

Экзаменационный билет № Кафедра ХиЭЭ Дисциплина Химия Поток ЭР	«Утверждаю» Зав.каф. ХиЭЭ Июнь 2016
Задача 1. Термодинамика, равновесия – 12 вариантов Кинетика – 12 вариантов	
Задача 2. Концентрация, активность, рН – 8 вариантов Гидролиз – 8 вариантов Малорастворимые соединения - 8 вариантов	
Задача 3. Гальванический элемент – 16 вариантов Электролиз - 8 вариантов	
Задача 4. Электролиз - 8 вариантов Коррозия – 16 вариантов	

Химическая термодинамика изучает энергетические эффекты, направление и пределы самопроизвольного протекания химических реакций.

Следствие из закона Гесса: энтальпия химической реакции равна сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta_r H^0 = \sum_i v_i \Delta_f H_i^0 \text{ продуктов} - \sum_j v_j \Delta_f H_j^0 \text{ исх веществ}$$

Из следствия из закона Гесса: изменение энтропии системы в результате протекания химической реакции ($\Delta_r S$) равно сумме энтропий продуктов реакции за вычетом суммы энтропий исходных веществ, с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta_r S^0 = \sum_i v_i \Delta S_i^0 \text{ продуктов} - \sum_j v_j \Delta S_j^0 \text{ исх веществ}$$

Для рассмотрения совместного влияния энтальпийного ($\Delta_r H$) и энтропийного ($T\Delta_r S$) факторов, в закрытой системе для изобарно-изотермических процессов введена термодинамическая функция - **энергия Гиббса:**

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$$

$\Delta_r G < 0$ – самопроизвольный процесс – реакция в прямом направлении;

$\Delta_r G > 0$ - самопроизвольный процесс – реакция в обратном направлении.

$\Delta_r G = 0$ – система в равновесном состоянии, т.е. когда равновероятно протекание реакции как в прямом, так и в обратном направлении.

Температура, при которой в системе устанавливается равновесие равна для стандартного состояния

$$T_p = \frac{\Delta_r H^0}{\Delta_r S^0}$$

Зависимость $\Delta_r G_T$ от температуры:

$$\Delta_r G_T = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0$$

Способы расчета изменения энергии Гиббса реакции:

1-й способ

$$\Delta_r G_T = \sum_i \nu_i \Delta_f G_{T,i} \text{ продуктов} - \sum_j \nu_j \Delta_f G_{T,j} \text{ исх веществ}$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f G_{298,i}^0 \text{ продуктов} - \sum_j \nu_j \Delta_f G_{298,j}^0 \text{ исх веществ}$$

2-й способ из определения энергии Гиббса:

$$\Delta_r G_T = \Delta_r H_T - T \cdot \Delta_r S_T$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \cdot \Delta_r S_{298}^0$$

Для этого необходимо рассчитать энтальпию и энтропию реакции из табличных данных.

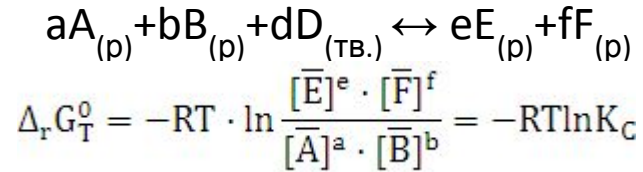
3-й способ для заданных давлений и концентраций (не обязательно стандартных), энергию Гиббса можно рассчитать из уравнения изобары Вант-Гоффа.

Для реакции в газовой фазе: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD + nN$

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^0 + RT \cdot \ln \frac{\bar{p}_L^l \cdot \bar{p}_N^n}{\bar{p}_A^a \cdot \bar{p}_B^b} \quad \Delta_r G_T^0 = -RT \cdot \ln \frac{\bar{p}_{\text{равн},E}^e \cdot \bar{p}_{\text{равн},F}^f}{\bar{p}_{\text{равн},A}^a \cdot \bar{p}_{\text{равн},B}^b} = -RT \ln K_p \quad K_p = e^{-\frac{\Delta_r G_T^0}{RT}}$$

где p – относительные парциальные давления газообразных компонентов

Для реакции в идеальном растворе:



Связь между K_p и K_c $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta v}$

где $\Delta v = (e+f-a-b)$ – изменение числа молей газов в результате реакции,

$R = 0,082$ атм·л/(моль·К) – только для расчета связи K_p и K_c , в остальных случаях

$R = 8,31$ Дж/(моль·К)

Зависимость константы равновесия от температу $\ln \frac{K_{T2}}{K_{T1}} = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

Принцип Ле Шателье:

Если на систему, находящуюся в равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-либо из условий, определяющих состояние равновесия, то равновесие смещается в сторону уменьшения эффекта внешнего воздействия.

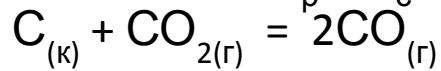
1. В соответствии с данным принципом и уравнением изотермы Вант-Гоффа при повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, а при понижении – в сторону экзотермической реакции.

2. При повышении общего давления равновесие смещается в сторону образования меньшего числа молей газообразных реагентов.

3. При увеличении концентраций (парциальных давлений) исходных веществ равновесие смещается в сторону продуктов реакции, при понижении концентрации исходных веществ или при повышении концентрации продуктов реакции равновесие смещается в сторону исходных веществ.

Задача.

Рассчитать K_p и K_c реакции при 298 К и 1000 К.



Решение.

$$\Delta_r G^0_T = -RT \ln K_p,$$

$$\Delta_r G^0_{298} = \Delta_r H^0_{298} - T \Delta_r S^0_{298} = 120,15 \text{ кДж}; \quad \Delta_r G^0_{1000} = -3,16 \text{ кДж}$$

$$\Delta u = 2 - 1 = 1$$

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta v},$$

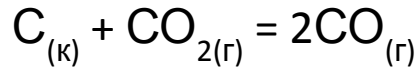
При 298 К K_p стремится к нулю, т.е. в равновесной смеси практически отсутствуют продукты, равновесие смещено в сторону исходных веществ.

При 1000 К. $K_p > 1$ в равновесной смеси начинают преобладать продукты, их выход растет с увеличением температуры.

Поскольку с увеличением температуры K_p увеличивается, значит, реакция эндотермическая $\Delta_r H^0 > 0$, с увеличением температуры равновесие смещается в сторону продуктов реакции.

Задача.

При каком соотношении парциальных давлений газообразных компонентов реакции и 298К



возможно ее самопроизвольное протекание в прямом направлении?

Решение.

Критерий самопроизвольного протекания реакции: $\Delta_r G_{298} < 0$

По уравнению изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta_r G_{298} = \Delta_r G_{298}^0 + RT \cdot \ln \frac{\bar{p}_{\text{CO}}^2}{\bar{p}_{\text{CO}_2}} < 0$$

$$120,15 + 8,31 \cdot 298 \cdot \ln \frac{\bar{p}_{\text{CO}}^2}{\bar{p}_{\text{CO}_2}} < 0$$

$$\ln \frac{\bar{p}_{\text{CO}}^2}{\bar{p}_{\text{CO}_2}} < -48,5$$

$$\frac{\bar{p}_{\text{CO}}^2}{\bar{p}_{\text{CO}_2}} < -10^{-21}$$

Химическая кинетика – раздел физической химии, изучающий скорости, механизмы и факторы, влияющие на скорость реакции.

Скорость реакции – это изменение количества вещества в единицу времени в единице реакционного пространства.

Закон действующих масс - скорость химической реакции пропорциональна произведению текущих концентраций реагирующих веществ:

$$v = k \prod_{i=1}^n C_{A_i}^a$$

k – константа скорости химической реакции, C_{A_i} – текущая концентрация i -го реагента, a – порядок реакции по i -му реагенту.

Порядок реакции a – формальная величина, с математической точки зрения – это «подгоночный параметр», который позволяет описывать кинетические кривые законом действующих масс с приемлемой точностью.

В случае, когда закон относится к элементарному акту химической реакции, величина частного порядка реакции по i -му компоненту « a » совпадает со стехиометрическим коэффициентом i -го компонента и принимает значения 1, 2, реже 3.

Реакция нулевого порядка

Зависимость концентрации от времени $C_A = C_{A0} - k_0 \cdot \tau$

C_{A0} - начальная концентрация вещества А, C_A – концентрация вещества А через время τ , k_0 – константа скорости реакции нулевого порядка, [моль/л·сек], τ – время, сек.

Время, необходимое для достижения концентрации C_A :

$$\tau = \frac{1}{k_0} \cdot (C_{A0} - C_A)$$

Период полупревращения, т.е. время, в течение которого вступит в реакцию половина первоначально взятого вещества, $C_A = 0,5C_{A0}$

$$\tau_{1/2} = \frac{C_{A0}}{2k_0}$$

Реакция первого порядка.

Зависимость концентрации от времени $C_A = C_{A0} \cdot e^{-k_1 \tau}$

Константа скорости реакции первого порядка:

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} = \frac{2,303}{\tau} \lg \frac{C_{A0}}{C_A} = \frac{1}{\text{сек}}$$

Период полупревращения $C_A = 0,5C_{A0}$ не зависит от начальной концентрации:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{C_{A0}}{\frac{1}{2} C_{A0}} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,693}{k_1}$$

Реакция второго порядка.

Кинетическая кривая реакций 2-ого порядка: $\frac{1}{C_A} = k \cdot \tau + \frac{1}{C_{A0}}$

Константа скорости реакции второго порядка: $k_2 = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{C_{A0} - C_A}{C_A \cdot C_{A0}} = \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{сек}}$

Период полупревращения $C_A = 0,5C_{A0}$ реакции второго порядка:

$$k_2 = \frac{1}{\tau_{1/2} \cdot C_{A0}} \quad \tau_{1/2} = \frac{1}{k_2 \cdot C_{A0}}$$

Реакции третьего порядка.

Кинетическая кривая реакций 3-ого порядка:

$$\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A0}^2} = 2 \cdot k_3 \cdot \tau \quad C_A^2 = \frac{C_{A0}^2}{1 + 2k_3 C_{A0}^2 \tau}$$

Константа скорости реакции третьего порядка:

$$k_3 = \frac{1}{2\tau} \cdot \left(\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A0}^2} \right) = \frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{сек}}$$

Период полупревращения:

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2k_3 C_{A0}^2}$$

Правило Вант Гоффа: в условиях не слишком высоких и низких температур скорость большинства химических реакций увеличивается в 2...4 раза при повышении температуры на 10°C .

$$v_2 = v_1 \gamma^{\frac{(T_2 - T_1)}{10}}$$

v_2 и v_1 – скорости реакции при температурах T_2 и T_1 , γ – температурный коэффициент, показывающий во сколько раз возрастает скорость при увеличении температуры на 10°C .

Уравнение Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}$$

k – константа скорости реакции, k_0 – предэкспоненциальный множитель, по физическому смыслу он отражает число столкновений частиц в реакционной смеси,

E_a – экспериментальная энергия активации.

Катализ – это явление изменения скорости химической реакции, вызванное особым механизмом ее протекания и обусловленное присутствием в зоне реакции катализаторов.

Катализаторы – это химические агенты, изменяющие скорость протекания химических реакций за счет включения в периодически повторяющийся цикл химических превращений, приводящих к возникновению продуктов реакции и восстановлению активного состояния катализатора.

Задача.

В реакции $A \rightarrow B + C$ с общим порядком, равным единице, константа скорости $k_1 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Определите концентрацию веществ А и В и скорость реакции через 1 час и через 5 часов, если начальная концентрация А составляла 0,2 моль/л.

Решение.

$$C = C_0 \cdot e^{-k\tau}$$

Для реакции $1-\tau C_A = 0,2 \cdot e^{-5 \cdot 10^{-5} \cdot 3600} = 0,17$ моль/лвнение:

Через 1 час: $C_A = 0,2 \cdot e^{-5 \cdot 10^{-5} \cdot 3600} = 0,08$ моль/л

Через 5 часов:

Концентрация вещества В находится по стехиометрическому соотношению веществ А и В. Из уравнения реакции следует, что концентрация вещества В возрастает на ту же величину, на какую убывает концентрация А, т. к. из 1 моль А получается $C_B = C_{0A} - C_A = 0,2 - 0,17 = 0,03$ моль/л

Через час: $C_B = C_{0A} - C_A = 0,2 - 0,08 = 0,12$ моль/л

Через 5 часов:

Скорость реакции рассчитываю $v = -\frac{dC_A}{d\tau} = k \cdot C_A$ ю:

Через час: $v = 5 \cdot 10^{-5} \cdot 0,17 = 8,5 \cdot 10^{-6}$ моль/(л·сек)

Через 5 часов: $v = 5 \cdot 10^{-5} \cdot 0,08 = 4,6 \cdot 10^{-6}$ моль/(л·сек)

Задача.

Для реакции первого порядка $A \rightarrow 2B$ определите время, за которое прореагирует 90 % вещества A. Константа скорости реакции $k_1 = 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

Решение.

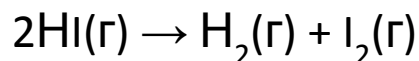
После превращения 90 % вещества A его концентрация составит 10% от начальной концентрации, т. е. $0,1 c_0$.

Из уравнения получим, что , следовательно

$$t = \ln 10 / k_1 = 23026 \text{ с} = 6,4 \text{ ч}$$

Задача.

При температуре 100°C константа скорости реакции второго порядка



равна $8,83 \cdot 10^{-16} \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$. Определите время полупревращения йодистого водорода, если начальная концентрация его равна 1 моль/л.

Решение.

Уравнение для реакции второго порядка:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_2 \cdot C_0} = \frac{1}{8,83 \cdot 10^{-16} \cdot 1} = 1,13 \cdot 10^{15} \approx 3,59 \cdot 10^7 \text{ лет}$$

Задача.

Рассчитайте изменение константы скорости реакции, имеющей энергию активации 191 кДж/моль, при увеличении температуры от 330 до 400 К.

Решение.

Зависимость константы скорости реакции от температуры определяется уравнением Аррениуса:

$$\ln k = 2,3 \lg k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}$$

Логарифм отношения констант скоростей реакции при температурах T_2 и T_1 соответственно равен:

$$\lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{2,3R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

где $R = 8,31$ Дж/(моль · К) – универсальная газовая постоянная.

Подставив в это уравнение данные задачи:

$$\lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{191 \cdot 10^3}{19,1} \cdot \left(\frac{1}{330} - \frac{1}{400} \right) \approx 5$$

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = 10^5$$

Задача 2. Концентрация, активность, сильные и слабые электролиты, pH

Раствор – гомогенная многокомпонентная система переменного состава с молекулярной раздробленностью частиц, устойчивая в течение сколь угодно долгого промежутка времени.

Концентрация вещества – физическая величина (размерная или безразмерная), определяющая количественный состав раствора, смеси или расплава. Для выражения концентрации раствора применяются различные способы:

1. Молярная концентрация – количество молей растворенного вещества в литре раствора:

$$C_M = \frac{V_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot V_{\text{р-ра}}} = \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$$

2. Молярная концентрация эквивалента, нормальная концентрация (нормальность) – количество молей химического эквивалента растворенного вещества

$$C_N = \frac{V_{\text{экв. в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{экв}} \cdot V_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot Z_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot V_{\text{р-ра}}} = \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$$

$Z_{\text{в-ва}}$ – число эквивалентности

3. Массовая концентрация – масса растворенного вещества в литре раствора, титр раствора – масса растворенного вещества в 1 см³ раствора

$$\rho_{\text{в}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{\text{Г}}{\text{Л}} \quad \Gamma = \frac{m_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{\text{Г}}{\text{МЛ}}$$

4. Моляльная концентрация (моляльность) – количество молей растворенного вещества в 1000 граммах растворителя

$$C_m = \frac{V_{\text{в-ва}}}{1000 \text{ гр. р-теля}} = \frac{\text{МОЛЬ}}{1000 \text{ гр. р-теля}}$$

Задача 2. Концентрация, активность, сильные и слабые электролиты, pH

Доли (безразмерные величины):

1. Массовая доля – отношение массы растворенного компонента к общей массе раствора:

$$\omega_{\text{в-ва}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{\rho \cdot V_{\text{р-ра}}}$$

2. Молярная доля – отношение числа молей одного из компонентов раствора к сумме молей всех компонентов раствора:

$$X_{\text{в-ва}} = \frac{n_{\text{в-ва}}}{\sum n_i}, \quad \sum n_i = n_{\text{в-ва}} + n_1 + n_2 + \dots + n_i$$

3. Объемная доля (для смесей газов и растворов ж-ж) – отношение объема растворенного компонента к сумме объемов растворителя и растворенного вещества до начала процесса растворения:

$$X_{\text{в-ва}} = \frac{V_{\text{в-ва}}}{V_{\text{в-ва}} + V_{\text{р-теля}}}$$

Активность связана с концентрацией соотношением: $a = \gamma c$, где γ – коэффициент активности. Относительная безразмерная активность:

$$\bar{a} = \frac{a, \text{ моль/л}}{1, \text{ моль/л}}$$

Задача 2. Концентрация, активность, сильные и слабые электролиты, pH

Задача.

Рассчитайте молярную и нормальную концентрации, титр раствора ортофосфорной кислоты с массовой долей вещества 49 % и плотностью $\rho = 1,33 \text{ г/см}^3$

Решение.

Масса 1 л раствора равна: $1,33 \cdot 1000 = 1330 \text{ г}$.

По условию - в 100 г раствора содержится 49 г H_3PO_4 ,
тогда в 1330 г (т.е. в 1 л раствора) содержится: $49 \cdot 1330 / 100 = 651,7 \text{ г}$.

Массовая концентрация (титр) раствора: $651,7 \text{ г/л}$ или $0,652 \text{ г/мл}$

Молярная масса H_3PO_4 равна: $3 + 31 + 64 = 98 \text{ г/моль}$;

молярная масса эквивалента равна соответственно: $98 / 3 = 32,6 \text{ г/моль}$

Это составляет $651,7 / 98 = 6,65$ молей или $651,7 / 32,6 = 19,9$ молей эквивалентов.

Следовательно, в 1 л раствора содержится $6,65$ молей, или $19,9$ молей эквивалентов H_3PO_4 .

Титр: $0,652 \text{ г/мл}$

Молярная концентрация: $M = 6,65 \text{ моль/л}$

Нормальная концентрация: $N = 19,9 \text{ моль-экв/л}$.

Задача 2. Концентрация, активность, сильные и слабые

Электrolитическая диссоциация называют процесс распада вещества на ионы при его растворении в результате гидратации (сольватации).

Электrolит - это система, содержащая способные к самостоятельному существованию ионы, и обладающая ионной проводимостью.

Электrolитическая диссоциация является обратимым процессом, поэтому для реакции: $KA \leftrightarrow K^{n+} + A^{m-}$

Константа равновесия, называемой константой диссоциации:

$$K_{\text{дисс}} = \frac{[K^{n+}][A^{m-}]}{[KA]}$$

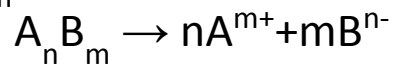
Степень диссоциации α – отношение числа распавшихся на ионы частиц к общему числу растворившихся $\alpha = \frac{N_{\text{дисс}}}{N_0}$

Сильные электrolиты полностью диссоциируют в растворе, $\alpha=1$. Для слабых электrolитов $\alpha < 1$.

Задача 2. Концентрация, активность, сильные и слабые электролиты, pH

Сильные электролиты ($\alpha=1$).

Для сильного электролита $A_n B_m$, диссоциирующего по уравнению:



Коэффициент активности равен

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[n+m]{\gamma_{A^{m+}}^n \cdot \gamma_{B^{n-}}^m}$$

Ионной силой раствора называется полусумма произведений относительных концентраций всех ионов, присутствующих в растворе, на их заряд:

$$I = \frac{1}{2} \sum \bar{c}_i \cdot z_i^2$$

Слабые электролиты ($\alpha < 1$).

Закон Оствальда:

$$K_d = \frac{\alpha \bar{c} \cdot \alpha \bar{c}}{\bar{c} \cdot (1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 \bar{c}^2}{\bar{c} \cdot (1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 \bar{c}}{1 - \alpha}$$

Закон разбавления Оствальда:

Если $\alpha \ll 1$, закон Оствальда упрощается:

$$K_d \approx \alpha^2 \bar{c} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дисс}}}{\bar{c}}}$$

Задача 2. Концентрация, активность, сильные и слабые электролиты, pH

Самопроизвольная диссоциация воды называется самоионизацией или автопротолизом.

Константа диссоциации воды $K_{\text{дисс}} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \approx \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,6 \cdot 10^{-16}$ (при 298 К)

Концентрация молекул воды в 1 литре воды: $[\text{H}_2\text{O}] = 1000 \text{ (г/л)} / 18 \text{ (г/моль)} = 55,56 \text{ моль/л}$

$$K_{\text{дисс}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 1,6 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{в}}$$

$K_{\text{в}}$ – называют ионным произведением воды.

Для характеристики кислотности среды введен показатель pH, равный:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$$

по аналогии показатель содержания ионов OH⁻:

$$\text{pOH} = -\lg a_{\text{OH}^-}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

1. Концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов равны, раствор называют нейтральным, pH = 7.
2. Концентрации ионов водорода больше концентрации гидроксид-ионов, раствор называют кислым, pH < 7.
3. Концентрации ионов водорода меньше концентрации гидроксид-ионов, раствор называют щелочным, pH > 7.

Задача 2. Концентрация, активность, сильные и слабые

Рассчет рН сильных электролитов.

а) для кислот: $I_{p-pa} = 0,5 \cdot \sum (c_i \cdot z_i^2)$

γ_{H^+} (по таблице или формуле)

$$a_{H^+} = \gamma_{H^+} \cdot c_{H^+}$$

$$pH = -\lg a_{H^+}$$

б) для оснований:

$$I_{p-pa} = 0,5 \cdot \sum (c_i \cdot z_i^2)$$

γ_{OH^-} (по таблице или формуле)

$$a_{OH^-} = \gamma_{OH^-} \cdot c_{OH^-}$$

$$pH = 14 + \lg a_{OH^-}$$

Рассчет рН слабых электролитов.

Для разбавленного раствора слабого электролита можно принять, что активность равна концентрации: $a_{H^+} \approx c_{H^+}$.

Концентрация ионов водорода в растворе связана с начальной концентрацией через степень диссоциации:

$$c_{H^+} = \alpha \cdot c_0$$

$$\text{Для слабых кислот: } \alpha = \sqrt{\frac{K_{дисс}}{c}} \quad c_{H^+} = \sqrt{K_{дисс} \cdot c_0} \quad pH = -\lg \sqrt{K_{дисс} \cdot c_0}$$

$$\text{Для слабых оснований: } c_{OH^-} = \sqrt{K_{дисс} \cdot c_0} \quad pH = 14 + \lg \sqrt{K_{дисс} \cdot c_0}$$

Задача 2. Концентрация, активность, сильные и слабые электролиты, pH

Задача

Рассчитать pH 0,05 М раствора NaOH.

Решение

$\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ - сильное основание

$I = 1/2(0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2) = 0,05$. Значение $I = 0,05$ есть в таблице, $\gamma_{\text{OH}^-} = 0,85$

$a_{\text{OH}^-} = \gamma_{\text{OH}^-} \cdot c_{\text{OH}^-} = 0,85 \cdot 0,05 = 0,043$ $\text{pH} = 14 + \lg a_{\text{OH}^-} = 14 - 1,37 = 12,63$.

Задача

Рассчитайте pH 0,02 М раствора H_2SO_4

Решение.

$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

Серная кислота – сильный электролит, полностью диссоциирует на ионы.

Концентрация ионов водорода 0,04 моль/л, концентрация ионов SO_4^{2-} - 0,02 моль/л.

Для расчета pH раствора сильного электролита необходимо использовать

активности $a_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{H}^+}$, $\text{pH} = -\lg I = \frac{1}{2} (\overline{c_{\text{H}^+}} \cdot Z_{\text{H}^+}^2 + \overline{c_{\text{SO}_4^{2-}}} \cdot Z_{\text{SO}_4^{2-}}^2) = \frac{1}{2} (0,04 \cdot 1^2 + 0,02 \cdot 2^2) = 0,06$
необходимо рассчитать ионную силу раствора.

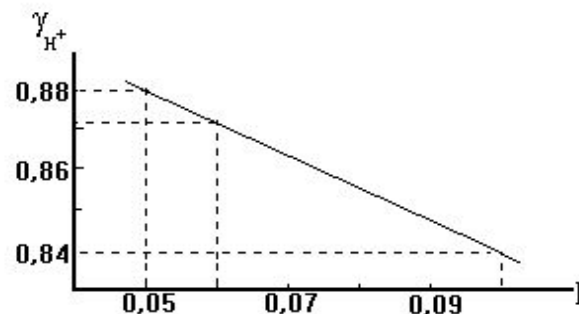
По табличным данным строят график:

Коэффициент активности для $I = 0,06$

находят методом интерполяции, допуская

линейную зависимость γ от I в данном интервале.

Для $I = 0,06$, $\gamma = 0,872$. $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg(0,872 \cdot 0,04) = 1,46$.



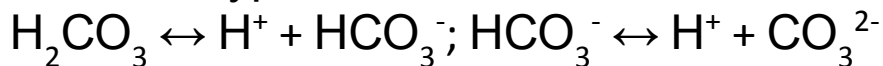
Задача 2. Концентрация, активность, сильные и слабые электролиты, pH

Задача

Рассчитайте pH 0,02 М раствора H_2CO_3

Решение:

Запишем уравнение диссоциации слабого электролита:



Из табличных данных

$$K_{\text{Д1}} = 4,45 \cdot 10^{-7}, K_{\text{Д2}} = 4,80 \cdot 10^{-11},$$

Поскольку $K_{\text{Д1}}$ больше $K_{\text{Д2}}$ на несколько порядков, то можно учитывать только ионы H^+ , образующиеся по первой ступени диссоциации.

На основании закона Оствальда:

$$\alpha = \frac{-K_{\text{дисс1}} \pm \sqrt{K_{\text{дисс1}}^2 + 4c_0 \cdot K_{\text{дисс1}}}}{2c_0} = \frac{-4,45 \cdot 10^{-7} + \sqrt{19,8 \cdot 10^{-14} + 4 \cdot 2 \cdot 4,45 \cdot 10^{-7}}}{2 \cdot 2 \cdot 10^{-3}} = 1,5 \cdot 10^{-2}$$

В данном случае можно рассчитать α и по упрощенному выражению (закону разбавления Оствальда):

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дисс1}}}{c_0}} = \sqrt{\frac{4,45 \cdot 10^{-7}}{2 \cdot 10^{-3}}} = 1,49 \cdot 10^{-3} \approx 1,5 \cdot 10^{-3}$$

Концентрация ионов H^+ равна концентрации продиссоциировавших по 1-й ступени молекул H_2CO_3 . Тогда по определению:

$$\alpha = C_{\text{H}^+} / C_0$$

$$C_{\text{H}^+} = \alpha \cdot C_0 = 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^{-2} = 3 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{Значение pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg (3 \cdot 10^{-5}) = 4,52$$

Гидролиз – реакции обмена между водой и растворенными солями. Практически все соли – сильные электролиты, которые полностью диссоциируют. Гидролизу в растворе подвергаются ионы.

Соли можно разделить на 4 типа:

1. Соли, образованные сильной кислотой и слабым основанием (NH_4NO_3 , AlCl_3 , CuSO_4 и т.д.), гидролиз по катиону. При гидролизе соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием pH снижается, раствор становится более кислым.

2. Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой (K_2SiO_3 , Na_2S , $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и т.д.), гидролиз по аниону. При гидролизе соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием pH повышается, раствор становится более щелочным.



3. Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием (NaCl , NaBr , KNO_3 и т.д.). При гидролизе соли, образованной сильной кислотой и сильным основанием изменения pH раствора не происходит. Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием гидролизу не подвергаются.

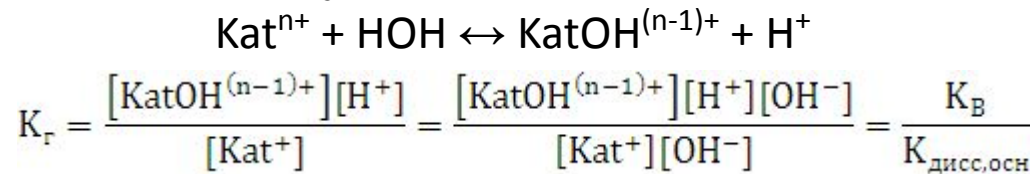
4. Соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием. Гидролиз по катиону и аниону. При гидролизе соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием, pH раствора зависит от соотношения констант диссоциации соответствующего основания и кислоты. Если $K_{\text{дисс}}(\text{основания}) > K_{\text{дисс}}(\text{кислоты})$, значит кислота будет связывать в недиссоциированные молекулы большее число ионов H^+ , т.е. раствор станет более щелочным. И наоборот, если $K_{\text{дисс}}(\text{основания}) < K_{\text{дисс}}(\text{кислоты})$, раствор станет более кислым.

Количественной характеристикой глубины протекания гидролиза является **степень гидролиза** β :

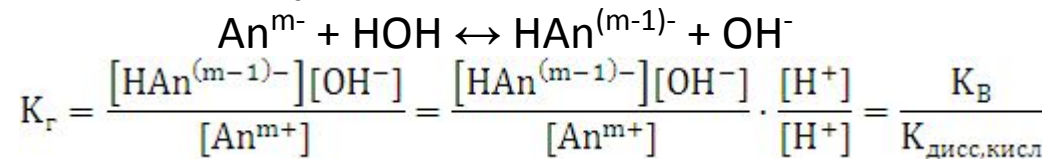
$$\beta = \frac{c_r}{c_0} < 1$$

c_r – равновесная концентрация гидролизованых ионов, c_0 – исходная концентрация ионов соли.

Константа гидролиза по катиону:



Константа гидролиза по аниону:



Степень гидролиза связана с константой гидролиза и исходной концентрацией гидролизующихся ионов соотношением, аналогичным закону Оствальда:

$$K_r = \frac{\beta^2 \bar{c}_0}{(1 - \beta)}$$

Если $\beta \ll 1$, то

$$K_r = \beta^2 \bar{c}_0 \text{ и } \beta = \sqrt{\frac{K_r}{c_0}} \quad c_{\text{H}^+} = \beta \cdot c_0 \text{ и } \text{pH} = -\lg c_{\text{H}^+} = \beta \cdot c_0$$

Задача

Рассчитать K_{Γ} , β и pH 0,01 М раствора K_2SO_3 .

Решение

КОН – сильное основание, H_2SO_3 – слабая кислота. Гидролиз по SO_3^{2-} :

1-ая ступень: $SO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow HSO_3^- + OH^-$

$$K_{\Gamma 1} = \frac{K_B}{K_{\text{дисс},2}} = \frac{10^{-14}}{6,3 \cdot 10^{-8}} = 1,59 \cdot 10^{-7}$$

2-ая ступень: $HSO_3^- + H_2O \leftrightarrow H_2SO_3 + OH^-$

$$K_{\Gamma 2} = \frac{K_B}{K_{\text{дисс},1}} = \frac{10^{-14}}{1,7 \cdot 10^{-2}} = 5,9 \cdot 10^{-13}$$

$K_{\Gamma 1} > K_{\Gamma 2}$
Если $\beta \ll 1$

$$\beta = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{c_0}} = \sqrt{\frac{1,59 \cdot 10^{-7}}{0,01}} = 4 \cdot 10^{-3}$$

$$C_{OH^-} = \beta \cdot c_0 = 4 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2} = 4 \cdot 10^{-5}$$

$$pH = 14 + \lg C_{OH^-} = 14 - 4,4 = 9,6$$

Задача 2. Малорастворимые соединения

В насыщенных растворах сильных электролитов между твердой фазой и ионами, перешедшими в раствор, устанавливается равновесие:



величина константы равновесия определяется только произведением активностей ионов в растворе и не зависит от активности компонентов твердой фазы, активностью которых равны 1.

$$K_c = \frac{\bar{a}_{A^{m+}}^n \cdot \bar{a}_{B^{n-}}^m}{\bar{a}_{A_n B_m}} = \frac{\bar{a}_{A^{m+}}^n \cdot \bar{a}_{B^{n-}}^m}{1} = \text{ПР}_{A_n B_m} = \bar{a}_{A^{m+}}^n \cdot \bar{a}_{B^{n-}}^m$$

Произведение растворимости ПР - произведение активностей ионов, содержащихся в насыщенном растворе электролита, в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, есть величина постоянная. ПР зависит от температуры, природы электролита и растворителя, но не зависит от

активности ионов.

Растворимость c_p - это концентрация вещества в насыщенном растворе электролита для реакции $A_n B_{m(ТВ)} \leftrightarrow nA^{m+}_{(р)} + mB^{n-}_{(р)}$, относительные концентрации компонентов равны:

$$\bar{c}_{A^{m+}} = n\bar{c}_{A_n B_m} = n\bar{c}_p \quad \bar{c}_{B^{n-}} = m\bar{c}_{A_n B_m} = m\bar{c}_p$$

Выражение для ПР имеет вид $\text{ПР} = \bar{c}_{A^{m+}} \cdot \bar{c}_{B^{n-}} = (\gamma_{A^{m+}})^n \cdot (\gamma_{B^{n-}})^m \cdot n^n \cdot m^m \cdot (c_p)^{n+m}$

Для случая, когда $\gamma \rightarrow 1$:

$$\bar{c}_p = \sqrt[n+m]{\frac{\text{ПР}}{n^n \cdot m^m}}$$

Значения ПР протабулированы.

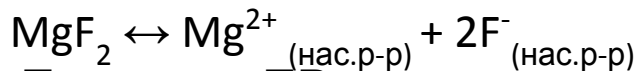
Если $ПР_{p.} = \bar{a}_{A^{m+}}^n \cdot \bar{a}_{B^{n-}}^m > ПР_{A_n B_m}$ выпадет.

Если $ПР_{p.} = \bar{a}_{A^{m+}}^n \cdot \bar{a}_{B^{n-}}^m < ПР_{A_n B_m}$ не выпадет.

Задача

Определить растворимость c_p MgF_2 , в растворе если $ПР(MgF_2) = 4 \cdot 10^{-9}$

Решение:



Поскольку ПР имеет малое значение, можно принять, что

$$a_{Mg^{2+}} \approx [Mg^{2+}], \text{ а } a_{F^{-}} \approx [F^{-}]$$

В насыщенном растворе $[Mg^{2+}] = c_p$, $[F^{-}] = 2c_p$

$$ПР(MgF_2) = [Mg^{2+}] \cdot [F^{-}]^2 = c_p \cdot (2c_p)^2 = 4c_p^3 = 4 \cdot 10^{-9}$$

$$c_p = \sqrt[3]{\frac{ПР}{4}} = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 10^{-9}}{4}} = 10^{-3} \text{ моль/л}$$

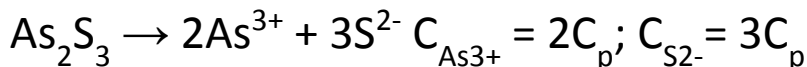
Задача.

Рассчитайте ПР As_2S_3 , если растворимость этого соединения в воде составляет

$$C_p = 2,146 \cdot 10^{-5} \cdot 1000 / 264 \cdot 100 = 8,13 \cdot 10^{-7} \text{ (моль/л)}$$

Решение.

Из уравнения диссоциации сульфида мышьяка определим молярную концентрацию ионов в растворе:



Поскольку растворимость соли очень мала и другие ионы в растворе

отсутствуют, то $a_i \approx C_i$ и $ПР(As_2S_3) = (C_{As^{3+}})^2 \cdot (C_{S^{2-}})^3 = (2C_p)^2 \cdot (3C_p)^3 = 108 \cdot (C_p)^5 = 108 \cdot (8,13$

$$\cdot 10^{-7})^5 \approx 3,84 \cdot 10^{-29}$$

Задача 3,4. Электрохимические процессы

Процессы взаимного превращения химической и электрической форм энергии называют электрохимическими процессами. Раздел химии, изучающий электрохимические процессы, называют электрохимией.

Электрохимические процессы:

- 1) процессы превращения химической энергии в электрическую, протекающие в электрохимических устройствах, называемых химическими источниками тока;
- 2) процессы превращения электрической энергии в химическую, протекающие в электрохимических устройствах, называемых электролизерами.

По типу переноса заряда проводники электрического тока разделяют на:

- 1) проводники первого рода - ток переносят электроны (металлы, полупроводники),
- 2) проводники второго рода - ток переносят ионы (растворы и расплавы электролитов).

Электродом называют проводник 1-го рода, находящийся в контакте с проводником 2-го рода.

Для вычисления реального потенциала полуреакции: $aOx + ne \rightarrow bRed$, используют уравнение Нернста

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\bar{a}_{Ox}^a}{\bar{a}_{Red}^b} \right) \quad E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \left(\frac{\bar{a}_{Ox}^a}{\bar{a}_{Red}^b} \right)$$

Где $E_{Ox/Red}^0$ - стандартный потенциал, В; R- универсальная газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; T- абсолютная температура, К; n- число электронов, участвующих в полуреакции; F- постоянная Фарадея $96500 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$; a - активности окисленной и восстановленной форм

Задача 3,4. Электрохимические процессы

Уравнение Нернста для расчета потенциала **металлического электрода**:

$$E_{M^{n+}/M^0} = E_{M^{n+}/M^0}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \bar{a}_{M^{n+}}$$

Для 298 К, переходя к десятичному логарифму:

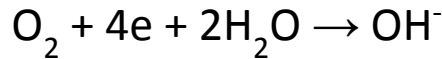
$$E_{M^{n+}/M^0} = E_{M^{n+}/M^0}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \bar{a}_{M^{n+}}$$

Для **водородного электрода** потенциалопределяющая реакция: $2H^+_{(p)} + 2e \leftrightarrow H_{2(g)}$

$$E_{2H^+/H_2}^p = E_{2H^+/H_2}^0 + \frac{RT}{2F} \lg \left(\frac{a_{H^+}^2}{p_{H_2}} \right)$$

$$E_{2H^+/H_2}^p = -0,0295 \lg \bar{p}_{H_2} - 0,059 \text{pH}$$

Для **кислородного электрода** потенциалопределяющая реакция:



$$E_{O_2/OH^-}^p = E_{O_2/OH^-}^0 + \frac{RT}{4F} \lg \left(\frac{\bar{p}_{O_2} \cdot a_{H_2O}^2}{a_{OH^-}^4} \right)$$

Стандартный потенциал кислородного электрода $E_{O_2/OH^-}^0 = 0,401 \text{ В}$ (при $p_{O_2}=1$ и $a_{OH^-}=1 \text{ моль/л}$) по водородной шкале. При 298 К, учитывая, что $\text{pH}=14-\text{pOH} = 14 + \lg(a_{OH^-})$, получают выражение для потенциала кислородного электрода:

$$E_{O_2/OH^-}^p = 1,23 + 0,0147 \lg \bar{p}_{O_2} - 0,059 \text{pH}$$

Задача 3,4. Электрохимические процессы

Количественно электрохимические превращения веществ подчиняются двум законам Фарадея:

1) Масса или количество вещества, претерпевшего превращение на электроде при протекании постоянного тока, прямо пропорционально количеству прошедшего электричества.

2) Массы веществ, прореагировавших на электродах при постоянном количестве электричества относятся друг к другу как молярные массы их эквивалентов. Для электрохимического превращения 1 моль эквивалента вещества требуется одинаковое количество электричества F , называемое числом Фарадея.

Для массы вещества:

$$m_i = \frac{M_{\text{экв}i} \cdot Q}{F} = \frac{M_{\text{экв}i} \cdot I \cdot t}{F} = \frac{M_i \cdot I \cdot t}{n \cdot F}$$

Для объема газообразных веществ: $V_i = \frac{V_{\text{экв}i} \cdot Q}{F} = \frac{V_{\text{экв}i} \cdot I \cdot t}{F}$

m_i – масса i -го вещества, прореагировавшего на электроде, г;

V_i – объем газообразного вещества, прореагировавшего на электроде, л;

$M_{\text{экв}i}$ – молярная масса эквивалентов i -го вещества, г/моль, $M_{\text{экв}i} = M/n$

$V_{\text{экв}i}$ – объем моль-эквивалента газа, л/моль, $V_{\text{экв}i} = V/n$

Q – количество прошедшего электричества, Кл; $Q = I \cdot t$; I – сила тока, А; t – время,

При нормальных условиях (н.у.) 1 моль любого газа занимает объем 22,4 л, поэтому объем 1 моля эквивалента водорода при н.у. составляет $V_{\text{экв}H_2}^0 = V_{\text{экв}Cl_2}^0 = 11,2$ л, а кислорода - $V_{\text{экв}O_2}^0 = 5,6$ л

Задача 3,4. Электрохимические процессы

Количество моль-эквивалентов веществ, испытывавших электрохимические превращения на катоде и аноде, выраженные в моль-эквивалентах, равны между собой $n_{\text{ЭКВ}}^{\text{К}} = n_{\text{ЭКВ}}^{\text{А}}$.

На практике при протекании на электроде нескольких параллельных реакций фактическая масса превращенного i -го вещества $m_{i\text{факт}}$ меньше, чем рассчитанная m_i , т.к. на превращение i -го вещества тратится только доля общего количества электричества, называемая выходом по току:

$$B_i = \frac{Q_i}{Q} \quad B_i = \frac{m_{i\text{факт}}}{m_i}$$

Q_i – количество электричества, израсходованное на превращение i -го вещества.

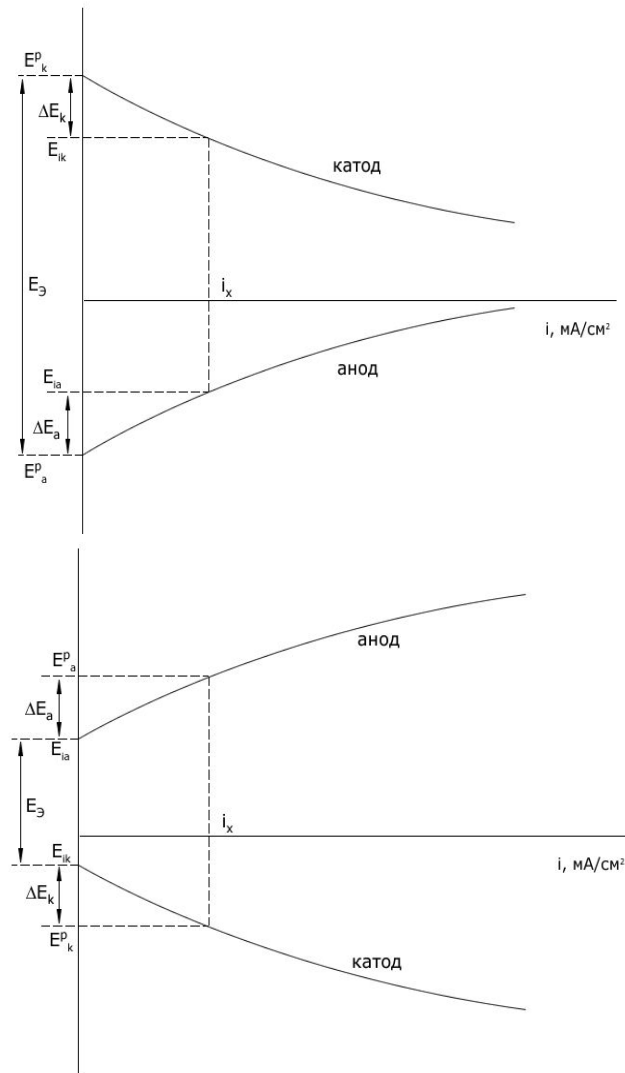
Если на электроде протекает только одна реакция, то выход по току превращенного вещества B_i равен 1.

В случае, когда $B_i < 1$

$$m_i = \frac{M_{\text{ЭКВ}i} \cdot Q \cdot B_i}{F} = \frac{M_{\text{ЭКВ}i} \cdot I \cdot t \cdot B_i}{F} = \frac{M_i \cdot I \cdot t \cdot B_i}{n \cdot F}$$

Задача 3,4. Электрохимические процессы

Поляризация – изменение потенциала электрода при прохождении электрического тока: $\Delta E = E_i - E$, ΔE – поляризация; E_i – потенциал электрода при прохождении тока; E – равновесный потенциал.



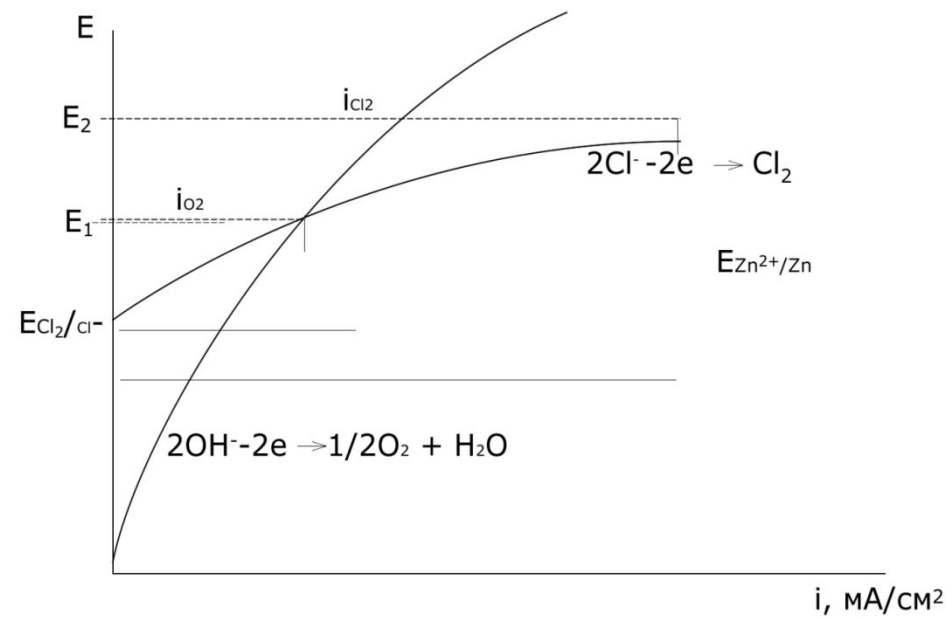
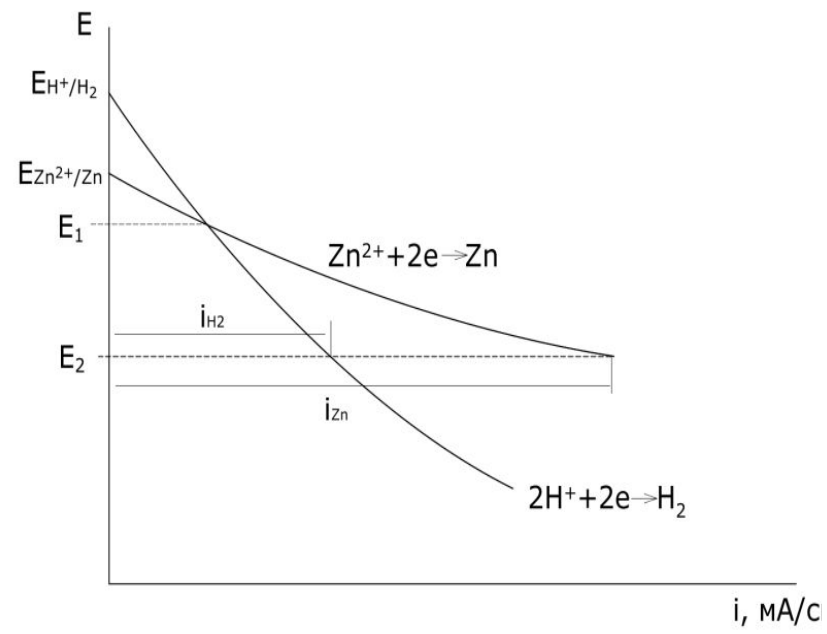
В работающем ГЭ при прохождении тока I напряжение U меньше ЭДС из-за явления поляризации катода ($\Delta E_{\text{к}}$) и анода ($\Delta E_{\text{а}}$) и омического падения напряжения на сопротивлении r_1 в проводниках с электронной проводимостью (проводниках первого рода) и на сопротивлении r_2 в электролите (проводнике второго рода):

$$U = E_{\text{Э}} - \Delta E_{\text{к}} - \Delta E_{\text{а}} - I(r_1 + r_2)$$

В работающем электролизере разность потенциалов электродов больше минимальной разности равновесных потенциалов $U_{\text{р}}$ – напряжения разложения:

$$U = U_{\text{р}} + \Delta E_{\text{к}} + \Delta E_{\text{а}} + I(r_1 + r_2)$$

Задача 3,4. Электрохимические процессы

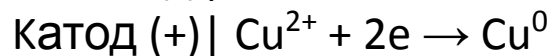
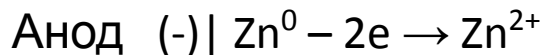


Задача 3. Гальванический элемент

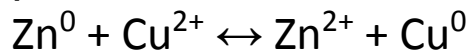
Гальваническим элементом (ГЭ) называется электрохимическая система, в которой химическая энергия превращается в электрическую.

Процессы окисления – анодные процессы, электроды называются анодами.
Процессы восстановления – катодные процессы, электроды называются катодами.

Гальванический элемент Даниэля-Якоби:



Суммируя анодную и катодную реакции, получают уравнение токообразующей реакции (ТОР):



Максимальная разность потенциалов электродов, которая может быть получена при работе гальванического элемента, называется электродвижущей силой (ЭДС) элемента. Она равна разности равновесных потенциалов катода и анода элемента:

$$E = E_k - E_a$$

Максимальная электрическая работа гальванического элемента при превращении одного моля вещества $A_{\text{Э}}^{\text{max}}$ равна:

$$A_{\text{Э}}^{\text{max}} = nFE_{\text{Э}} \quad A_{\text{р}}^{\text{max}} = -\Delta_r G$$

Поскольку

$$A_{\text{Э}}^{\text{max}} = A_{\text{р}}^{\text{max}}, \text{ то } -\Delta_r G = nFE_{\text{Э}}$$

Задача 3. Гальванический элемент

В общем случае, для ТОР реакции $bB + dD \rightarrow lL + mM$, протекающей в ГЭ при стандартных состояниях веществ при $T = 298 \text{ K}$, энергия Гиббса рассчитывается по табличным значениям по уравнению:

$$\Delta_{\text{ТОР}}G^0 = l\Delta_f G^0_L + m\Delta_f G^0_M - b\Delta_f G^0_B - d\Delta_f G^0_D$$

$$\Delta_{\text{ТОР}}G = \Delta_r G^0 - RT \ln \left(\frac{\bar{a}_B^{-b} \cdot \bar{a}_D^{-d}}{\bar{a}_L^{-l} \cdot \bar{a}_M^{-m}} \right) \quad \Delta_{\text{ТОР}}G = \Delta_r G^0 - RT \ln \left(\frac{\bar{p}_B^{-b} \cdot \bar{p}_D^{-d}}{\bar{p}_L^{-l} \cdot \bar{p}_M^{-m}} \right)$$

$$E_{\text{Э}} = -\frac{\Delta_r G^0}{nF} + \frac{RT \ln \left(\frac{\bar{p}_B^{-b} \cdot \bar{p}_D^{-d}}{\bar{p}_L^{-l} \cdot \bar{p}_M^{-m}} \right)}{nF}$$

Стандартной называется ЭДС элемента, в котором относительные парциальные давления исходных веществ и продуктов реакции или их активности равны единице.

Стандартную ЭДС ГЭ можно определить двумя способами.

Первый способ - по уравнению $E_{\text{ТОР}}^0 = \Delta_{\text{ТОР}}G^0/nF$

Второй способ – по уравнению $E_{\text{ТОР}}^0 = E_{\text{К}}^0 - E_{\text{А}}^0$, по табличным значениям стандартных потенциалов катода и анода.

Стандартной называется ЭДС элемента, в котором относительные парциальные давления исходных веществ и продуктов реакции или их активности равны единице.

Стандартную ЭДС ГЭ можно определить двумя способами.

Первый способ - по уравнению $E^0_{\text{ТОР}} = \Delta_{\text{ТОР}} G^0 / nF$

Второй способ – по уравнению $E^0_{\text{ТОР}} = E^0_{\text{К}} - E^0_{\text{А}}$, по табличным значениям стандартных потенциалов катода и анода.

Задача.

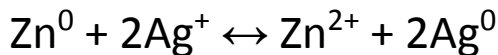
Рассмотрите работу серебряно-цинкового гальванического элемента. Напишите катодные и анодные процессы, рассчитайте стандартную ЭДС элемента при 298 К двумя способами. Рассчитайте, как изменится масса катода при работе этого элемента в течение 12 часов при нагрузке $I = 5 \text{ А}$.

Решение.

Значения стандартных электродных потенциалов Zn и Ag из таблицы:

$$E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0,799 \text{ В}, E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763 \text{ В}$$

Поскольку $E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} > E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$, электроны будут переходить от цинкового электрода к серебряному. Тогда серебряный электрод – катод, цинковый электрод – анод.



1-й способ расчета стандартной ЭДС:

$$E^0_{\text{ТОР}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = +0,799 \text{ В} - (-0,763 \text{ В}) = 1,562 \text{ В}$$

2 способ:

$$\Delta_{\text{ТОР}} G^0 = \Delta_f G^0_{\text{Zn}^{2+}} + 2\Delta_f G^0_{\text{Ag}} - \Delta_f G^0_{\text{Zn}} - 2\Delta_f G^0_{\text{Ag}^+} = -301360 \text{ Дж}$$

$$E^0_{\text{Э}} = \frac{\Delta_{\text{ТОР}} G^0}{nF} = \frac{-301360}{2 \cdot 96500} = -1,561 \text{ В}$$

Значения стандартных ЭДС, рассчитанных разными способами практически совпе

$$m_i = \frac{M_{\text{экв}i} \cdot Q \cdot \nu_i}{F} = \frac{M_{\text{экв}i} \cdot I \cdot t}{F} = \frac{M_i \cdot I \cdot t}{n \cdot F} = \frac{107,87 \cdot 5 \cdot 12 \cdot 3600}{1 \cdot 96500} = 241,45 \text{ г}$$

Задача.

Рассчитать ЭДС серебряно – цинкового ГЭ при $T = 298 \text{ K}$, если активность Zn^{2+} и Ag^+ равны по 0,01 моль/л.

Решение.

Равновесные потенциалы электродов рассчитывают по уравнению Нернста для металлических электродов:

$$E_k = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg 0,01 = 0,799 + \frac{0,059}{1} (-2) = 0,681 \text{ В}$$
$$E_a = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg 0,01 = -0,763 + \frac{0,059}{2} (-2) = -0,822 \text{ В}$$
$$E_{\text{Э}} = E_k - E_a = 0,681 - (-0,822) = 1,503 \text{ В}$$

Задача.

Рассчитайте величину максимальной электроэнергии, которая может быть выработана серебряно – цинковым ГЭ при уменьшении массы анода на 1 г в результате протекания электрохимической реакции при $T=298\text{ К}$ и активностях Zn^{2+} и Ag^+ равных по 0,01 моль/л.

Решение.

Анодом ГЭ является цинковый электрод. Количество электричества Q , прошедшего через электродную поверхность, рассчитывается из объединенного закона Фарадея:

$$Q = \frac{m_{\text{Zn}} \cdot F \cdot n}{M_{\text{Zn}}} = \frac{1 \cdot 96500 \cdot 2}{65,4} = 2952 \text{ Кл}$$

Максимально выработана энергия $E_{\text{Э}} = Q \cdot E_{\text{Э}} = 2952 \cdot 1,503 = 4436 \text{ Дж}$

Задача 3 или 4. Электролиз

Электролиз – процессы, происходящие на электродах под действием тока, подаваемого от внешнего источника. При электролизе происходит преобразование электрической работы в химическую.

Минимальная работа, приложенная к системе равна изменению энергии Гиббса:

$$A_{\min} = \Delta G \quad \Delta G = nFU_{\min} \quad U_{\min} = E_{\Theta} = E_A - E_K$$

Потенциал разложения или выделения: минимальное напряжение, при котором процесс электролиза становится возможным.

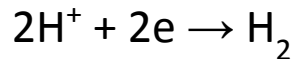
Чтобы правильно определить процессы электролиза, необходимо:

- 1) рассмотреть ионный состав электролита;
- 2) распределить ионы по электродам;
- 3) определить равновесные потенциалы возможных процессов. Для расчета равновесных потенциалов возможных процессов, используется уравнение Нернста. Если не указаны конкретные условия, то для оценочной характеристики процессов используются стандартные потенциалы материала анода $E_{M^{n+}/M}^0$, анионов E_{An/An^m}^0 и катионов $E_{Kat^{n+}/Kat}^0$;
- 4) Записать электродные процессы после сравнения электродных потенциалов. При относительно малом отличии равновесных потенциалов (менее 0,8÷1,0 В) на электродах возможно параллельное протекание нескольких процессов. Если на электроде идут одновременно несколько процессов, то доля $\beta_j = \frac{Q_j}{Q}$ (электричества, пошедшего на каждый из процессов, называется выходом по β_j):

где Q_j – количество электричества, пошедшее на конкретный процесс; Q – общее количество электричества, прошедшее через электрохимическую систему.

Катодные процессы – восстановление окислителей, в первую очередь протекает реакция с наиболее положительным потенциалом. Для катодного восстановления при электролизе водного раствора электролита все окислители можно разделить на три группы.

1. Ионы металлов, потенциалы которых существенно более отрицательны, чем потенциал водородного электрода. В водных растворах разряд этих ионов практически не происходит, т.к. на катоде выделяется водород:



Данные металлы могут быть получены электролизом из расплавов солей, в которых отсутствует H^+ .

2. Окислители, потенциал которых более положителен, чем потенциал водородного электрода. При наличии в растворе этих окислителей они восстанавливаются в первую очередь, разряд ионов H^+ не происходит.

3. Ионы, потенциал которых относительно мало отличается (менее 0,8÷1,0 В) от потенциала водородного электрода.

Необходимо учитывать зависимость потенциала водородного электрода от давления и рН:

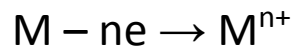
$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^p = -0,0295 \lg \bar{p}_{\text{H}_2} - 0,059\text{pH}$$

При относительном давлении $p=1$

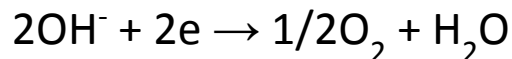
$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^p = -0,059\text{pH}$$

Анодные процессы - окисления восстановителей, в первую очередь реагируют наиболее сильные восстановители – вещества, имеющие наиболее отрицательный потенциал. На аноде при электролизе водных растворов может протекать несколько процессов:

растворение металла:



окисление ионов OH^- :



окисление других восстановителей:



1. Потенциал металлического анода имеет более отрицательное значение, чем потенциал окисления ионов OH^- или других веществ, присутствующих в растворе, в газовой фазе около электрода или на электроде, то происходит растворение металла. Это называется электролизом с растворимым анодом.

2. Потенциал окисления металлического анода близок к потенциалу других возможных анодных процессов (разница $< 1\text{В}$), то наряду с растворением металла на аноде протекают и другие процессы, например разряд ионов OH^- . Происходит электролиз с растворимым анодом, с учетом других анодных процессов.

3. Потенциал металлического анода или другого проводника первого рода намного положительнее потенциалов окисления других веществ, то протекает электролиз с нерастворимым анодом. Нерастворимыми анодами могут служить золото, металлы платиновой группы, диоксид свинца, оксид рутения, графит и др. имеющие положительные значения равновесных потенциалов.

Задача 3 или 4. Электролиз

На аноде не окисляются также ионы SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- , поэтому в их присутствии в растворе на нерастворимом аноде протекает только реакция выделения кислорода.

Некоторые металлы практически не растворяются из-за пассивации, т.е. образования оксидной пленки. Например, никель и железо в щелочном

растворе, свинец в серной кислоте, титан, тантал, нержавеющая сталь.

Стандартный потенциал кислородного электрода зависит от pH и давления:

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^{\text{P}} = 1,23 + 0,01471 \lg \bar{p}_{\text{O}_2} - 0,059 \text{pH}$$

При относительном давлении $\bar{p}=1$:

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^{\text{P}} = 1,23 - 0,059 \text{pH}$$

Например, основной металл – Co; примеси – Zn и Cu. Как провести очистку (рафинирование) в растворе H_2SO_4 ?

Ионный состав раствора: $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ pH=1

Выписываем все потенциалы

$E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ В}$ (т.к. pH=1) $E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^{\text{P}} = 1,23 - 0,059 \text{pH} = +1,17 \text{ В}$ $E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^0 = -0,277 \text{ В}$ $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$;

$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,337 \text{ В}$

На аноде: SO_4^{2-} , OH^- , Co, Zn, Cu

Анод (+):

$\text{Zn}^0 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$ (в первую очередь, т.к. $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 < E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^0$)

$\text{Co}^0 \rightarrow \text{Co}^{2+} + 2\text{e}$

Медь не растворяется и выпадает в шлам, а затем ее собирают со дна.

На катоде: H^+ ; Co^{2+} ; Zn^{2+}

Катод (-):

Сначала, пока концентрация ионов кобальта в электролите равна 0.

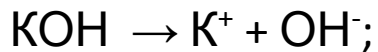
$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_{2(\text{r})}$ Далее $\text{Co}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Co}^0$ Ионы Zn^{2+} остаются в растворе

Задача.

Определите минимальную разность потенциалов U_{\min} , которую необходимо подать на Pt-электроды для проведения электролиза водного раствора КОН, pH = 12. Напишите уравнения процессов электролиза. Рассчитайте объемы газов (приведенные к нормальным условиям), которые образуются на электродах за 10 часов при токе 5А.

Решение.

С целью определения ионного состава электролита запишем уравнения диссоциации раствора электролита:



Распределение ионов по электродам:

Катод (-): (K^+ , H^+)

Анод (+): (OH^-)

Равновесные потенциалы возможных электродных процессов:

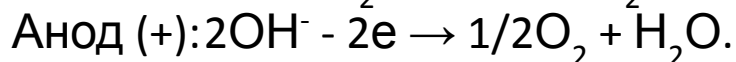
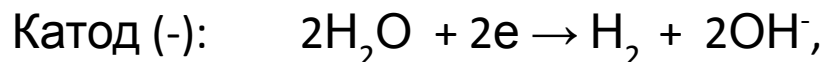
Катод (-): $E_{\text{K}^+/\text{K}}^0 = -2,925 \text{ В}$

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^p = -0,059\text{pH} = -0,708 \text{ В}$$

Анод (+): $E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^p = 1,23 - 0,059\text{pH} = 0,522 \text{ В}$

Задача 3 или 4. Электролиз

Так как $E_{K/K}^{0+}$ значительно отрицательнее E_{2H^+/H_2}^p , то на катоде будет протекать только процесс восстановления ионов H^+ , а на аноде – процесс окисления ионов OH^- :



Минимальная разность потенциалов для электролиза данного раствора (противоЭДС):

$$U_{\min} = E_{O_2/OH^-}^p - E_{2H^+/H_2}^p = 0,522 - (-0,708) = 1,23 \text{ В}$$

Объем газов, выделившихся на электродах, рассчитаем по закону Фарадея

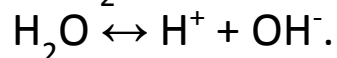
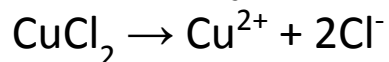
$$\text{(услови } V_{H_2}^0 = \frac{V_{\text{э}H_2}^0 \cdot I \cdot \tau}{F} = \frac{11,2 \cdot 5 \cdot 10 \cdot 3600}{96500} = 20,9 \text{ л} \quad V_{O_2}^0 = \frac{V_{\text{э}O_2}^0 \cdot I \cdot \tau}{F} = \frac{5,6 \cdot 5 \cdot 10 \cdot 3600}{96500} = 10,45 \text{ л}$$

Задача.

Рассмотрите электролиз водного раствора CuCl_2 на графитовых (нерастворимых) электродах. Напишите электродные процессы, покажите ход поляризационных кривых. Рассчитайте массу меди, образовавшейся на катоде, если за это же время на аноде выделилось 5,6 мл Cl_2 и 5,6 мл O_2 .

Решение.

Ионный состав раствора электролита и оценим водородный показатель среды. Запишем уравнения диссоциации молекул соли и воды:



Соль CuCl_2 образована слабым основанием $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и сильной кислотой HCl , следовательно, при ее растворении в воде будет протекать процесс гидролиза с образованием избытка ионов H^+ , раствор электролита будет иметь слабокислую реакцию среды (примем $\text{pH} = 5$).

Потенциалы возможных процессов на аноде и катоде и запишем уравнения электродных процессов:

Катод (-): $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = + 0,337 \text{ В}$

$$E^p_{\text{H}^+/\text{H}_2} = - 0,059 \cdot \text{pH} = - 0,295 \text{ В}$$

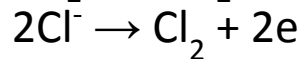
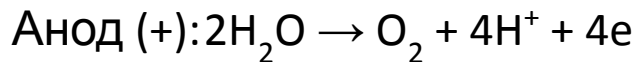
т.к. $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ более положителен, чем $E^p_{\text{H}^+/\text{H}_2}$, то на катоде будет протекать только процесс восстановления ионов меди Cu^{2+} из раствора электролита.

Анод (+): $E^0_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = + 1,36 \text{ В},$

$$E^p_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,23 - 0,059 \cdot \text{pH} = + 0,935 \text{ В}$$

Задача 3 или 4. Электролиз

т.к. $E^p_{\text{O}_2/\text{OH}^-}$ более отрицателен, чем $E^0_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}$, то в первую очередь на аноде будет идти процесс окисления ионов OH^- . Однако, вследствие поляризации при больших плотностях тока потенциалы процессов выделения кислорода и хлора достаточно близки, поэтому на аноде будет идти также процесс окисления ионов Cl^- из раствора электролита. Таким образом, на электродах протекают следующие процессы:



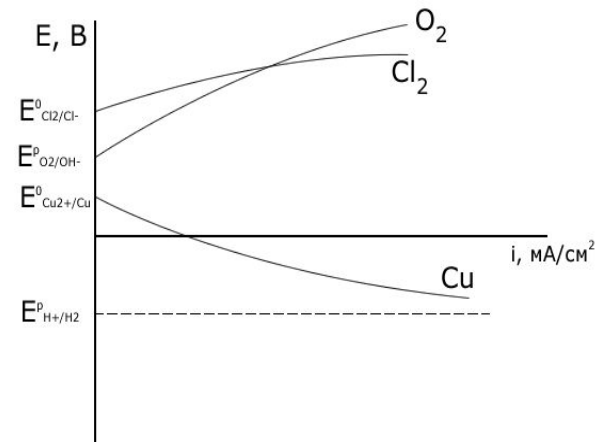
Электролиз данного раствора можно проводить для нанесения медного покрытия на изделие, а также для получения газообразных кислорода и хлора.

Для определения массы меди, образовавшейся на катоде сначала рассчитаем объемы моль эквивалентов газов при н.у. и массу моля эквивалента меди:

$$V^0_{\text{эO}_2} = 22,4/4 = 5,6 \text{ л/моль}$$

$$V^0_{\text{эCl}_2} = 22,4/2 = 11,2 \text{ л/моль}$$

$$M_{\text{эCu}} = 64,4/2 = 32,2 \text{ г/моль}$$



Задача 3 или 4. Электролиз

По закону Фарадея определим количество электричества, необходимое для выделения заданных объемов кислорода и хлора на аноде (н.у.):

$$Q_{O_2} = \frac{V_{O_2} \cdot F}{V_{3O_2}} = \frac{5,6 \cdot 10^{-3} \cdot 96500}{5,6} = 96,5 \text{ Кл} \quad Q_{Cl_2} = \frac{V_{Cl_2} \cdot F}{V_{3Cl_2}} = \frac{5,6 \cdot 10^{-3} \cdot 96500}{5,6} = 96,5 \text{ Кл}$$

Суммарное количество электричества, прошедшее через анод, равно:

$$Q_A = Q_{O_2} + Q_{Cl_2} = 114,75 \text{ Кл}$$

Такое же количество электричества на катоде ($Q_K = Q_A$) пойдет только на один процесс образования меди. По закону Фарадея определим массу выделившейся меди:

$$m_{Cu} = \frac{M_{э,Cu} \cdot Q_K}{F} = \frac{32,2 \cdot 114,75}{96500} = 0,0483 \text{ г} = 48,3 \text{ мг}$$

Определим выход по току (η_j) для всех процессов электролиза:

$\eta_{Cu} = 100\%$ (т.к. на катоде идет один процесс)

$$\eta_{O_2} = \frac{Q_{O_2}}{Q_A} = \frac{96,5}{114,75} = 0,66 = 66\%$$

$$\eta_{Cl_2} = \frac{Q_{Cl_2}}{Q_A} = \frac{48,25}{114,75} = 0,34 = 34\%$$

Задача

Рассмотрите электролиз водного раствора CuCl_2 на медных электродах. Напишите уравнения электродных процессов, покажите ход поляризационных кривых. Чем отличается ход поляризационных кривых в данном варианте от варианта, рассмотренного выше примера?

Решение.

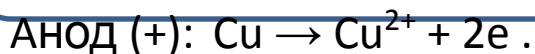
Ионный состав раствора электролита таков же, как в предыдущей задаче, поэтому на катоде, как и в случае с электролизом на нерастворимых электродах, пойдет только процесс восстановления ионов меди.

Потенциалы возможных процессов на аноде:

$$E^p_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = + 0,935 \text{ В}$$

$$E^0_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = + 1,36 \text{ В}$$

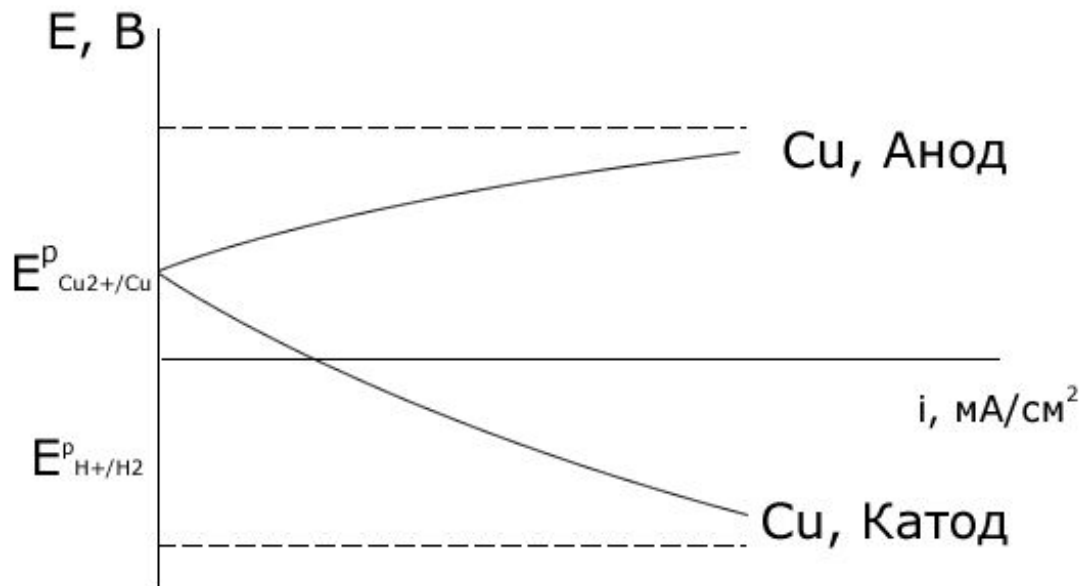
Потенциал материала анода $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = + 0,337 \text{ В}$. Так как равновесный потенциал окисления меди значительно отрицательнее равновесных потенциалов выделения кислорода и хлора, то на аноде в первую очередь пойдет процесс окисления медного электрода. Если при электролизе на катоде и аноде не будут достигнуты равновесные потенциалы систем $E^p_{\text{O}_2/\text{OH}^-}$ и $E^p_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ (небольшие поляризации ΔE_K , ΔE_A и плотности тока i), то электродные процессы будут следующие:



Задача 3 или 4. Электролиз

При больших напряжениях электролизера U , могут быть достигнуты $E^p_{O_2/OH^-}$, $E^0_{Cl_2/Cl^-}$ и $E^p_{H^+/H_2}$, тогда начнется газовыделение и к указанным уравнениям электродных процессов добавятся уравнения из предыдущей задачи

Благодаря растворению под действием тока медного анода запас ионов Cu^{2+} в растворе электролита будет восполняться, и процесс образования медного покрытия на катоде будет идти более интенсивно, чем в случае использования инертных электродов (предыдущая задача).

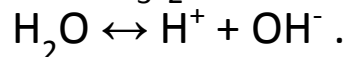
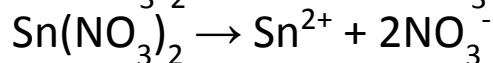
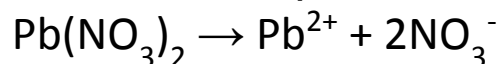


Задача.

Рассмотрите электролиз водного раствора смеси солей $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ на графитовых (нерастворимых) электродах. Напишите уравнения электродных процессов. Рассчитайте выход по току веществ, если на катоде одновременно образовалось 30г Sn, 52г Pb и 2,8л H_2 (условия нормальные).

Решение.

Определим ионный состав раствора электролита и оценим водородный показатель среды. Запишем уравнения диссоциации молекул соли и воды:



Соли $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ образованы слабыми основаниями и сильной кислотой, следовательно, при их растворении в воде будет протекать процесс гидролиза с образованием избытка ионов H^+ , раствор электролита будет иметь слабокислую реакцию среды (примем $\text{pH} \approx 5$).

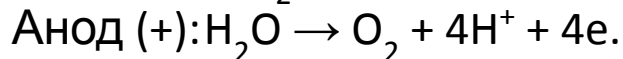
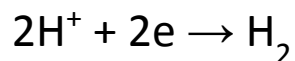
Равновесные потенциалы возможных процессов на аноде и катоде:

Катод (-): $E^0_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,136 \text{ В}$

$$E^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,126 \text{ В}$$

$$E^p_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot \text{pH} = -0,295 \text{ В}$$

Т.к. $E^0_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}$, $E^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}$, $E^p_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ имеют близкое значение, то на катоде будут параллельно протекать процессы восстановления ионов Pb^{2+} , Sn^{2+} и H^+ из раствора электролита. На аноде ионы NO_3^- , как сложные кислородсодержащие ионы, окисляться не будут, и в данном растворе электролита на нерастворимом аноде будет идти только процесс окисления ионов OH^- . Таким образом, на электродах протекают следующие процессы:



Запишем массы и объем (при нормальных условиях) моль эквивалентов веществ, образовавшихся на катоде:

$M_{\text{эквSn}} = 59,3 \text{ г/моль}$, $M_{\text{эквPb}} = 103,6 \text{ г/моль}$, $V^0_{\text{эквH}_2} = 11,2 \text{ л/моль (н.у.)}$

По закону Фарадея определим количество электричества, необходимое для получения на катоде заданного количества вещества (н.у.):

$$Q_{\text{Sn}} = \frac{m_{\text{Sn}} \cdot F}{M_{\text{эквSn}}} = \frac{30 \cdot 96500}{59,3} = 48819 \text{ Кл} \quad Q_{\text{Pb}} = \frac{m_{\text{Pb}} \cdot F}{M_{\text{эквPb}}} = \frac{52 \cdot 96500}{103,6} = 48436 \text{ Кл}$$

$$Q_{\text{H}_2} = \frac{V_{\text{H}_2}^0 \cdot F}{V_{\text{эквH}_2}^0} = \frac{2,8 \cdot 96500}{11,2} = 24125 \text{ Кл}$$

Суммарное количество электричества, прошедшее через катод:

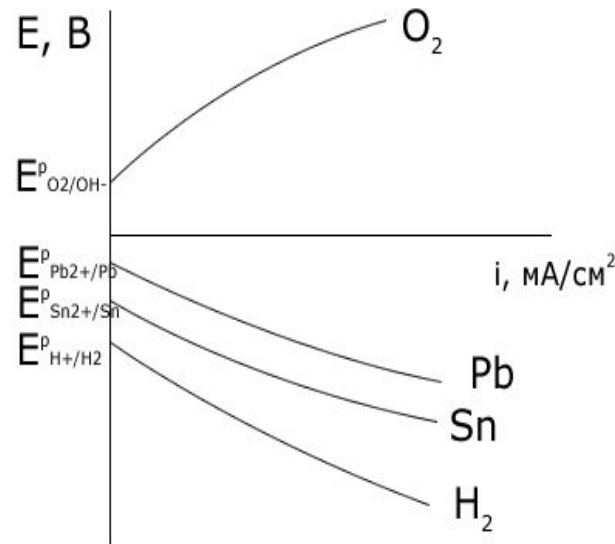
$$Q_K = Q_{\text{Sn}} + Q_{\text{Pb}} + Q_{\text{H}_2} = 121380 \text{ Кл}$$

Определим выход по току (β_j) для всех процессов электролиза:

$\beta_{\text{O}_2} = 100\%$ (т.к. на аноде идет один процесс);

$$\beta_{\text{Sn}} = \frac{Q_{\text{Sn}}}{Q_A} \cdot 100\% = \frac{48819}{121380} \cdot 100\% = 40,2\% \quad \beta_{\text{Pb}} = \frac{Q_{\text{Pb}}}{Q_A} \cdot 100\% = 39,9\%$$

$$\beta_{\text{H}_2} = \frac{Q_{\text{H}_2}}{Q_A} \cdot 100\% = 19,9\%$$

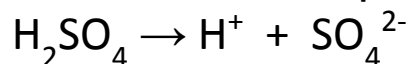


Задача.

Рассмотрите процесс рафинирования Ni, содержащего примеси Zn и Cu в растворе H_2SO_4 . Какие процессы будут протекать на катоде и аноде? Какое время нужно для проведения рафинирования при токе 500 А для выделения 5 кг никеля при выходе по току 98%?

Решение.

Ионный состав раствора:



Потенциалы возможных электродных процессов

$$E^p_{O_2/OH^-} = 1,23 - 0,059pH = +1,112V;$$

$$E^p_{H^+/H_2} = -0,059pH = -0,118V$$

$$E^0_{Ni^{2+}/Ni} = -0,250V$$

$$E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76V;$$

$$E^0_{Cu^{2+}/Cu} = +0,337V$$

Т.к. $E^0_{Zn^{2+}/Zn} < E^0_{Ni^{2+}/Ni} < E^0_{Cu^{2+}/Cu} < E^p_{O_2/OH^-}$ то первым на аноде окисляется Zn, затем очищаемый металл – Ni, примеси Cu не растворяются, а выпадают в осадок (шлам).

Т.к. $E^0_{Ni^{2+}/Ni} > E^0_{Zn^{2+}/Zn}$ и потенциал ионов Ni^{2+} выше, чем ионов Zn^{2+} , то на катоде осаждается чистый никель.

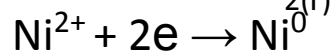
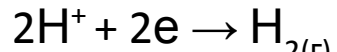
Задача 3 или 4. Электролиз

В начале процесса в растворе отсутствуют ионы Ni^{2+} и на катоде выделяется H_2 .

Анод (+):



Катод (-):



Время для рафинирования по закону Фарадея ($M_{\text{Ni}} = 29.5$ г/моль):

$$\tau = \frac{m_{\text{Ni}} \cdot F}{M_{\text{Ni}} \cdot I \cdot \eta_{\text{Ni}}} = \frac{5000 \cdot 96500}{29,5 \cdot 500 \cdot 0,98} = 33379 \text{ сек} = 9,27 \text{ ч}$$

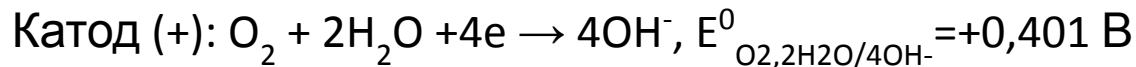
Задача 4. Коррозия

Коррозия – это самопроизвольный процесс разрушения металлов и сплавов в результате окисления под действием окружающей среды.

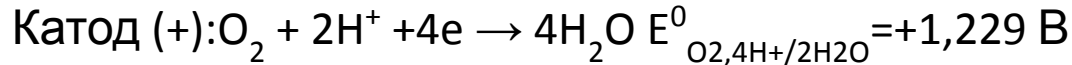
Электрохимическая коррозия – процесс самопроизвольного окисления металлов, происходящий под воздействием окружающей среды при прохождении внутреннего электрического коррозионного тока через границу

металл-электролит
Кислородная деполяризация:

В аэрированной (насыщенной кислородом воздуха) нейтральной и щелочной среде ($\text{pH} \geq 7$) деполяризация протекает с участием кислорода и воды:



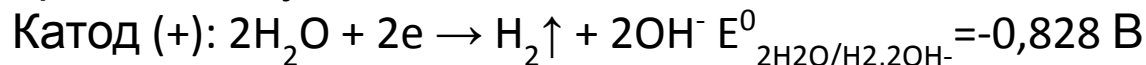
В аэрированной кислой среде ($\text{pH} < 7$) деполяризация протекает с участием кислорода и катионов водорода:



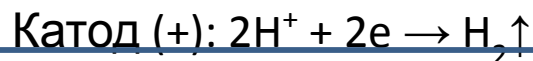
В обоих случаях $E^p = 1,229 - 0,059 \text{ pH} + 0,0147 \lg P_{\text{O}_2}$

Водородная деполяризация.

В деаэрированной (освобожденной от кислорода воздуха например, кипячением) нейтральной или щелочной среде ($\text{pH} \geq 7$) деполяризация протекает с участием воды:



В деаэрированной кислой среде ($\text{pH} < 7$) деполяризация протекает с участием катионов водорода:



В обоих случаях окислитель одновременно выступают O_2 и H^+ , то такая коррозия называется **коррозией со смешанной деполяризацией.**

Термодинамика электрохимической коррозии.

Коррозия, как самопроизвольный процесс, протекает, если энергия Гиббса реакции имеет отрицательное значение. Энергия Гиббса реакции связана с ЭДС элемента:

$$-\Delta G_{\text{кор}} = nFE_{\text{КП}}$$

Коррозия возможна при условии, что ЭДС коррозионной пары имеет положительное значение:

$$E_{\text{КП}} = E_{\text{К}(\text{+})} - E_{\text{А}(\text{+})} = E_{\text{Оx/Red}} - E_{\text{Men+}/\text{Me}^0} > 0$$

I. Если потенциал металла положительнее потенциала кислородного электрода, то коррозия невозможна. Например, потенциал золота во всей области pH положительнее потенциала кислородного электрода, поэтому золото с поглощением кислорода и выделением водорода корродировать не может, т.к. $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} < E_{\text{Au}^+/\text{Au}}$.

II. Если потенциал металла положительнее потенциала водородного электрода и отрицательнее потенциала кислородного электрода, то коррозия возможна с поглощением кислорода, например, $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} < E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$ и невозможна с выделением водорода $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} > E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$.

III. Если потенциал металла отрицательнее потенциала водородного электрода, то возможна коррозия как с выделением водорода, так и с выделением кислорода. К таким металлам относятся щелочные и щелочноземельные металлы, магний, алюминий, цинк и т.д.

Задача

Имеется спай Sn с Ag.

Определить возможность коррозии при эксплуатации изделия в щелочной среде ($\text{pH} = 9$) при контакте с кислородом. Написать уравнения коррозионных процессов.

Решение.

$$E^0_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,136 \text{ В}, E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0,799 \text{ В}$$

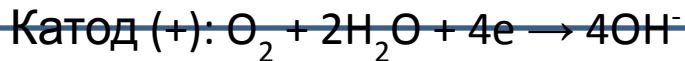
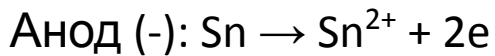
Т.к. $E^0_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} < E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$, следовательно олово (Sn) – анод, а серебро (Ag) – катод

$$E^p_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{ pH} = -0,059 \cdot 9 = -0,531 \text{ В}$$

$$E^p_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,23 - 0,059 \text{ pH} = 1,23 - 0,059 \cdot 9 = +0,699 \text{ В}$$

$E^p_{\text{H}^+/\text{H}_2} < E^0_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}$, значит водородная деполяризация не идет

$E^p_{\text{O}_2/\text{OH}^-} > E^0_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}$, кислородная поляризация идет.



Задача.

При коррозии железной детали с поглощением кислорода за 3 минуты образовалось 0,125 г $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Вычислите объем кислорода, израсходованного на коррозию железа, силу коррозионного тока и массу металла, разрушенного коррозией.

Решение.

Число эквивалентов $n_{\text{Fe}(\text{OH})_2}$ оксида железа:

$$n_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = \frac{m_{\text{Fe}(\text{OH})_2}}{M_{\text{э,Fe}(\text{OH})_2}} = \frac{0,125}{45} = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль - экв}$$

Вещества взаимодействия $n_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = n_{\text{Fe}} = n_{\text{O}_2} = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль - экв}$, значит:

$$V_{\text{O}_2}^0 = V_{\text{э, O}_2}^0 \cdot n_{\text{O}_2} = 5,6 \cdot 2,8 \cdot 10^{-3} = 15,7 \text{ мл}$$

По закону Фарадея

$$I_{\text{кор}} = \frac{n_{\text{э}} \cdot F}{\tau} = \frac{2,8 \cdot 10^{-3} \cdot 96500}{180} = 1,5 \text{ А}$$

Масса прокорродированного железа:

$$m_{\text{Fe}} = n_{\text{э, Fe}} \cdot M_{\text{э, Fe}} = 2,8 \cdot 10^{-3} \cdot 28 = 0,08 \text{ г}$$

Задача.

Напишите уравнения электрохимической коррозии пары Sn-Zn при pH=5 и 298 К. Сколько и какого металла прокорродировало, если в процессе коррозии поглотилось 56 мл кислорода и выделилось 22,4 мл водорода? Определите, чему равен коррозионный ток, если продолжительность коррозии 20 мин.

Решение.

Стандартные потенциалы металлов:

$$E^0_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,136 \text{ В}, E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763 \text{ В}$$

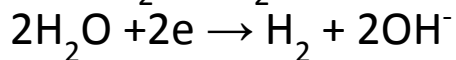
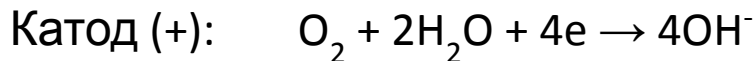
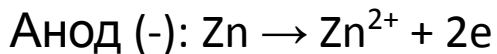
Т.к. $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} < E^0_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}$, в заданной гальванической паре анодом будет цинк, а катодом – олово.

По уравнению Нернста определим равновесные потенциалы вероятных окислителей (H^+ и O_2):

$$E^p_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{ pH} = -0,059 \cdot 5 = -0,295 \text{ В}$$

$$E^p_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,23 - 0,059 \text{ pH} = 1,23 - 0,059 \cdot 5 = +0,935 \text{ В}$$

Т.к. $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} < E^p_{\text{H}^+/\text{H}_2} < E^p_{\text{O}_2/\text{OH}^-}$, то в данной среде термодинамически возможна электрохимическая коррозия цинка с кислородной и водородной деполяризацией:



Количество моль-эквивалентов поглощенного кислорода и выделившегося

водорода

$$n_{\text{э},\text{O}_2} = \frac{V_{\text{O}_2}}{V_{\text{э},\text{O}_2}^0} = \frac{56 \cdot 10^{-3}}{5,6} = 10^{-2} \text{ моль-экв} \quad V_{\text{э},\text{O}_2}^0 = \frac{V_{\text{H}_2}}{V_{\text{э},\text{H}_2}^0} = \frac{22,4 \cdot 10^{-3}}{11,2} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль-экв}$$

Задача 4. Коррозия

Таким образом, на катоде претерпело изменения $n_{\text{эO}_2} + n_{\text{эH}_2} = 1 \cdot 10^{-2} + 0,2 \cdot 10^{-2} = 1,2 \cdot 10^{-2}$ моль-экв вещества. По закону эквивалентов, такое же количество вещества растворится на аноде $n_{\text{эZn}} = 1,2 \cdot 10^{-2}$ моль-экв. Молярная масса эквивалентов цинка $M_{\text{э,Zn}} = 32,5$ г/моль. Масса прокорродировавшего цинка:
 $m_{\text{Zn}} = n_{\text{эZn}} \cdot M_{\text{э,Zn}} = 1,2 \cdot 10^{-2} \cdot 32,5 = 0,39$ г.

Величина коррозионного тока определяется по закону Фарадея:

$$I_{\text{кор}} = \frac{m_{\text{Zn}} \cdot F}{M_{\text{эZn}} \cdot \tau} = \frac{0,39 \cdot 96500}{32,5 \cdot 1200} = 0,96 \text{ А}$$

Катодные покрытия – это покрытия, потенциалы которых в данной среде имеют более положительный потенциал, по сравнению с основным металлом. Например, олово – катодное покрытие для основного металла – железа (лужение). Потенциал олова - $E^0_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,136 \text{ В}$, потенциал железа - $E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,440 \text{ В}$. Если покрытие сплошное, то в нейтральной среде (pH=7) коррозия олова $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2e$ может протекать только с поглощением кислорода, т.к. $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,414 \text{ В}$ более отрицателен, чем потенциал Sn, и коррозия с выделением водорода невозможна.

Условие протекания водородной и кислородной деполяризации:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} > E^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$$

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} > E^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$$

При повреждении катодного покрытия возникает коррозионный ГЭ, в котором основной материал служит анодом и растворяется, а материал покрытия – катодом, на котором выделяется водород или поглощается кислород.

высокое значение, чем потенциал основного (защищаемого металла), например Ni, Cu, Sn.

Катодные покрытия из Pb, Cu, Ni созданные на поверхности стальных изделий защищают последние чисто механически, т.к. величина их электродного потенциала больше, чем у стали. Поэтому главное, предъявляемое к ним требование - их беспористость.

Задача.

Предложите катодное покрытие для защиты железного изделия от электрохимической коррозии в кислородсодержащей среде при $\text{pH} = 8$ и $p_{\text{газ}} = 1$. Напишите уравнения процессов в коррозионном гальваническом элементе при нарушении целостности покрытия.

Решение.

В качестве катодного покрытия для Fe можно использовать металлы с более положительным значением потенциала, (например, Ni, Cu, Ag и др.). Например, выберем медь, стандартный потенциал $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,337 \text{ В}$, более положительный, по сравнению с $E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$.

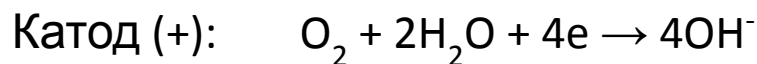
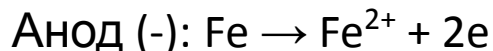
Т.к. $E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} < E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$, то при нарушении целостности медного покрытия на железном изделии роль анода будет выполнять железо.

По уравнению Нернста определим равновесные потенциалы вероятных окислителей (H^+ и O_2):

$$E^p_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{ pH} = -0,059 \cdot 8 = -0,472 \text{ В}$$

$$E^p_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,23 - 0,059 \text{ pH} = 1,23 - 0,059 \cdot 8 = +0,758 \text{ В}$$

Т.к. $E^p_{\text{H}^+/\text{H}_2} < E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} < E^p_{\text{O}_2/\text{OH}^-}$, то в данной среде термодинамически возможна коррозия железа с кислородной деполяризацией и невозможна коррозия с выделением водорода. Уравнения коррозионных процессов:



Железная деталь при нарушении анодного медного покрытия будет разрушаться.

Задача 4. Коррозия

Анодные покрытия имеют более отрицательный потенциал, чем потенциал основного металла (например, цинк на стали $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763 \text{ В}$). Сущность защиты - покрытие само защищено от окружающей среды пассивационной пленкой оксида. В случае разрушения этой пленки покрытие разрушается под действием коррозионной среды, предотвращая коррозию металла. Например, оцинкованное железо. Анодные покрытия из Zn, Cd защищают железо не только механически, но главным образом электрохимически, участвуя в анодном

процессе вместо стального изделия.

Предложите анодное покрытие для защиты железного изделия от электрохимической коррозии в кислородсодержащей среде при $\text{pH}=7$, $p_{\text{газ}}=1$. Напишите уравнения коррозионных процессов при нарушении целостности покрытия.

Решение.

В качестве анодного покрытия для Fe можно использовать металлы с более отрицательным значением потенциала (например, Zn, Cr, Al и др.). Например, выберем хром.

Стандартный потенциал $E^0_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}} = -0,744 \text{ В}$, более отрицателен, чем стандартный потенциал железа $E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,440 \text{ В}$.

По уравнению Нернста определим равновесные потенциалы вероятных окислителей (H^+ и O_2):

$$E^p_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{ pH} = -0,059 \cdot 7 = -0,414 \text{ В}$$

$$E^p_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,23 - 0,059 \text{ pH} = 1,23 - 0,059 \cdot 7 = +0,815 \text{ В}$$

Т.к. $E^0_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}} < E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$, то при нарушении целостности хромового покрытия на железном изделии роль анода будет выполнять хром.

Т.к. $E^0_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}} < E^p_{\text{H}^+/\text{H}_2} < E^p_{\text{O}_2/\text{OH}^-}$, в данной среде термодинамически возможна коррозия хрома с кислородной и водородной деполяризацией.

Анод (-): $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3e$

Катод (+): $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightarrow 4\text{OH}^-$
 $2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

В нейтральной среде хром отличается высокой коррозионной устойчивостью вследствие склонности к пассивации. Продукты коррозии хрома (Cr_2O_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и др.) образуют на поверхности металла плотные труднорастворимые оксидно-солевые пленки, обладающие защитными свойствами, которые затрудняют контакт металла с окислителем и тормозят дальнейший процесс коррозии. Поэтому, хотя термодинамически коррозия возможна, железное изделие с хромовым покрытием не разрушается под действием коррозии.

Метод протекторов - к изделию, подвергающемуся электрохимической коррозии, подключают деталь - протектор из более активного металла или сплава с более отрицательным значением электродного потенциала, чем защищаемый металл. В коррозионной среде протектор разрушается, а защищаемый металл останется неизменным.

Задача.

Выберите протектор для защиты стальной конструкции (Fe) в кислой среде (pH=4) на воздухе. Напишите уравнения процессов коррозии. Рассчитайте, как изменится масса протектора, если за некоторое время в процессе коррозии поглотилось 112 мл кислорода и выделилось 112 мл водорода.

Решение.

При протекторной защите к металлическому изделию непосредственно или через металлический проводник подсоединяют металл или сплав с более отрицательным значением потенциала, чем потенциал защищаемого изделия.

Для железа $E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,440\text{В}$, в качестве анодного протектора можно использовать магний $E^0_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2,363\text{ В}$, цинк $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763\text{ В}$, алюминий $E^0_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}$.

При контакте с окислителем металл протектора растворяется, а защищаемое изделие не нарушается.

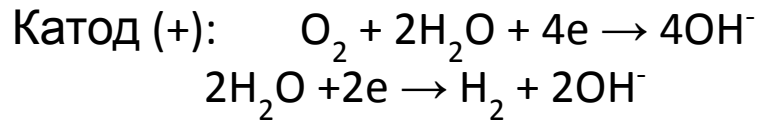
Выберем магний, т.к. $E^0_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} < E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$, в паре с железом магний будет анодом.

По уравнению Нернста определим равновесные потенциалы вероятных окислителей (H^+ и O_2):

$$E^p_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{ pH} = -0,059 \cdot 4 = -0,236 \text{ В}$$

$$E^p_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,23 - 0,059 \text{ pH} = 1,23 - 0,059 \cdot 4 = +0,994 \text{ В}$$

Т.к. $E^0_{\text{Zn}^{3+}/\text{Zn}} < E^p_{\text{H}^+/\text{H}_2} < E^p_{\text{O}_2/\text{OH}^-}$, то в данной среде термодинамически возможна электрохимическая коррозия магниевого протектора с кислородной и водородной деполяризацией:



Количество моль-эквивалентов поглощенного кислорода и выделившегося водорода (при н.у.), $V^0_{\text{э, O}_2} = 5,6$ моль/л, $V^0_{\text{э, H}_2} = 11,2$ моль/л:

$$n_{\text{э, O}_2} = \frac{V_{\text{O}_2}}{V^0_{\text{э, O}_2}} = \frac{112 \cdot 10^{-3}}{5,6} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль - экв}$$

$$n_{\text{э, H}_2} = \frac{V_{\text{H}_2}}{V^0_{\text{э, H}_2}} = \frac{112 \cdot 10^{-3}}{11,2} = 10^{-2} \text{ моль - экв}$$

Таким образом, на катоде претерпело изменения $n_{\text{э, O}_2} + n_{\text{э, H}_2} = 2 \cdot 10^{-2} + 10^{-2} = 3 \cdot 10^{-2}$ моль-экв вещества. По закону эквивалентов, такое же количество вещества растворится на аноде $n_{\text{э, Mg}} = 3 \cdot 10^{-2}$ моль-экв. Молярная масса эквивалентов цинка $M_{\text{э, Mg}} = 12,15$ г/моль. Масса прокорродировавшего цинка:

$$m_{\text{Mg}} = n_{\text{э, Mg}} \cdot M_{\text{э, Mg}} = 3 \cdot 10^{-2} \cdot 12,15 = 0,36 \text{ г.}$$