят с уравнения възможните химични реакции.

### Опитни резултати

Таблица 2

Разтвор	Метал	Наблюдения	Реакция
$\text{CuSO}_4$	Zn		
$\text{CuSO}_4$	Fe		
$\text{ZnSO}_4$	Cu		
$\text{ZnSO}_4$	Fe		
$\text{FeSO}_4$	Cu		
$\text{FeSO}_4$	Zn		

### Задачи за самоподготовка

1. Изчислете потенциала на двойката  $\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$  при концентрация на оловните йони 0.1 М. Стандартният електроден потенциал ( $E^\circ$ , V) на оловото Pb е (-0.126 V).
2. Изчислете стойността на електродвижещо напрежение за следните електрохимични реакции:  
А)  $\text{Ag}^+(\text{p-p}) + \text{Cu}(\text{тв}) \rightarrow \text{Ag}(\text{тв}) + \text{Cu}^{2+}(\text{p-p})$ ;  
Б)  $\text{Ag}(\text{тв}) + \text{Cu}^{2+}(\text{p-p}) \rightarrow \text{Ag}^+(\text{p-p}) + \text{Cu}(\text{тв})$

Стандартният потенциал за  $\text{Cu}^{2+}(\text{p-p}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{тв})$  е  $E^\circ = 0.340 \text{ V}$ , а за  $\text{Ag}^+(\text{p-p}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{тв})$  е  $E^\circ = 0.800 \text{ V}$

## ТЕМА 3.

### ЕЛЕКТРОХИМИЧНИ СИСТЕМИ. ЕЛЕКТРОЛИЗНА КЛЕТКА. ГАЛВАНИЧЕН ЕЛЕМЕНТ. ЕЛЕКТРОЛИЗА НА ВОДНИ РАЗТВОРИ НА СОЛИ

#### 1. Теоретична част

Електрохимията е в основата на редица процеси и намира широко приложение в практиката при производството на неорганични (натриева основа, хлор алуминий и др.) и органични вещества, а също така и при създаването на нови електрохимични източници на електрична енергия и нови методи за защитата на металите от корозия, при разработването на електрохимични биосензори и електрохимични преобразователи на информация.

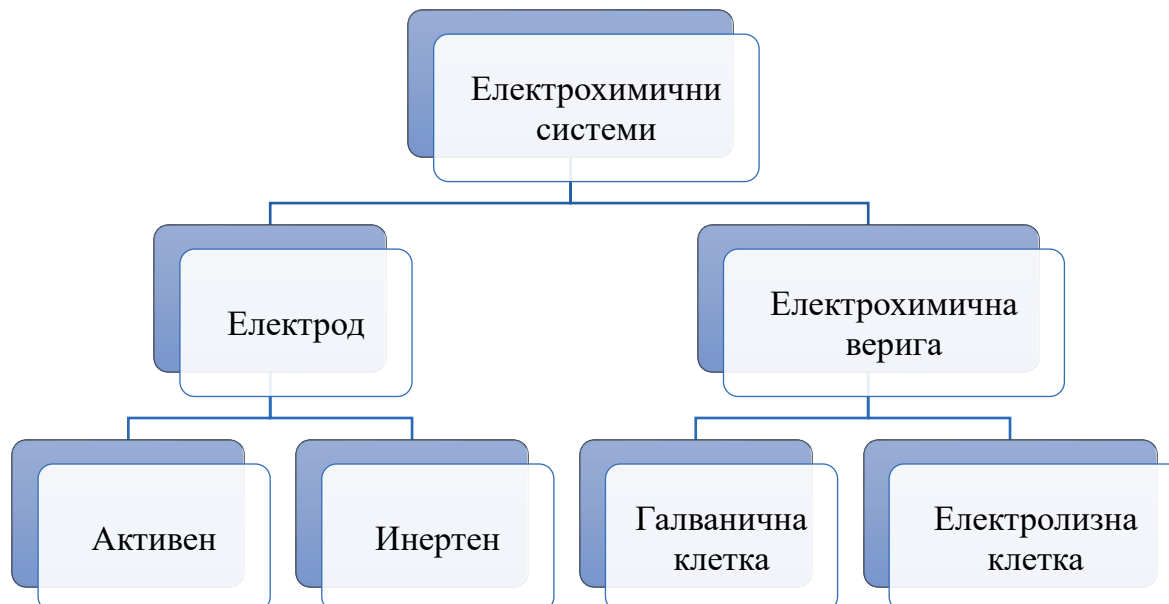
Наименованието „електрохимия“ показва, че тя е междинна наука, която обхваща химични и електрични явления. Електрохимията е наука, изучаваща процесите и свързаните с тях закономерности, наблюдавани при взаимното превръщане на химичната и електричната форма на енергия. Тези превръщания са в следствие на извършване на електрохимични реакции, които по своята същност са окислително-редукционните процеси протичащи на граничната повърхност между две електропроводими фази.

Характерна особеност на електрохимичните реакции е, че те се извършват на границата между две фази с участието на електрически заредени частици – електрони и йони. Но не на всяка фазова граница се създават условия за химично превръщане, а само на границата проводник от първи род (метал) и проводник от втори род (електролит). Поради това електрохимията изучава явленията, извършващи се на границата между проводник от първи род и проводник от втори род, с участието на електрически заредени частици.

Всяка окислително-редукционна реакция, която се извършва с обмен на електрони между реагиращите вещества, може да протече по два принципно различни механизма – химичен и електрохимичен.

Електрохимичният механизъм се осъществява само в електрохимични системи.

Електрохимична система е всяка система от поставени в контакт проводници от първи (метал или графит) и втори род (разтвор или стопилка на електролит). Те се разделят на две основни групи – електрод и електрохимична верига.



Електрод или полueleмент е електрохимична система, която се състои от един единствен електронен проводник (метал) в контакт с йонен проводник (електролит).

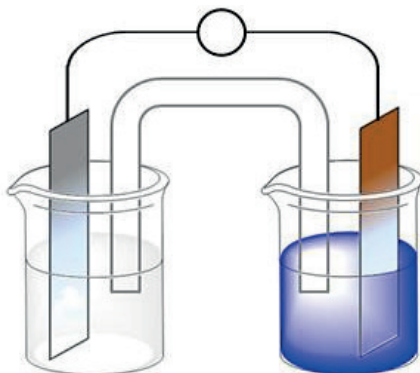
Електродите се разделят на активни електроди (материалът, от които е направен участва в електродната реакция) и инертни (материалът не участва в реакцията на електрода). От гледна точка на окислително-редукционните процеси електрода, върху който се осъществява окисление се нарича анод, а електродът върху който се осъществява редукция се нарича катод. Това правило се запазва независимо от поляритета (+/-) на електрода, който се определя от посоката на преноса на електрони по външната електрична верига.

Електрохимична верига е система от последователно свързани във верига проводници от първи и втори род. Характерна особеност на електрохимичните системи е наличието в тях на междуфазни граници.

В зависимост от посоката на протичащите в тях макропроцеси електрохимичните вериги се разделят на галванични и електролизни клетки.

Галванична клетка (елемент) е електрохимична верига, в която в резултат на протичане на електрохимични процеси се извършва пряка трансформация на химична енергия в електрична.

В практиката те се използват като електрохимични източници на електрична енергия.

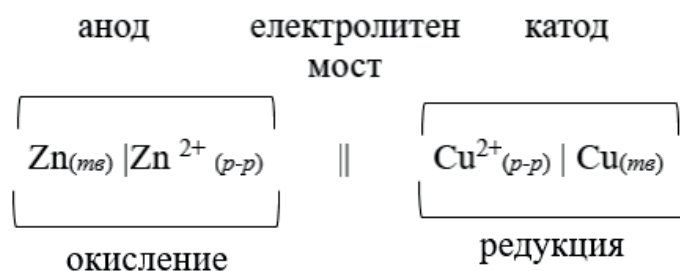


Фигура 1. Електрохимична верига

Основните елементи в конструкцията на една галванична клетка са два електрода, между които съществува начална потенциална разлика, външна верига (проводници от I род) затваряща се от консуматор на електрична енергия и вътрешна верига – електролитен мост или полупропусклива мембрана.

Химичните реакции в галваничната клетка протичат по електрохимичен механизъм, при който окислението и редукцията на реагиращите вещества, са пространствено разделени и протичат като две полуреакции – окисление (на анода) и редукция (на катода). Всяка една от тези реакции се извършва с обмен на електрони между електродния материал и разтвора. Двете полуреакции се записват сумарно като т. нар. обща реакция на процеса.

Галваничната (електрохимична) клетка се означава чрез схема като винаги в ляво се записва анодът, а вдясно катодът. Граничната повърхност между металния електрод и електролита се означава с една вертикална линия, а границата между два електролита се отбелязва с две плътни вертикални линии когато е електролитен мост или две прекъснати вертикални линии за полупропусклива преграда.



Например схемата на електрохимична клетка, състояща се от цинк (Zn) потопен в разтвор, съдържащ цинкови йони ( $Zn^{2+}$ ) и мед

(Cu) потопена в разтвор, съдържащ медни йони ( $\text{Cu}^{2+}$ ) може да бъде записана по следния начин:

В тази клетка двата метала са свързани помежду си чрез проводник, а обемиите на двата разтвора са свързани чрез електролитен мост. Описаната клетка е известна в електрохимията като галваничен елемент на Даниел.

В скоби се означава агрегатното състояние на веществата, участващи в електродните реакции.

В зависимост от природата на електродните реакции, галваничните елементи се разделят на обратими и необратими.

Основна характеристика на всеки обратим галваничен елемент е неговото електродвижещо напрежение (ЕДН),  $E$ , V. След като се отчете максималната работа, необходима за еднократното протичане на макропроцеса в системата, може да се каже, че ЕДН всъщност е разликата между двата равновесни потенциала:

$$E = E_k^p - E_a^p$$

където  $E$  е електродвижещото напрежение,  $E_k^p$  е равновесен потенциал на катода, а  $E_a^p$  е равновесен потенциал на анода.

Факторите, от които зависи стойността на ЕДН са природата на двата електрода, температурата, реакциите протичащи на електродите и концентрацията на веществата, с които се осъществяват реакциите.

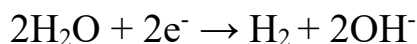
Електролизна клетка е електрохимична верига, в която в резултат на протичане на електрохимични процеси се извършва пряка трансформация на електрична енергия в химична. Този вид клетка е конструирана от два електрода, свързани помежду си с външна и вътрешна верига. В електролизната клетка протичат няколко процеса – анодна реакция на окисление, катодна реакция на редукция, химична реакция в обема на разтвора (ако протича такава) и пренос на електрони по външната верига. В електролизната клетка се осъществява процесът електролиза.

При електролиза, електродът свързан към минуса на външния източник на постоянен ток е катод. Той е отрицателния полюс на веригата и на него се осъществява процеса редукция. Например в кисела среда протича редукция на водородни йони ( $\text{H}^+$ ) до водород ( $\text{H}_2$ ), която се изразява със следното уравнение

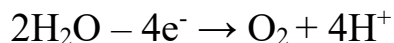




Докато в алкална и неутрална среда на катодът се отделя газ водород, който е в резултат на редукция на водата



Електродът, който е свързан към плюса на външния източник на постоянен ток е анод. Той е положителният полюс на веригата и на него се осъществява процеса окисление. Например в кисела и неутрална среда е възможно да се получи кислород като протича следната реакция



Поради това, че при електролизата е възможно да протекат няколко реакции, обикновено се осъществява само тази, за която е необходимо най-малък разход на енергия.

Много често макропроцесите в електрохимичните вериги са обратими и поради това една и съща система може да работи последователно като галванична клетка и като електролизна клетка. Такива системи се наричат обратими и са в състояние да извършват двупосочни трансформации на химичната и електричната енергия (например акумулаторните батерии).

## 2. Цел на упражнението

- Да се изучи процеса електролиза с инертни електроди на воден разтвор на калиев йодид и да се изразят с уравнения възможните реакции, протичащи на анода и катода.
- Да се конструира галваничен елемент на Даниел и да се определи теоретична и опитна стойност на електродвижещото му напрежение.
- Като се използват металите Al, Zn, Ni и Cu и разтвори, съдържащи техните собствени метални йони, да се конструират и сравнят различни електрохимични клетки. Да се измерят стойностите на ЕДН и да се напишат схемите на конструираните електрохимични клетки.

## 3. Експериментална част

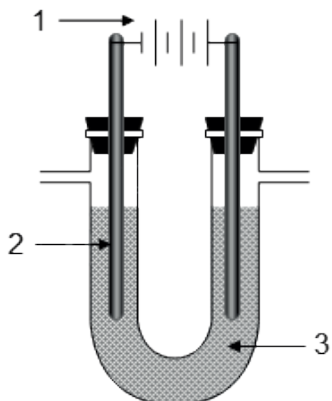
### Опит 1. Електролиза на воден разтвор на калиев йодид (KI).

#### *Апаратура и материали*

- 0.5 М воден разтвор на KI;
- U-образна електролизна клетка;
- електроди от графит;

- стабилизирани източник на постоянен ток;
- индикатор фенолфталеин и скорбяла;
- лабораторна стъклария.

### **Схема на опитната постановка**



1 – източник на постоянен ток, 2 – електрод, 3 – U – образна тръба

### **Начин на работа**

В U-образна електролизна клетка се налива 0.5 М воден разтвор на KI. В двете колена на клетката се потапят електродите от графит. Електролизната клетка се включва към източник на постоянен ток и между електродите се подава указаното напрежение. Електролизата е с продължителност 15 – 20 минути. След изключване на клетката с помощта на пипета се вземат 1 – 2 мл от разтвора около анодното пространство. Постава се в епруветка и се добавят 2 – 3 капки разтвор на скорбяла. По същия начин се взема разтвор и от катодното пространство. Постава се в епруветка и към разтвора се прибавят няколко капки индикатор фенолфталеин. В таблица 1 да се опишат наблюдаваните промени и индикаторите, използвани за доказване на получените продукти. Възможните електродни реакции да се запишат с уравнения.

### **Опитни резултати**

Таблица 1

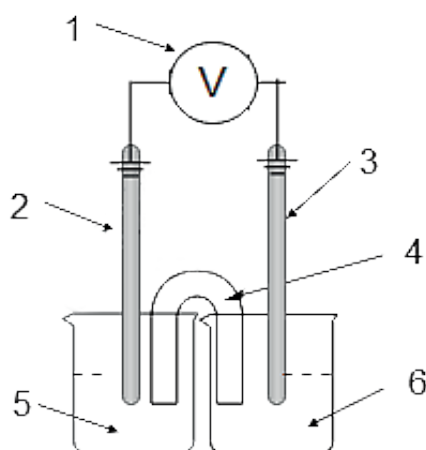
		Калиев йодид
Наблюдения	Катод	
	Анод	
Тест използван за доказване на продуктите на	Катод	
	Анод	
Реакции на	Катод	
	Анод	

## Опит 2. Галваничен елемент на Даниел.

### Апаратура и материали

- дестилирана вода и водни разтвори с концентрация 0.01 М разтвор на  $ZnSO_4$  и 0.01М разтвор на  $CuSO_4$
- медна и цинкова пластина
- соли мост
- бехерови чаши с обем 100 ml

### Схема на опитната постановка



1 – измервателен уред, 2 – цинкова пластина, 3 – медна пластина,  
4 – соли мост, 5 – разтвор на  $ZnSO_4$ , 6 – разтвор на  $CuSO_4$

### Начин на работа

В бехерова чаша се налива 50 мл 0.01 М разтвор на  $ZnSO_4$  и се потапя предварително почистена цинкова пластина. Във втора чаша се налива 50 мл 0.01 М разтвор на  $CuSO_4$  и се потапя предварително почистена медна пластина. Разтворите в двете чаши се свързват чрез соли мост, а двата метала се свързват чрез проводник към високоомен волтметър. Данните от измерванията да се запишат в таблица 2.

Да се запише схемата на конструирания галваничен елемент и да се изразят с уравнения полуреакциите на анода и катода и общата реакция. Като се използва уравнението на Нернст да се изчисли теоретичната стойност на ЕДН при концентрация 0.01 М.

### Опитни резултати

Таблица 2

Схема на галваничен елемент	ЕДН теоретично (V)	ЕДН опитно (V)

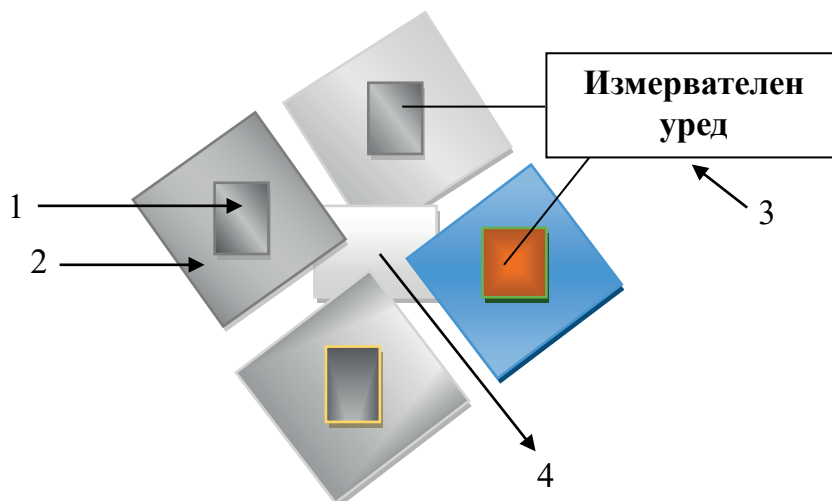
Реакция на анода: А (-)  
Реакция на катода: К (+)  
Обща реакция

### Опит 3. Сравнение на електрохимични източници на електрична енергия.

#### *Апаратура и материали*

- 1М разтвори на  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$  и  $\text{CuSO}_4$ ;
- метали Al, Zn, Ni и Cu;
- измервателен уред;
- гласпапир и филтърна хартия.

#### *Схема на опитната постановка*



1 – метал, 2 – филтърна хартия с воден разтвор, съдържащ йоните на съответния метал, 3 – измервателен уред, 4 – филтърна хартия с KCl

#### *Начин на работа*

Металните пластини предварително се почистват механично и се промиват с вода. Всеки от металите се поставя върху предварително изрязана като детелина филтърна хартия и върху него се прибавят по 3 – 4 капки от воден разтвор, съдържащ йоните на съответния метал. В центъра на филтърна хартия се прибавят 2 – 3 капки KCl. Измерването на ЕДН на електрохимични клетки се извършва с помощта на високоомен волтметър. Последователно се измерва ЕДН на съответната електрохимична клетка като се следва реда посочен в таблица 3. В края на опита металите се изваждат от разтворите, измиват се с вода и се подсушават с филтърна хартия. Да се изчисли теоретичната стой-

ност на ЕДН за всяка клетка. В таблица 3 да се запишат получените опитни данни и теоретичната стойност на ЕДН.

### **Опитни резултати**

Таблица 3

Източник на електрохимична енергия		Електродвижещо напрежение, V	
		Измерено	Теоретично
1	Al и Zn		
2	Al и Ni		
3	Al и Cu		
4	Zn и Ni		
5	Zn и Cu		
6	Ni и Cu		

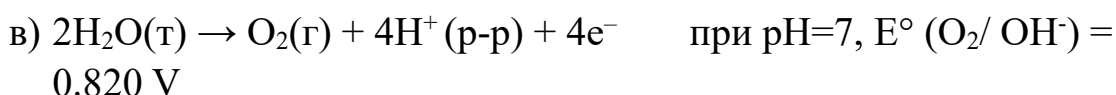
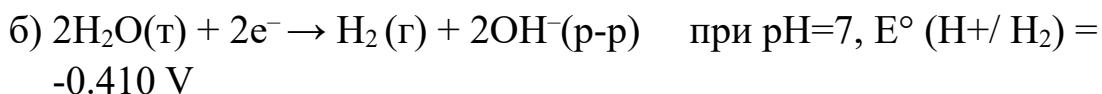
Да се напишат схемите на конструираните електрохимични клетки

Таблица 4

Източник на електрохимична енергия		Схема на галваничен елемент
1	Al и Zn	
2	Al и Ni	
3	Al и Cu	
4	Zn и Ni	
5	Zn и Cu	
6	Ni и Cu	

### **Задачи за самоподготовка**

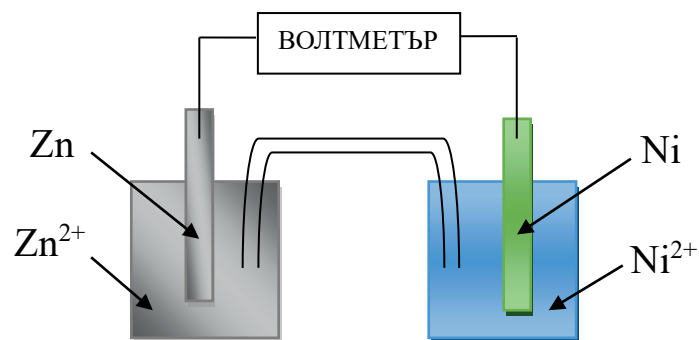
1. На фигура 1 е показано електролиза на воден разтвор на калиев сулфат с инертни електроди (1 и 2). Като използвате стандартните електродни потенциали ( $E^\circ$ , V) определете реакцията, която ще протича преимуществено на катода при електролиза на воден разтвор на калиев сулфат  $K_2SO_4$  с инертни електроди.





Фигура 1

2. Опишете основните елементи в конструкцията на дадената електрохимична верига (фигура 2), като посочите наименованието на метала и йоните на съответния разтвор. Напишете схемата на посочената електрохимична клетка и посоката на електроните. Стандартният електроден потенциал ( $E^\circ$ , V) на цинка Zn е (-0.760), а на никела Ni е (-0.250).



Фигура 2. Електрохимична верига

## ТЕМА 4.

### КОРОЗИЯ НА МЕТАЛИТЕ И СПЛАВИТЕ. ХИМИЧНА И ЕЛЕКТРОХИМИЧНА КОРОЗИЯ

#### 1. Теоретична част

Корозията (от латински *corrodere*, „разяждам на парчета“) е процес на разрушаване на металите или сплавите в резултат на въздействието им с обкръжаващата ги среда. Тя е спонтанен, окислително-редукционен процес, който се осъществява на граничната повърхност метал-заобикаляща го течна или газова среда. В резултат на този процес металът се окислява и преминава в йонно състояние. По този начин ежедневно се губят огромни количества ценни метали и сплави. Спонтанното протичане на корозията се определя от термодинамичната неустойчивост на металите в различни агресивни среди при определени външни условия.

Корозионните явления могат да бъдат класифицирани по различни признаци в следните групи:

- Според вида на корозионната среда, действаща върху метала тя се разделя на корозия в неелектролитни и корозия в електролитни среди.

Корозията в неелектролитни среди се осъществява в сухи, горещи газове и органични течности (напр. бензин, петролни продукти). Корозията в електролитни среди е най-разнообразния вид и протича във въздуха (при наличие на влага и други компоненти), вода (морска и питейна) и водни разтвори (разтвори на киселини, основи и соли), влажна почва (за подземни тръбопроводи, съоръжения, и др.), стопилки и неводни електролитни разтвори;

- Според механизма на протичане на корозионния процес тя се разделя на химична и електрохимична корозия.

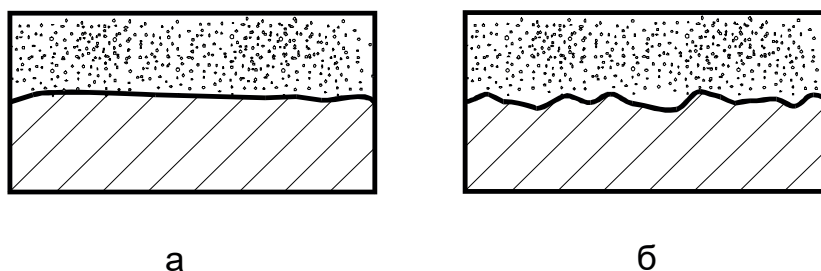
При химичната корозия се осъществява химично взаимодействие на метала с корозионната среда (сухи, газове или течни неелектролити). Тя се осъществява както в сухи газови среди при високотемпера-

турните технологични процеси (като например при термичната обработка на стомана) така и в течни горива и пертолни продукти.

При електрохимичната корозия взаимодействието на метала с агресивните компоненти на средата (електролит) се извършва по електрохимичен механизъм. Върху металната повърхност паралелно протичат окисление на метала, свързано с разрушаването му (анодна реакция) и редукция на окислително действащия компонент на корозионната среда (катодна реакция).

- Според характера на корозионните разрушения тя бива обща и локална корозия.

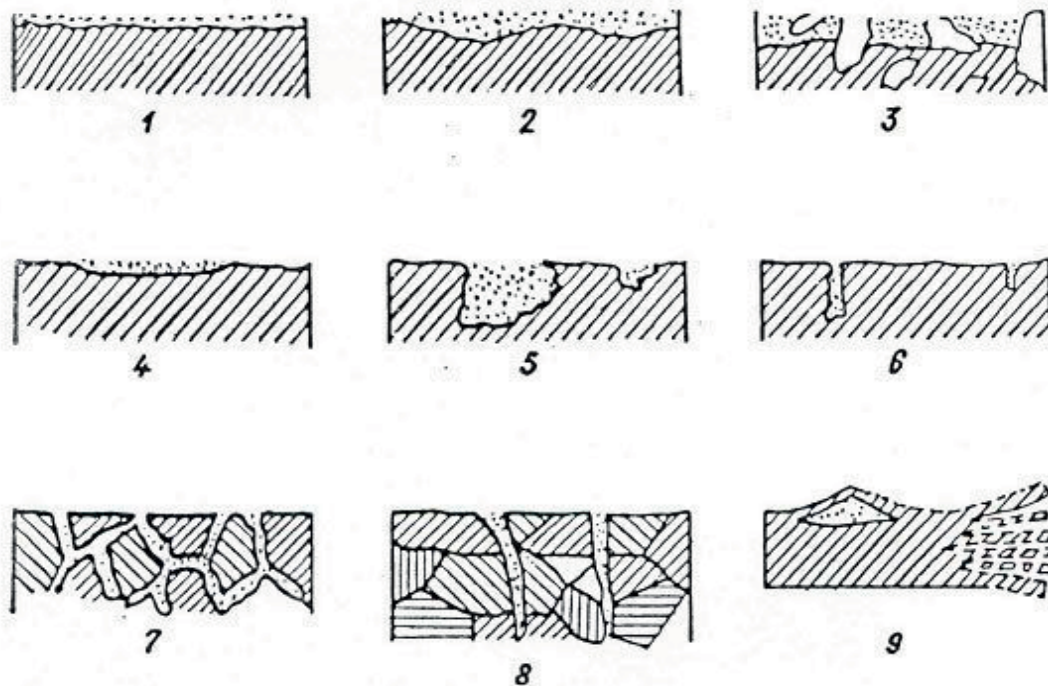
Общата корозия засяга цялата открита повърхност на метала, а при локалната са засегнати само определени участъци от него. От своя страна общата корозия може да бъде равномерна, при която корозията протича с приблизително еднаква скорост по цялата повърхност и неравномерна корозията протича с различна скорост по цялата повърхност (фиг. 1).



Фиг. 1. Обща корозия на металите а) равномерна; б) неравномерна

- В зависимост от ширината и дълбочината на засегнатите участъци локалната корозия се разделя на избирателна, язвена, точкова (питингова), корозия на петна, корозия под напрежение, галванична корозия, междукристална корозия, корозионно напукване, подповърхностна и други (фиг. 2).





Фигура 2. Видове корозия (1) равномерна; (2) неравномерна; (3) избирателна; (4) на петна; (5) язвена; (6) точкова; (7) междукристална; (8) корозионно напукване; (9) подповърхностна

## 2. Цел на упражнението

Да се изследва влиянието на природата на метала и средата върху скоростта на корозия на металите и техните сплави.

## 3. Експериментална част

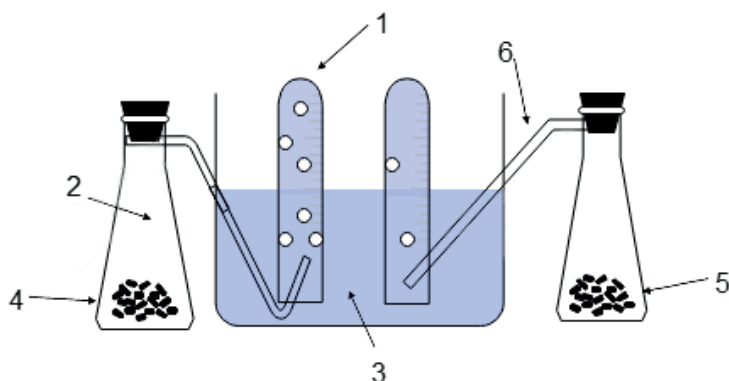
### Опит 1. Определяне на скоростта на корозия на металите спрямо количеството на отделения водород.

При корозията на някои метали в електролити на катодните участъци водородните йони се електроненуализират и се отделя водород. Количеството на отделения газ водород може да се използва като мярка за определяне на скоростта на корозия и зависи от сумарния ток, възникнал в корозионната среда.

#### *Апаратура и материали*

- 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;
- метали Fe и Zn на прах;
- лабораторна стъклария и уреди.

### Схема на опитната постановка



1 – градуирана епруетка, 2 – колба с 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3 – лабораторна вана, 4 – цинк на прах 5 – стомана на прах, 6 – стъклена тръбичка

### Начин на работа

Две колби се закрепват на статив и в едната се поставят 1 л. стомана на прах, а в другата цинк на прах. Във вана, предварително напълнена с вода, се потапят две градуирани епруетки и внимателно се напълват с вода (за премахване на въздуха от тях). След това се обръщат с отвора надолу. В двете колби се налива по 20 мл. 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Колбите се затварят с тапи, на които са закрепени стъклени тръбички. Стъклените тръбички внимателно се поставят в градуираните епруетки.

Количеството на отделения газ водород се измерва на всяка минута в продължение на 5 мин. и получените стойности се нанасят в таблица 1. Като се използват получените данни да се начертае графика, изразяваща зависимостта на количеството на отделения водород (см<sup>3</sup>/см<sup>2</sup>) спрямо времето на изпитване (мин.).

V<sub>1</sub> е количеството на отделения водород в колбата със стомана на прах, а V<sub>2</sub> е количеството на отделения водород в колбата цинк на прах.

Да се направят изводи за влиянието на природата на метала върху скоростта на корозия.

### Опитни резултати

Таблица 1

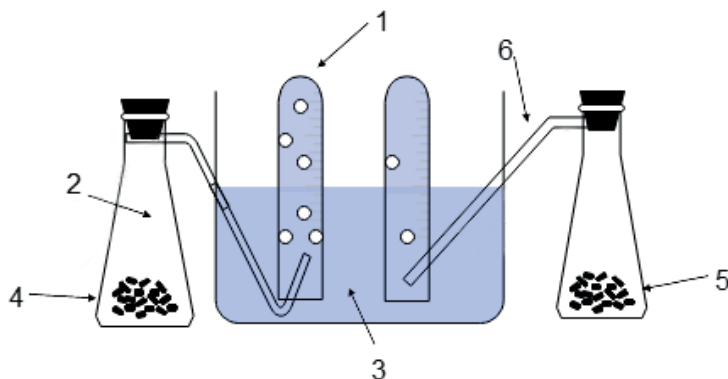
Време, мин.					
V <sub>1</sub> , см <sup>3</sup>					
V <sub>2</sub> , см <sup>3</sup>					

## Опит 2. Влияние на средата върху корозията на алуминиеви сплави.

### Апаратура и материали

- 1М HCl и 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;
- алуминиева сплав;
- лабораторна стъклария и уреди.

### Схема на опитната постановка



1 – градуирана епруетка, 2 – колба, 3 – лабораторна вана,  
4 – Al и 1М HCl, 5 – Al и 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 6 – стъклена тръбичка

### Начин на работа

Две колби се закрепват на статив и в тях се поставят парченца от изследваната алуминиева сплав. Във вана, предварително напълнена с вода, се потапят две градуирани епруетки, внимателно се напълват с вода и се обръщат с отвора надолу. В едната колба се налива 20 мл. 1М HCl, а в другата 20 мл. 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Колбите се затварят с тапи, на които са закрепени стъклени тръбички. Стъклените тръбички внимателно се поставят в градуираните епруетки.

Спрямо количеството на отделения водород да се направят изводи за влиянието на средата (наличието на хлоридни и сулфатни йони) върху скоростта на корозия на алуминиевата сплав.

### Опитни резултати

Наблюдаваните промени да се опишат с химични уравнения.

### Опит 3. Корозия при контакт на два различни метала

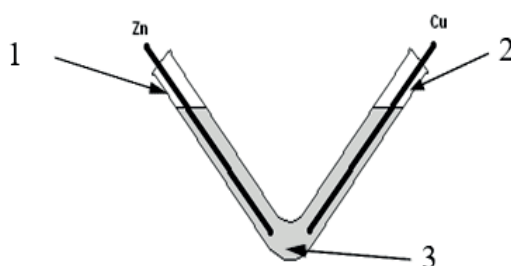
Във V – образна стъклена тръба се налива 0.01М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В едното коляно се потапя цинк, а в другото мед като двата метала не трябва да са в контакт. В резултат на протичащата реакция по повърхността на

цинка се наблюдава отделяне на водород. След няколко минути двата метала се допират един до друг така, че да има плътен контакт между тях. В резултат на създадения контакт между двата метала се образува корозионен галваничен елемент, при който цинка е анод и се разрушава (кородира), а медта е катод и върху повърхността ѝ се наблюдава отделяне на мехурчета водород.

### ***Апаратура и материали***

- 0.01M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;
- цинк и мед;
- V – образна стъклена тръба.

### ***Схема на опитната постановка***

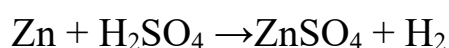


*1 – цинк, 2 – мед, 3 – V-образна стъклена тръба*

### ***Опитни резултати***

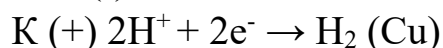
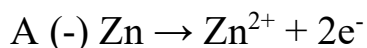
Наблюдаваните промени, преди и след контакта между Zn и Cu, могат да се опишат със следните химични уравнения:

Преди контакт на Zn и Cu



Cu не взаимодейства

След контакт на Zn и Cu



Да се направят изводи за причините за корозия.

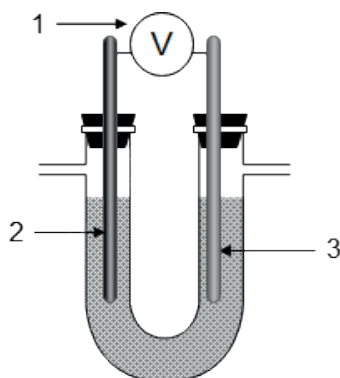
## **Опит 4. Корозия на желязо при контакт с въглерод**

### ***Апаратура и материали***

- 0.5M NaCl;
- железен и графитов електрод;
- разтвор на K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] и фенолфталеин;

– лабораторна стъклария и уреди.

### **Схема на опитната постановка**



1 – измервателен уред, 2 – графитов електрод, 3 – железен електрод

### **Начин на работа**

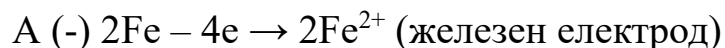
В U-образна тръба се налива 0.5 М разтвор на NaCl и във всяко от колената се прибавят по 2 – 3 капки разтвор на  $K_3[Fe(CN)_6]$  и фенолфталеин. В едното коляно на тръбата се потапят графитов електрод, а в другото железен електрод. Двата електрода се свързват към измервателния уред за определяне на потенциалната разлика ( $U_1$ ) между двата електрода след което те се свързват накъсо. След 10 мин. отново се измерва потенциалната разлика ( $U_2$ ) между графитовия и железния електрод. При включен измервателен уред към коляното, в което е потопен графита се добавят 4 – 5 капки водороден пероксид ( $H_2O_2$ ) и се измерва стойността на потенциалната разлика ( $U_3$ ). Измерените стойности да се запишат в таблица 1.

### **Опитни резултати**

Таблица 1

№	Измервания	Данни
1	0 мин.	$U_1 =$
2	след 10 мин.	$U_2 =$
3	с $H_2O_2$	$U_3 =$

След свързване на графитовия и железния електрод с външна верига се образува корозионен галваничен елемент. Реакциите, протичащи на анода и катода могат да бъдат изразени със следните уравнения



В течение на времето (10 мин.) количеството на кислород в разтвора намалява и за да се увеличи концентрацията му към разтвора се добавя водороден пероксид.

***Задачи за самоподготовка***

1. В кои от посочете корозионните среди се осъществява химична и в кои електрохимична корозия: сух газ, морска вода, разтвор на натриева основа, бензин, разтвор на калиев хлорид и смазочни масла.
2. Изразете с уравнения реакциите, протичащи на анода и катода при корозията на желязото в неутрална среда на натриев хлорид (с кислородна деполяризация).

## ТЕМА 5.

### ЗАЩИТА НА МЕТАЛИТЕ ОТ КОРОЗИЯ.

#### ЕЛЕКТРОХИМИЧНА ЗАЩИТА

##### 1. Теоретична част

Методите за защита на металите от корозия могат да бъдат разделени на избор на материал и рационално конструиране, легиране, въздействие върху корозионната среда, електрохимична защита и защитни покрития.

Правилният избор на материали и рационално конструиране са едни от първите неща, които трябва да предвидят още при проектирането на съоръженията, апаратите и машините и други метални конструкции. Изборът на материали трябва да се съобрази с предназначението им (точно при какви условия и къде ще се използва), с корозионното им поведение в средата, в която ще работят, взаимната им съвместимост с други материали и т.н. При конструирането на метални съоръжения и апарати се препоръчва да се избягват условия на работа, предизвикващи нееднородност на корозионната среда като голяма температурна разлика, различен достъп на кислород, различна концентрация на компонентите и рН и други; да се избягват неправилните геометрични форми както и такива с вдлъбнатини и неравномерности по повърхността на конструкцията, в които може да се натрупа влага и прах подпомагащи корозията.

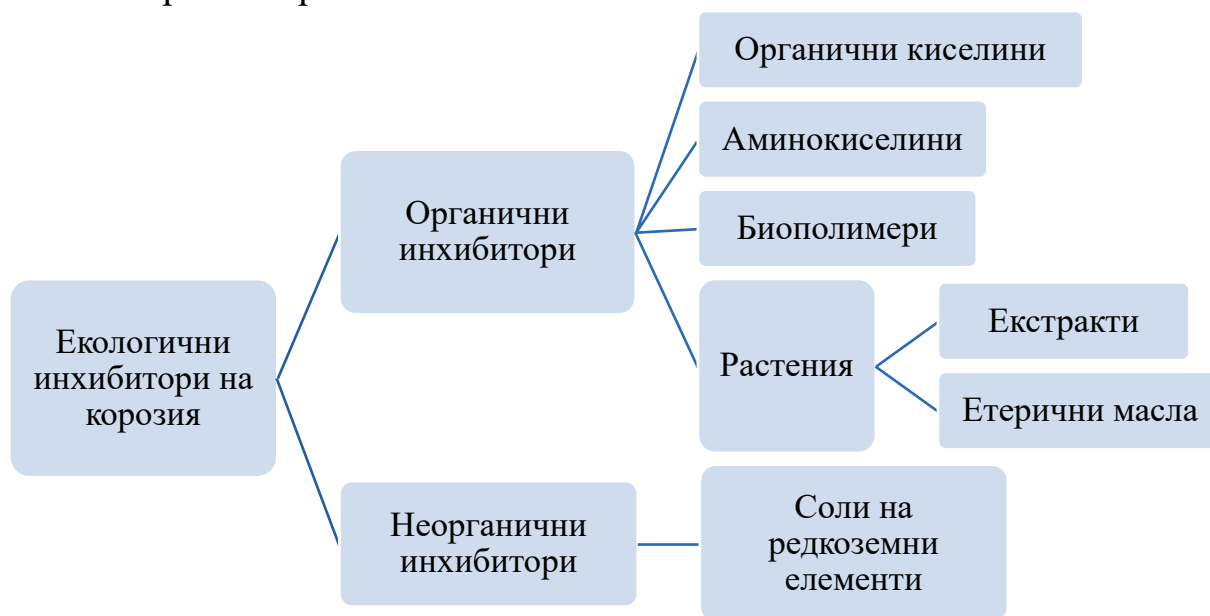
Легирането се свежда до въвеждане в основния метал на други метали или неметали, които дават продукти устойчиви на корозия. За повишаване на корозионната устойчивост на стомана като легиращи компоненти се използват металите хром (Cr), манган (Mn), мед (Cu), волфрам (W), алуминий (Al) и някои неметали силиций (Si) и азот (N). За повишаване на устойчивостта на медта към атмосферна корозия тя се легира с алуминий (Al) или с цинк (Zn). При легиране на желязо с хром (Cr) и никел (Ni) се достига до неръждаеми стомани. При легиране на неръждаеми стомани с молибден (Mo) се повишава устойчивостта им към локална корозия и присъствие на хлориди.

Методите за въздействие върху корозионната среда се използват когато средата е с ограничен и постоянен във времето обем. Те се осъществява се чрез:

- намаляване на концентрацията на агресивните компоненти (при химична корозия) и намаляване на концентрацията на деполяризатора (при електрохимична корозия);
- добавяне на инхибитор (вещество, което в малки количества силно забавя скоростта на химичната реакция (в този случай скоростта на корозия).

Защитното действие на инхибитора се основава на специфична адсорбция върху метала и блокиране на катодните или анодните участъци от нея.

В практиката като инхибитори се използват редица неорганични (хромати и бихромати, нитрати, фосфати и полифосфати) и органични вещества (амини, амиди, бензоати и др.). По-голяма част от използваните органични инхибитори носят риск за човешкото здраве и околната среда и поради това се препоръчва те да се избягват. Поради това през последните години все по-широко се употребяват т. нар. екологични инхибитори на корозия.



Фигура 1. Екологични инхибитори

Според химичният си състав екологичните инхибитори се разделят на неорганични и органични екологични инхибитори. Като неорганични екологични инхибитори се употребяват соли на редкоземни



съединения ( $\text{CeCl}_3$  и  $\text{LaCl}_3$ ), а като органични екологични инхибитори на корозия могат да се използват аминокиселини, някои органични киселини, биополимери, както и растения (растителни екстракти и етерични масла).

Електрохимичната защита от корозия се състои в изменение на потенциала на защитавания метал. Това изменение може да се постигне чрез катодна или анодна поляризация т.е. чрез отместване на потенциала на защитавания метал в отрицателна или положителна посока. В зависимост от това електрохимичната защита бива катодна и анодна.

Същността на катодната защита се състои в това, че потенциалът на защитавания метал принудително се отмества към по-отрицателна стойност. Катодната защита се осъществява по два начина: чрез метал-протектор и чрез външен източник на ток.

Протекторната защита се състои в механично свързване на металното съоръжение с друг метал, който има по-отрицателен електроден потенциал от защитавания метал в дадената корозионна среда. В образувания макрокорозионен галваничен елемент анодът е протекторния метал, който кородира, но по този начин предпазва основния метал от корозия. Катодът е защитаваната метална конструкция.

При катодната защита чрез външен източник на ток защитавания метал се свързва с отрицателния полюс на външен източник на постоянен ток. Веригата се затваря чрез свързване на помощен електрод към положителния полюс. Електродният потенциал на метала се отмества в отрицателна посока, при което корозионния процес намалява или напълно спира. За анод се използват отпадъчни железни релси, тръби и др., които постепенно кородират. Катодната защита е най-разпространения вид електрохимичната защита, която се прилага главно при въглородни стомани, а също така на мед, алуминий и техни сплави за защита от обща корозия в умерено агресивни, електролитни среди.

Същността на анодната защита се състои в принудително изместване на потенциала на защитаваната конструкция в положителна посока. Механизмът на анодната защита е свързан с формиране на оксидно покритие върху металната повърхност. Това оксидно покритие се характеризира с голямо съпротивление и предизвиква пасивиране на метала. Анодната защита на металите се осъществява в два варианта – защита чрез външен източник и протекторна защита.

### *Защитни (антикорозионни) покрития*

Нанасянето на антикорозионни покрития физически изолира металната повърхност от контакта ѝ с работната среда. По своя произход защитните слоеве се разделят на неметални и метални. От своя страна неметалните покрития се делят на органични и неорганични. Неорганичните защитни покрития намират широка употреба в машиностроенето и уредостроенето, поради това че притежават добри физико-механични свойства и висока химична устойчивост. Към тях се отнасят конверсионните покрития, покрития от силикати, циментови и бетонни покрития. Органичните защитни покрития са едни от най-разпространените за защита от корозия на метални и неметални съоръжения. Към тях се отнасят бои и лакове на органична основа, каучукови и полимерни материали.

### **3. Цел на упражнението**

- Да се сравни скоростта на корозия на стомана в присъствие и отсъствие на инхибитор на корозия.
- Да се наблюдава защита на олово с протектор цинк и катодна защита на стомана с външен източник на ток и да се опишат с уравнения реакциите, протичащи при незащитени и защитни метали.

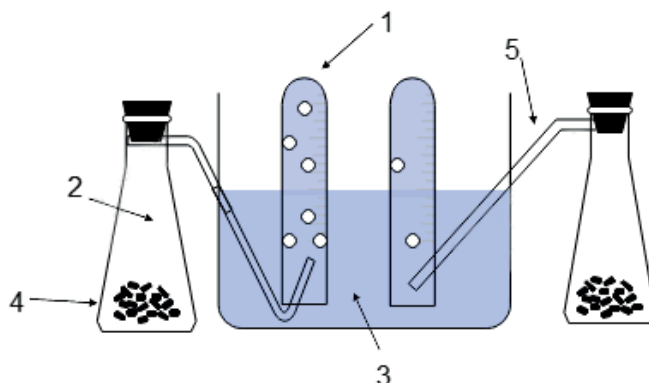
### **4. Експериментална част**

#### ***Опит 1. Инхибиторна защита на стомана.***

##### ***Апаратура и материали***

- 20%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
- инхибитор 5% тиокарбамид;
- стоманени пластини;
- лабораторна стъклария.

### Схема на опитната постановка



1 – градуирана епруветка, 2 – колба, 3 – лабораторна вана,  
4 – стомана на прах, 5 – стъклена тръбичка

### Начин на работа

В две колби закрепени на статив се поставят по 1 л. стомана на прах. Във вана пълна с вода се потапят две градуирани епруветки, внимателно се напълват с вода (за премахване на въздуха от тях) и се обръщат с отвора надолу. В едната колба се налива 20 мл 20%  $H_2SO_4$  и се добавят няколко капки разтвор на инхибитор 5% тиокарбамид. Във втората колба се налива 20 мл 20%  $H_2SO_4$ . Колбите се затварят с тапи, на които са закрепени стъклени тръбички. Стъклените тръбички внимателно се поставят в градуираните епруветки.

Количеството на отделения газ водород се измерва на всяка минута в продължение на 5 мин.

В таблица 1 да се запишат получените опитни резултати и да се направят изводи за влиянието на инхибитора върху скоростта на корозия.

### Опитни резултати

Таблица 1

Време, мин.					
$V_0, \text{cm}^3$					
$V_1, \text{cm}^3$					

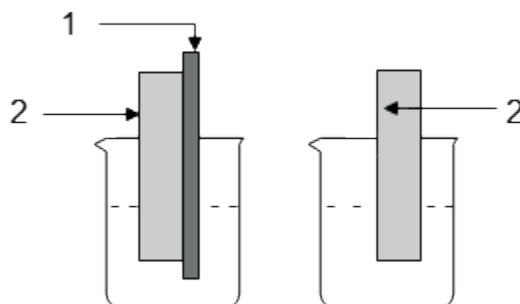
Въз основа на данните от таблица 1 да се построи графика, изразяваща зависимостите на обема на отделения водород от времето без инхибитор ( $V_0, \text{cm}^3$ ) и обема на отделения водород от времето в присъствие на инхибитор тиокарбамид ( $V_1, \text{cm}^3$ ).

## Опит 2. Защита на олово с протектор цинк.

### Апаратура и материали

- 0.4 М разтвор на оцетна киселина (CH<sub>3</sub>COOH);
- 4% разтвор на калиев йодид (KI);
- оловна пластина и оловна пластина с плътно прикрепена към нея цинкова пластина;
- лабораторна стъклария.

### Схема на опитната постановка



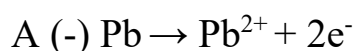
1 – пластина от цинк, 2 – пластина от олово

### Начин на работа

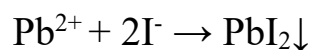
В две бехерови чаши от 100 мл. Се наливат по 50 мл. 0.4 М разтвор на оцетна киселина и се добавят 10 – 15 капки 4% разтвор на калиев йодид. В едната чаша се поставя оловна пластина. В другата чаша се поставя оловна пластина, за която плътно е прикрепена пластина от цинк. След 10 – 15 мин. Да се сравнят незащитената и защитена с цинк оловна пластина, да се наблюдават промените и да се направят изводи за ролята на цинка, използван за протектор на оловото. В края на опита пластините се измиват с вода и се подсушават с филтърна хартия, а разтворите се наливат в контейнер.

### Опитни резултати

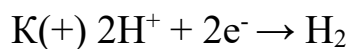
Незащитената оловна пластина кородира в разтвора на оцетна киселина в резултат на образуването на микрокорозионни галванични елементи. В микроанодните участъци се осъществява окислението на оловото и преминаването му в йонно състояние



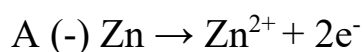
Преминалите в разтвора оловни йони (Pb<sup>2+</sup>) взаимодействат с йодидните йони (I<sup>-</sup>) на KI, при което се получава жълта утайка от малко разтворимия оловен йодид (PbI<sub>2</sub>)



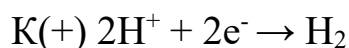
В микрокатодните участъци се осъществява редукция на водородните йони до получаване на газ водород



При потапяна на защитената с протектор (цинк) оловна пластина в разтвора на оцетна киселина, поради създадения добър контакт между двата метала (цинк и олово) възникват макрокорозионни галванични елементи. В резултат на това цинкът (анод) кородира и преминава в йонно състояние.



Върху защитената оловна пластина (катод) се извършва редукция на водородните йони до получаване на газ водород.

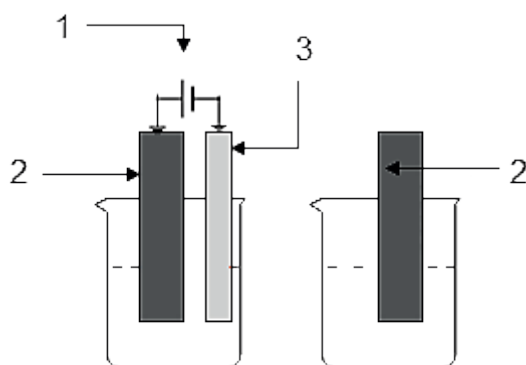


### Опит 3. Катодна защита на стомана.

#### *Апаратура и материали*

- 3% разтвор на NaCl;
- разтвор на  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ;
- пластина от стомана и олово;
- свързващи проводници;
- лабораторна стъклария.

#### *Схема на опитната постановка*



*1 – източник на постоянен ток, 2 – пластина от стомана,  
3 – пластина от олово*

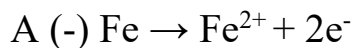
### ***Начин на работа***

В две бехерови чаши от 100 мл. се наливат по 50 мл. 3% разтвор на NaCl и се добавят 4 – 5 капки разтвор на  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Стоманените пластини се почистват механично от продуктите на корозия, измиват се с вода и се потапят в бехеровите чаши. В едната от чаша се поставя и предварително почиствена оловна пластина, без да допира до стоманата. Стоманената пластина се свързва с отрицателния полюс на източника на постоянен ток, а оловната пластина към положителния полюс на източника на ток. Между пластините се подава напрежение 2 V за 10 мин. В края на опита електродите се измиват с вода и се подсушават с филтърна хартия, а разтворите се наливат в контейнер.

Да се сравнят промените в двете чаши и да се обяснят наблюдаваните процеси. Да се изразят с уравнения реакциите, протичащи на анода и катода при незащитена и защитена стоманена пластина.

### ***Опитни резултати***

В неутрална среда (3% разтвор на NaCl) в резултат на протичане на електрохимична корозия незащитената стоманена се разрушава (окислява) и преминава под формата на железни йони ( $Fe^{2+}$ ) в разтвора

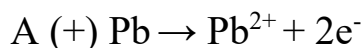


Наличието на  $Fe^{2+}$  в разтвора се доказват с получаване на син цвят.

На катода протича следната реакция



Катодно защитената стомана не кородира. Разтваря се само оловната пластина, която играе ролята на помощен електрод (анод)



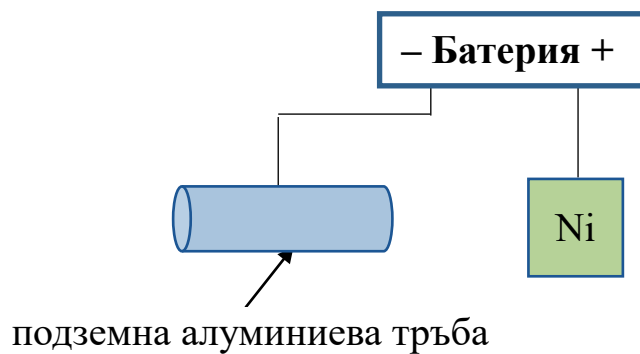
а катода протича следната реакция



### ***Задачи за самоподготовка***

1. Като използвате стандартните електродни потенциали ( $E^{\circ}$ , V) на металите: Mn (-1.180), Zn (-0.760), Ni (-0.250), Cu (+0.340) и Ag (+0.800) определете кои от тях са най-подходящи за протекторна защита на калай Sn ( $E^{\circ}_{Sn} = -0.136$ ).

2. На фигура 2 е посочена катодна защита на подземна алуминиева (Al) тръба в електролитна среда.



Фигура 2

Посочете анод, катод и напишете с уравнение реакцията, протичаща на анода.

## ТЕМА 6.

### МЕТАЛНИ ЗАЩИТНИ ПОКРИТИЯ.

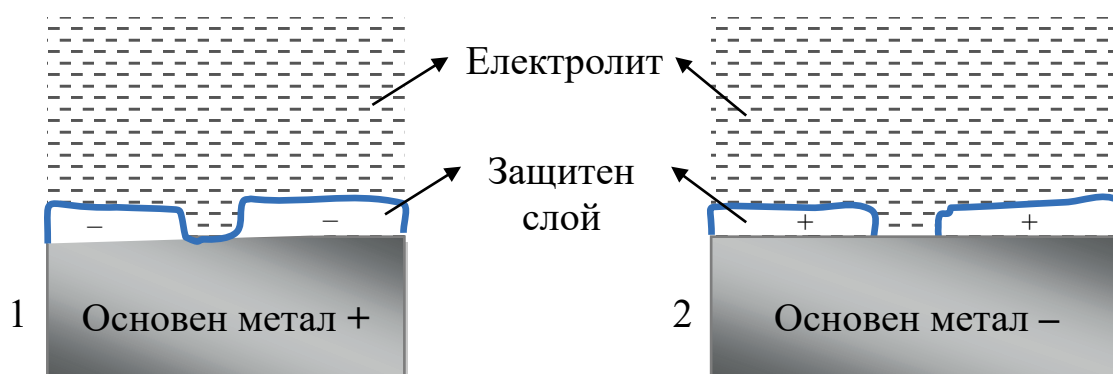
### АНОДНИ И КАТОДНИ ЗАЩИТНИ СЛОЕВЕ

#### 1. Теоретична част

##### Метални защитни покрития

Най-често използваният начин за нанасяне на метални защитни покрития е чрез електролиза на съответната метална сол. Този метод за отлагане е известен като галваничен метод. Детайлът, върху който ще се отлага покритието се свързва с катода на външния източник на ток. Използваните аноди могат да бъдат разтворими или неразтворими.

В зависимост от електродния потенциал на отложения метал защитните покрития се разделят на анодни и катодни.



Фигура 1. Механизъм на защита на аноден (1) и катоден (2) метален слой

Покритието е анодно, когато потенциалът на покритието е по-отрицателен от този на основния метал, а когато потенциалът на покритието е по-положителен, то е катодно. Ефективна защита от корозия осигуряват анодните покрития, тъй като при попадане на електролит върху тях и образуване на корозионен галваничен елемент, те изпълняват ролята на анод и постепенно се разрушават, но предпазват основния метал от корозия. Катодните покрития могат да предпазят металите от корозия само при отсъствие на дефекти в покритието, поради което се използват при многослойните покрития.

Необходимо е да се отбележи, че вида на покритието зависи не само от природата на защитния метал, но и от външните условия.



Например калаят е катодно покритие по отношение на стоманата във вода и водни разтвори на соли и анодно в органични киселини и хранителни среди.

## 2. Цел на упражнението

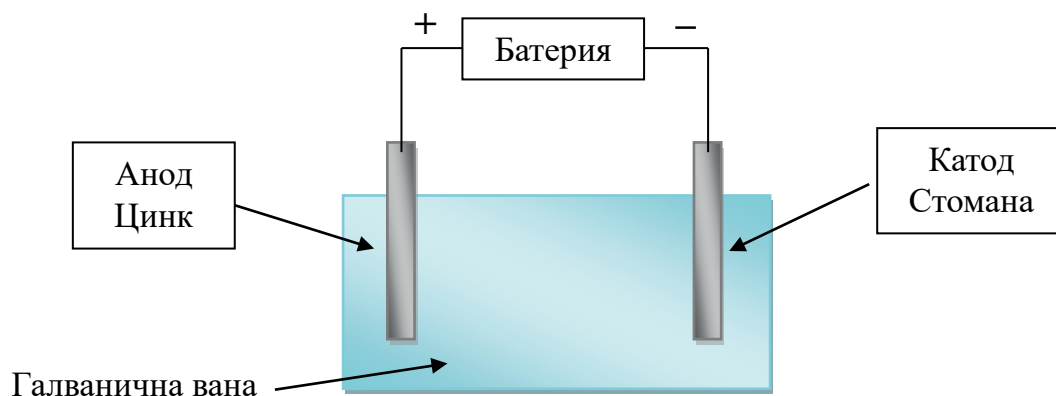
- Да се изучат технологичните операции и същността на електрохимичното нанасяне на метални покрития върху стомана – поцинковане и покаляване.
- Да се изследва защитните свойства на катодно и анодно покритие спрямо стоманата.

## 3. Експериментална част

### Опит 1. Поцинковане на стомана.

Поцинковането на стомана преминава през два етапа: предварителна подготовка на металната повърхност и електрохимичното нанасяне на цинковото покритие върху стоманена пластина.

#### *Апаратура и материали*



Фигура 1. Схема на опитна постановка за поцинковане на стомана

#### *Начин на работа*

Подготовка на повърхността на металната пластина се свежда до изпълнението на няколко последователно осъществяващи се технологични операции, свързани с механична обработка, обезмасляване, химично байцване и активиране металната повърхност.

- *Механична обработка* на повърхността на стоманената пластина за премахване на продукти на корозията (метални оксиди) и груби замърсители.

- *Обезмасляване* с алкални разтвори за отстраняване на мазнини, масла, г्रेसи и други органични замърсители от повърхността на пластината. Осъществява се чрез потапяне на стоманена пластина в предварително подготвен алкален разтвор ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ). Време за работа 30 сек.
- *Химично байцване* за премахване на фини оксидни слоеве и продукти на корозията, образувани върху повърхността на метала. Осъществява се чрез потапяне на стоманена пластина в предварително подготвен 20% разтвор на сярна киселина  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Време за работа 5 мин.
- *Активиране (декапиране)* металната повърхност с разреден разтвор на  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , за да се открие структурата на метала. Осъществява се чрез потапяне на стоманена пластина в предварително подготвен 5% разтвор на  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Време за работа 1 мин.

След всяка технологична операция стоманената пластина се измива вода.

Преди да се осъществи електрохимичното нанасяне на металното покритие, трябва да се изчисли силата на тока ( $I$ ,  $A$ ), който да бъде пропуснат през галваничната вана.

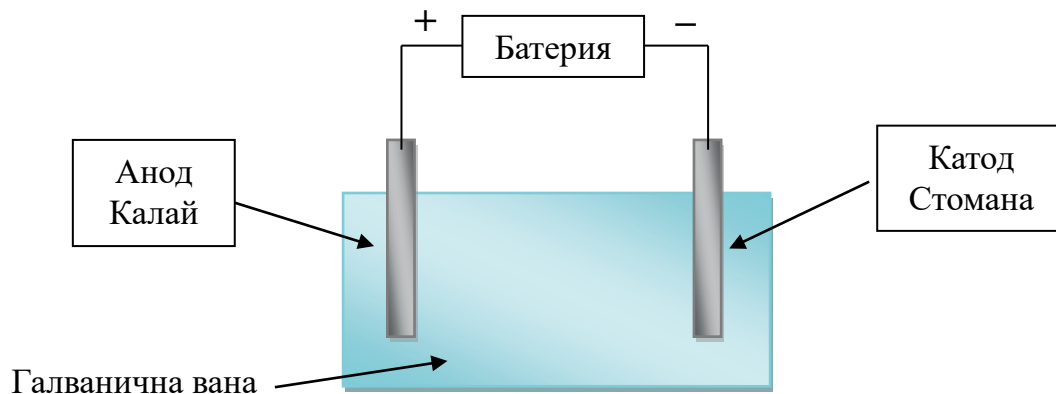
Почистената стоманена пластина се потапя в галванична вана с предварително приготвен кисел сулфатен електролит. Свързва се към отрицателния полюс на източника на постоянен ток. В другият край на ваната се потапя анода от цинк и той се включва към положителния полюс на източника на постоянен ток. Време за работа 20 мин.

Поцинкованата пластина се изважда от ваната, измива се с вода и се подлага на просветляване и пасивиране, за да се осигури по-висока корозионна устойчивост на полученото покритие.

Просветляването и пасивирането се осъществяват чрез потапяне на поцинкованата пластина в предварително подготвен разтвор съдържащ азотна киселина  $\text{HNO}_3$ , сярна киселина  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и хромен анхидрид  $\text{CrO}_3$ . Време за работа 10 секунди. Поцинкованата пластина се изважда от разтвора и се измива с вода.

## Опит 2. Покалаяване на стомана.

### Апаратура и материали



Фигура 2. Схема на опитна постановка за покалаяване на стомана

### Начин на работа

Покалаяването на стоманената пластина се състои в предварителна подготовка на повърхността на металната пластина посочена в опит 1. След подготовката се осъществява електрохимичното нанасяне на калаеното покритие върху стоманената пластина като предварително се изчислява силата на тока.

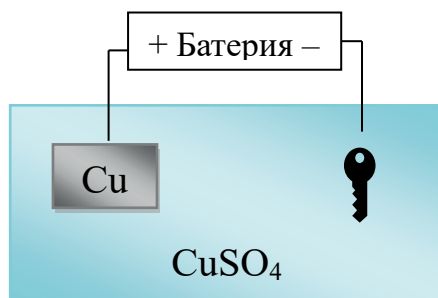
Почистената стоманена пластина се потапя в галванична вана с предварително приготвен кисел сулфатен електролит и се свързва към отрицателния полюс на източника на постоянен ток. В другия край на ваната се потапя анода от калай и той се включва към положителния полюс на източника на постоянен ток. Време за работа 20 мин. Покалаената пластина се изважда от разтвора и се измива с вода.

## Опит 3. Анодно и катодно покритие на стомана.

С помощта на скалпел върху нанесените метални покрития се правят няколко напречни разреза. В така получените срезове се поставят 2 – 3 капки разтвор, съдържащ 5%  $H_2SO_4$  и 3%  $K_3[Fe(CN)_6]$ . При наличие на железни йони се получава цветна реакция. Ако нараненото покритие се оцвети в син цвят то това означава, че стоманата не е защитена и тя се разрушава. Такова покритие е катодно спрямо стоманата. Ако няма промяна в цвета на разтвора, то покритието е защитно и е анодно спрямо стоманата.

### Задачи за самоподготовка

1. На фигура 1 е показано електрохимично нанасяне на метално покритие от мед (метал) върху ключ. Означете кой от обектите мед или ключ е анод и катод. Изразете с уравнения възможната окислителна и редукционна реакция.



Фигура 1

2. Като използвате стандартните електродни потенциали ( $E^\circ$ , V) на металите: калай (Sn) (-0.136), цинк Zn (-0.760), титан Ti (-1.630), мед Cu (+0.340) и сребро (+0.800) определете кои от тях могат да се използват като защитни катодни покрития по отношение на стоманата, чиито основен компонент е желязото ( $E^\circ_{\text{Fe}} = -0.440$ ).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Bagotsky V. Fundamentals of electrochemistry. John Wiley, Hoboken, 2006.
2. Бетова И., И. Попова. Химия. Технически университет – София, София, 2010.
3. Велева М., П. Копчев, К. Обрешков. Химия. Наука и изкуство, София, 1987.
4. Ганчева Т. Структура и свойства на конструкционите полимерни материали. Техника, София, 1982.
5. Ганчева Т., Е. Добрева., И. Яначкова. Ръководство за лабораторни упражнения по химия. Наука и изкуство, София, 1990.
6. Демирев А. Практикум по химия. Университетско издателство Пасий Хилендарски, Пловдив, 2014.
7. Ebbing D., S. Gammon. General Chemistry. Houghton Mifflin Company, Boston 2007.
8. Лазаров Д. Обща и неорганична химия. Наука и изкуство, София, 1976.
9. Lefrou C., P. Fabry P., J. Poignet. Electrochemistry The Basics, With Examples. Springer Heidelberg, Berlin, 2012.
10. Matthews P. Advanced Chemistry Part1. Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
11. Ненов И. Теоретична електрохимия. Техника, София, 1991.
12. Панайотов И., С. Факиров. Химия и физика на полимерите. Университетско издателство Свети Климент Охридски, София, 2005.
13. Петров Х., М. Енчева. Химия. Техника, София, 1994.
14. Попова А., Р. Бошнакова., Б. Цанева., Й. Марчева., Л. Пиндева. Ръководство за лабораторни упражнения по химия. Технически университет – София, София, 2015.
15. Райчев Р. Корозия и защита на материалите. Нови знания, София, 2000.
16. Roberge P. Handbook of Corrosion Engineering. McGraw-Hill Education, New York, 2000.
17. <https://www.edrawmax.com/>

**КАЛИНА КАМАРСКА**

**РЪКОВОДСТВО**  
**ЗА ЛАБОРАТОРНИ УПРАЖНЕНИЯ ПО ХИМИЯ**

Българска, първо издание

*Предпечатна подготовка:* Цветелина Сотирова  
*Печат и подвързия:* Пловдивско университетско издателство

Пловдив, 2023  
ISBN 978-619-202-886-2