

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Учреждение образования
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ

Кафедра химии

И. В. БОДНАРЬ, А. П. МОЛОЧКО, Н. П. СОЛОВЕЙ

МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

к решению задач по курсу

Х И М И Я,

разделы «Растворы электролитов», «Электрохимические процессы и явления»,

для студентов всех специальностей заочного факультета БГУИР

МИНСК 2001

УДК 54. 541. 1 (075.8)

ББК 24 я 73
Б-12

Боднаръ И.В. и др.

Б 12 Методическое пособие к решению задач по курсу «Химия», разделы «Растворы электролитов», «Электрохимические процессы и явления», для студентов всех специальностей заочного факультета БГУИР/ И.В.Боднаръ, Молочко А.П., Соловей Н.П. - Мн.: БГУИР, 2001. - 53 с.
ISBN 985-444-283-7.

Пособие содержит теоретические сведения, примеры решения типовых задач, литературу и справочные данные по разделам курса «Растворы электролитов» и «Электрохимические процессы и явления».

Пособие предназначено для активизации самостоятельной работы студентов заочного факультета, а также обеспечивает эффективное выполнение контрольных работ.

УДК 54. 541. 1 (075.8)
ББК 24 я 73

ISBN 985-444-283-7

© И.В. Боднаръ, А.П. Молочко,
Н.П. Соловей, 2001

1. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

1.1. Общая характеристика растворов электролитов

Электролитами называются вещества, которые в растворе (или в расплаве) полностью или частично состоят из ионов и способны проводить электрический ток. Электропроводность электролитов обусловлена направленным движением ионов в электрическом поле, поэтому их называют ионными проводниками или проводниками второго рода. К ним относятся расплавы многих солей, оксидов и гидроксидов, гидридов s-металлов, а также водные растворы кислот, гидроксидов и солей. Далее будут рассмотрены только водные растворы электролитов.

Важной характеристикой растворов электролитов является их концентрация – содержание растворенных веществ в определенном объеме раствора или растворителя. Известны различные способы выражения концентраций растворов, но наиболее часто используют следующие:

а) *массовая доля* (ω) – отношение массы растворенного вещества (m' , г) к массе раствора (m , г):

$$\omega = \frac{m'}{m}, \quad m = m' + m'', \quad (1.1)$$

где m'' – масса растворителя, г.

Массовая доля растворенного вещества, выраженная в процентах (процентная концентрация) – масса растворенного вещества в 100 г раствора.

Например: 15% раствор NaCl состоит из 15 г кристаллической соли NaCl и 85 г воды в 100 г раствора;

б) *молярная концентрация, или молярность* (C_M или M), – число молей растворенного вещества в 1 л раствора:

$$C_M = \frac{m'}{M \cdot V} = \frac{n}{V}, \quad \text{МОЛЬ/Л}, \quad (1.2)$$

где $n = \frac{m'}{M}$ – количество вещества, моль; M – молярная масса растворенного вещества, г/моль; V – объем раствора, л.

Например: 2 М раствор H_2SO_4 содержит в 1 л раствора 2 моль H_2SO_4 , или $2 \cdot 98 = 196$ г ($M_{H_2SO_4} = 98$ г/моль);

в) *эквивалентная концентрация, или нормальность* (C_N или n), – число эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора:

$$C_N = \frac{m'}{\mathcal{E} \cdot V} = \frac{n_{\mathcal{E}}}{V}, \quad \text{МОЛЬ - ЭКВ/Л}, \quad (1.3)$$

где \mathcal{E} – эквивалентная масса растворенного вещества, г/моль; $n_{\mathcal{E}}$ – число молей эквивалентов.

Например: 2 н раствор H_2SO_4 содержит в 1 л раствора 2 Э H_2SO_4 , или $2 \cdot \frac{98}{2} = 98$ г ($\frac{98}{2}$ – эквивалентная масса H_2SO_4 , г/моль).

По количеству растворенного вещества растворы условно делят на разбавленные и концентрированные.

Пример. Вычислить: а) массовую долю (ω , %), б) молярную (C_M), в) эквивалентную (C_H) концентрации раствора $CaCl_2$, полученного при растворении 20 г соли $CaCl_2$ в 80 мл H_2O . Плотность полученного раствора 1,178 г/см³.

Решение.

1. Так как 80 мл воды соответствуют 80 г ($\rho_{H_2O} = 1$ г/см³), то масса полученного раствора равна 80 + 20 = 100 г.

В соответствии с уравнением (1.1)

$$\omega = \frac{20}{100} \cdot 100 = 20\%$$

2. Так как плотность раствора 1,178 г/см³, то масса 1 л раствора равна:

$$m = V \cdot \rho = 1000 \cdot 1,178 = 1178 \text{ г.}$$

Определим массу соли $CaCl_2$ в 1 л раствора:

в 100 г раствора содержится 20 г $CaCl_2$;

в 1178 г раствора содержится x г $CaCl_2$;

$$\frac{100}{1178} = \frac{20}{x}; \quad x = \frac{20 \cdot 1178}{100} = 235,6 \text{ г.}$$

Молярность раствора получим делением массы соли $CaCl_2$ (235,6 г) на мольную массу соли $CaCl_2$ (40 + 71 = 111 г/моль):

$$C_M = \frac{235,6}{111} = 2,12 \text{ моль/л.}$$

3. Нормальность раствора получим делением массы соли $CaCl_2$ в 1 л раствора (235,6 г) на эквивалентную массу соли $CaCl_2$ ($\frac{40 + 71}{2} = 55,5$ г/моль):

$$C_H = \frac{235,6}{55,5} = 4,24 \text{ моль-экв/л.}$$

Ответ: $\omega = 20$ %; $C_M = 2,12$ моль/л; $C_H = 4,24$ моль-экв/л.

1.2. Электролитическая диссоциация

При растворении в воде или других растворителях, состоящих из полярных молекул, электролиты подвергаются электролитической диссоциации, т.е. в большей или меньшей степени распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы – катионы и анионы. Необходимым условием электролитической диссоциации является наличие в

растворяемом веществе ионных и полярных связей, а также полярность самого растворителя, численно характеризуемая величиной диэлектрической проницаемости (ϵ).

Диэлектрическая проницаемость воды равна 81, что обуславливает ее высокую ионизирующую способность.

В зависимости от структуры растворяемого вещества в безводном состоянии различают два механизма распада электролита на ионы:

а) диссоциация солей, т. е. кристаллов с ионной структурой (NaCl, KCl и т.д.). В этом случае имеет место взаимодействие между ионами, расположенными на поверхности кристаллов, и полярными молекулами воды (ион – дипольное взаимодействие);

б) диссоциация полярных молекул (HCl, HNO₃ и т.д.). Под действием молекул воды происходит расхождение полюсов в полярной молекуле (поляризация), что приводит к распаду ее на ионы (диполь – дипольное взаимодействие).

Следует отметить, что перешедшие в раствор ионы находятся не в свободном состоянии, а остаются связанными с молекулами воды, т.е. находятся в гидратированном состоянии. В уравнениях диссоциации обычно воду опускают и пишут только ионы. Отсюда, в общем виде процесс электролитической диссоциации можно выразить уравнением



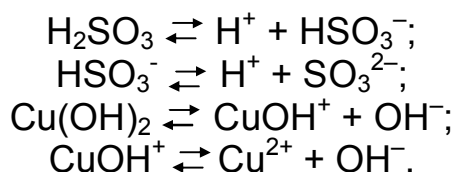
Для количественной оценки процесса электролитической диссоциации введено понятие **степени диссоциации** (α). Отношение числа молекул, распавшихся на ионы (N), к общему числу молекул (N₀), называется степенью диссоциации (α)

$$\alpha = \frac{N}{N_0} \quad (1.5)$$

Численное значение (α) зависит от природы растворенного вещества, температуры, концентрации раствора и принимает значения меньше или равное единице ($\alpha \leq 1$).

С точки зрения электролитической диссоциации **кислотой** называется вещество, отщепляющее в водном растворе ионы H⁺, а **основанием** – отщепляющее ионы OH⁻. Отрицательный ион, образующийся после отщепления иона H⁺ от молекулы кислоты, называется **кислотным остатком**, а положительный ион, образующийся после отщепления от молекулы основания OH⁻, называется **основным остатком**.

Многоосновные кислоты и многокислотные основания диссоциируют ступенчато (с отрывом на каждой ступени по одному иону H⁺ или OH⁻). Например:



Соли – вещества, образуемые соединением основных и кислотных остатков.

1.3. Сильные и слабые электролиты

В зависимости от численного значения α все электролиты условно делят на сильные ($\alpha \rightarrow 1$) и слабые ($\alpha \ll 1$). К **сильным электролитам** относятся хорошо растворимые соли, основания щелочных или щелочноземельных металлов (NaOH , Ba(OH)_2 и др.), большинство минеральных кислот (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , HBr , HClO_4 и др.). К **слабым электролитам** относятся почти все органические кислоты, некоторые минеральные кислоты (H_2CO_3 , H_2S , HCN , HF , HClO , HNO_2 , H_2SO_3 и др.), многие основания металлов (Cu(OH)_2 , Fe(OH)_2 , Ni(OH)_2 и др.), гидроксид аммония (NH_4OH) и вода (H_2O).

Согласно теории электролитической диссоциации сильные электролиты полностью диссоциируют на ионы и процесс диссоциации протекает необратимо, например, $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$. Вследствие высокой концентрации заряженных частиц в растворе в значительной степени проявляются силы межйонного взаимодействия, количественной характеристикой которых является **коэффициент активности (f)**. Поэтому **фактическая (активная) концентрация** ионов уменьшается. Аналитически молярная концентрация катионов и анионов (C_{\pm}) связана с активной концентрацией (a_{\pm}) соотношением

$$a_{\pm} = f_{\pm} \cdot C_{\pm}. \quad (1.6)$$

Приближенно коэффициент активности можно вычислить по формуле

$$\lg f_{\pm} = -0,5 \cdot Z^2 \cdot \sqrt{I}, \quad (1.7)$$

где Z – заряд ионов; I – ионная сила раствора электролита, вычисляемая по формуле

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^n C_i \cdot Z_i^2. \quad (1.8)$$

здесь C_i – концентрация ионов, моль/л; Z_i – заряд ионов.

Примечание. *Определяемая на опыте величина (α) для сильных электролитов является лишь “кажущейся”, так как истинная степень диссоциации для сильных электролитов составляет 100% ($\alpha = 1$). Поэтому, если в условии задачи не указана степень диссоциации сильного электролита, ее следует принять равной 1.*

Пример. Вычислить ионную силу электролита и активность ионов в растворе, содержащем 0,01 моль/л MgSO_4 и 0,01 моль/л MgCl_2 .

Решение. Определим ионную силу электролита по уравнению (1.8), учитывая все ионы, находящиеся в растворе:

$$I = 0,5 \cdot (C_{\text{Mg}^{2+}} \cdot Z_{\text{Mg}^{2+}}^2 + C_{\text{Cl}^-} \cdot Z_{\text{Cl}^-}^2 + C_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot Z_{\text{SO}_4^{2-}}^2) = 0,5 \cdot (0,02 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 2^2) = 0,07.$$

Коэффициент активности ионов Mg^{2+} и SO_4^{2-} найдем по формуле (1.7):

$$\lg f = -0,5 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I} = -0,5 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,07}; \quad f = 0,30.$$

Аналогично рассчитаем коэффициент активности ионов Cl^- :

$$\lg f = -0,5 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I} = -0,5 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,07}; \quad f = 0,74.$$

Исходя из соотношения (1.6), находим активности каждого иона:

$$a_{Mg^{2+}} = 0,02 \cdot 0,3 = 0,006 \text{ моль/л};$$

$$a_{SO_4^{2-}} = 0,01 \cdot 0,3 = 0,03 \text{ моль/л};$$

$$a_{Cl^-} = 0,02 \cdot 0,74 = 0,0148 \text{ моль/л}.$$

Ответ. $I = 0,07$; $a_{Mg^{2+}} = 0,006$ моль/л; $a_{SO_4^{2-}} = 0,03$ моль/л;

$$a_{Cl^-} = 0,0148 \text{ моль/л};$$

В концентрированных растворах сильных электролитов $f \ll 1$, а в разбавленных $f \rightarrow 1$, для них выражение (1.6) можно записать в виде

$$a_{\pm} \approx C_{\pm}. \quad (1.9)$$

Так как разбавленные растворы имеют большое практическое применение, в дальнейшем вместо понятия “активность” будем использовать понятие “концентрация”.

Концентрацию ионов в **сильном** электролите можно рассчитать, пользуясь соотношением

$$C_{\pm} = n \cdot \alpha \cdot C_{\text{моль/л}}, \quad (1.10)$$

где n – число ионов данного вида, на которые распадается одна молекула.

Пример. Вычислить концентрацию анионов и катионов в а) 0,01 М растворе H_2SO_4 ; б) в 0,001 М растворе HCl . Степень диссоциации кислот принять равной 1.

Решение:



$$C_{H^+} = 2 \cdot 1 \cdot 0,01 = 0,02 \text{ моль/л} \quad (n = 2);$$

$$C_{SO_4^{2-}} = 1 \cdot 1 \cdot 0,01 = 0,01 \text{ моль/л} \quad (n = 1);$$



$$C_{H^+} = C_{Cl^-} = C_{\text{моль/л}} = 0,001 \text{ моль/л} \quad (n = 1).$$

Ответ. В растворе H_2SO_4 : $C_{H^+} = 0,02$ моль/л; $C_{SO_4^{2-}} = 0,01$ моль/л; в растворе HCl : $C_{H^+} = C_{Cl^-} = 0,001$ моль/л.

В растворах **слабых** электролитов одновременно имеются молекулы и ионы растворенного вещества, процесс диссоциации протекает обратимо и его можно записать в виде



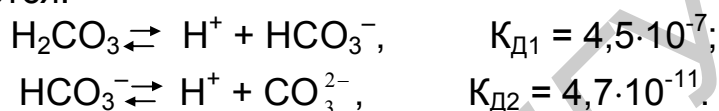
Применив к уравнению закон действующих масс, запишем выражение для константы равновесия (K_C) или, в данном случае, константы диссоциации (K_D):

$$K_C = K_D = \frac{C_{A^+}^m \cdot C_{B^-}^n}{C_{A_mB_n}}, \quad (1.12)$$

где C_{A^+}, C_{B^-} - концентрации ионов в растворе электролита, моль/л;
 $C_{A_mB_n}$ - концентрация недиссоциированных молекул, моль/л.

Константа диссоциации (K_D) зависит от природы диссоциирующего вещества, растворителя, температуры и не зависит от концентрации раствора. Она характеризует способность электролита распадаться на ионы. Чем больше численное значение K_D , тем в большей степени диссоциирует электролит.

При ступенчатой диссоциации многоосновных кислот и многокислотных оснований K_D при переходе от первой к последующим ступеням резко уменьшается:



Численные значения K_D при 298К некоторых слабых электролитов приведены в прил. 1.

Взаимосвязь между K_D и α устанавливается законом разбавления Оствальда:

$$K_D = \frac{\alpha^2 \cdot C_M}{1 - \alpha}, \quad (1.13)$$

где C_M – молярная концентрация электролита, моль/л.

Для слабых электролитов ($\alpha \ll 1$), тогда это выражение упрощается:

$$K_D = \alpha^2 \cdot C_M, \quad \text{или} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_D}{C_M}}. \quad (1.14)$$

Из соотношения (1.12) следует, что с уменьшением концентрации раствора (разбавлением) α увеличивается.

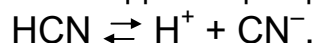
Концентрацию катионов и анионов в **слабом** электролите можно рассчитать, пользуясь соотношением (1.10), подставив в него значение α из (1.14):

$$C_{\pm} = \alpha \cdot C_M = \sqrt{K_D \cdot C_M}, \quad \text{моль/л.} \quad (1.15)$$

Для слабых электролитов, диссоциируемых ступенчато, $n = 1$.

Пример 1. Вычислить концентрацию ионов водорода (H^+) в 0,01 М растворе синильной кислоты HCN ($K_D = 7,2 \cdot 10^{-10}$).

Решение. Запишем уравнение диссоциации синильной кислоты



Используя соотношение (1.14), находим степень диссоциации:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_D}{C_M}} = \sqrt{\frac{7,2 \cdot 10^{-10}}{10^{-2}}} = 2,7 \cdot 10^{-4}.$$

Из выражения (1.15) находим:

$$C_{\text{H}^+} = C_{\text{M}} \cdot \alpha = 10^{-2} \cdot 2,7 \cdot 10^{-4} = 2,7 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Задачу можно решить, используя уравнение (1.15):

$$C_{\text{H}^+} = \sqrt{K_{\text{д}} \cdot C_{\text{M}}} = \sqrt{7,2 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-2}} = 2,7 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Ответ. $C_{\text{H}^+} = 2,7 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Пример 2. Вычислить молярную концентрацию (C_{M}) и степень диссоциации (α) раствора уксусной кислоты, концентрация ионов водорода в котором равна $1,35 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Решение. Запишем уравнение диссоциации уксусной кислоты:



Исходя из соотношения (1.15), запишем:

$$C_{\text{H}^+} = \sqrt{K_{\text{д}} \cdot C_{\text{M}}}, \quad \text{или} \quad C_{\text{H}^+}^2 = K_{\text{д}} \cdot C_{\text{M}}.$$

Согласно прил. 1 $K_{\text{д}}$ для CH_3COOH равна $1,8 \cdot 10^{-5}$, тогда

$$C_{\text{M}} = \frac{C_{\text{H}^+}^2}{K_{\text{д}}} = \frac{(1,35 \cdot 10^{-4})^2}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 0,001 \text{ моль/л.}$$

Из выражения (1.14) определим α :

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{C_{\text{M}}}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{10^{-3}}} = 0,13.$$

Ответ. $C_{\text{M}} = 0,001$ моль/л; $\alpha = 0,13$.

Пример 3. Слабая одноосновная кислота диссоциирует на 2% в 0,1 М растворе. Определить степень ее диссоциации в 0,001 М растворе.

Решение. Из соотношения (1.14) определим $K_{\text{д}}$ слабой одноосновной кислоты:

$$K_{\text{д}} = \alpha^2 \cdot C_{\text{M}} = (0,02)^2 \cdot 0,1 = 4 \cdot 10^{-5}.$$

В 0,001 М степень диссоциации равна

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{C_{\text{M}}}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 10^{-5}}{10^{-3}}} = \sqrt{4 \cdot 10^{-2}} = 0,2.$$

Ответ. $\alpha = 0,2$, или 20%.

1.4. Ионное произведение воды. Водородный показатель

Вода, являясь слабым электролитом, диссоциирует по уравнению

$$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-.$$

Согласно уравнению (1.12)

$$K_{\text{Д}_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Численное значение $K_{\text{Д}_{\text{H}_2\text{O}}}$ при 298 К определено экспериментально по данным электропроводности воды и равно $1,8 \cdot 10^{-16}$. Равновесная концентрация недиссоциированных молекул воды $C_{\text{H}_2\text{O}}$ практически равна ее мольной концентрации $C_{\text{H}_2\text{O}} = 55,56$ моль/л ($1000/18$) и является постоянной величиной. Произведение двух постоянных $K_{\text{Д}}$ и $C_{\text{H}_2\text{O}}$ дает новую постоянную, называемую **константой воды** ($K_{\text{H}_2\text{O}}$) или ионным произведением воды ($C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}$):

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = K_{\text{Д}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} = C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} = 1,86 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}. \quad (1.16)$$

Для воды и водных растворов при данной температуре $K_{\text{H}_2\text{O}}$ является постоянной величиной и при 298 К равна 10^{-14} . Тогда

$$C_{\text{H}^+} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{OH}^-}} = \frac{10^{-14}}{C_{\text{OH}^-}}; \quad C_{\text{OH}^-} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{H}^+}} = \frac{10^{-14}}{C_{\text{H}^+}}. \quad (1.17)$$

В **нейтральных средах** $C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} = 10^{-7}$ моль/л. В **кислых** - $C_{\text{H}^+} > 10^{-7}$ моль/л, достигая максимального значения 1 моль/л. В **щелочных** - $C_{\text{H}^+} < 10^{-7}$ при минимальном значении 10^{-14} моль/л.

На практике характер водной среды растворов оценивают с помощью водородного показателя рН.

Водородный показатель рН – отрицательный десятичный логарифм мольной концентрации ионов водорода (C_{H^+} , моль/л) в растворе, т. е.

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}. \quad (1.18)$$

Гидроксильный показатель (рОН) – отрицательный десятичный логарифм мольной концентрации гидроксид-ионов (C_{OH^-} , моль/л) в растворе, т. е.

$$\text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-}. \quad (1.19)$$

Тогда при 298 К:

$$\text{pH} = \text{pOH} = 7 \text{ - нейтральная среда;} \quad (1.20)$$

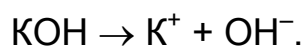
$$\text{pH} < 7 \text{ до } 0 \text{ - кислая среда;} \quad (1.21)$$

$$\text{pH} > 7 \text{ до } 14 \text{ - щелочная среда.} \quad (1.22)$$

$$\text{При этом } \text{pH} + \text{pOH} = 14. \quad (1.23)$$

Пример 1. Вычислить рН раствора КОН, молярная концентрация которого равна $4,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Решение. Запишем уравнение диссоциации КОН, учитывая, что КОН является сильным электролитом ($\alpha = 1$):



Используя соотношение (1.10), рассчитаем концентрацию ионов OH^- :

$$C_{\text{OH}^-} = n \cdot \alpha \cdot C_{\text{M}} = 1 \cdot 1 \cdot 4,2 \cdot 10^{-3} = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Согласно (1.19) и (1.23) получим

$$\text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-} = -\lg 4,2 \cdot 10^{-3} = 2,38;$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,38 = 11,62.$$

Ответ. $\text{pH}_{\text{KOH}} = 11,62.$

Пример 2. Вычислить концентрацию ионов H^+ и OH^- в растворе, pH которого равен 10,8.

Решение. Так как $\text{pH} = 10,8$, то, используя соотношение (1.18), получим

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}, \quad C_{\text{H}^+} = 10^{-10,8} = 1,58 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

Из соотношения (1.23) находим pOH :

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 10,8 = 3,2.$$

Тогда согласно (1.19) получим

$$C_{\text{OH}^-} = 10^{-3,2} = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Ответ. $C_{\text{H}^+} = 1,58 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л, } C_{\text{OH}^-} = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$

1.5. Примеры решения типовых задач

Задача 1. Вычислите C_{M} и pH раствора гидроксида калия, считая его диссоциацию полной, если известно, что в 1 л раствора содержится 0,28 г KOH .

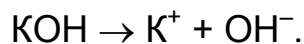
Решение. Определим количество молей KOH , содержащихся в 1 л раствора:

$$n = \frac{m_{\text{KOH}}}{M_{\text{KOH}}} = \frac{0,28 \text{ г}}{56 \text{ г/моль}} = 0,005 \text{ моль.}$$

Следовательно,

$$C_{\text{M}} = 0,005 \text{ моль/л.}$$

KOH является сильным электролитом ($\alpha = 1$) и диссоциирует на ионы K^+ и OH^- :



Пользуясь соотношением (1.10), запишем:

$$C_{\text{OH}^-} = n \cdot \alpha \cdot C_{\text{M}} = 1 \cdot 1 \cdot 0,005 = 0,005 \text{ моль/л.}$$

Из выражений (1.17) и (1.18):

$$C_{\text{H}^+} = \frac{10^{-14}}{C_{\text{OH}^-}} = \frac{10^{-14}}{5 \cdot 10^{-3}} = 2 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л;}$$

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg 2 \cdot 10^{-12} = 11,7.$$

Ответ. $C_{\text{M}} = 0,005 \text{ моль/л; } \text{pH} = 11,7.$

Задача 2. Одинакова ли концентрация ионов H^+ в растворах HCl и CH_3COOH , если их молярная концентрация одинакова и равна 0,1 моль/л?

Решение. HCl является сильным электролитом и диссоциирует на ионы H^+ и Cl^- ($\alpha = 1$) необратимо:



Концентрацию ионов водорода определим из соотношения (1.10):

$$C_{H^+} = n \cdot \alpha \cdot C_M = 1 \cdot 1 \cdot 0,1 = 0,1 \text{ моль/л.}$$

Уксусная кислота CH_3COOH является слабым электролитом и диссоциирует по уравнению



Концентрацию ионов водорода в уксусной кислоте определили из соотношения (1.15):

$$C_{H^+} = \sqrt{K_D \cdot C_M} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-6}} = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Ответ. Концентрация ионов водорода в HCl и CH_3COOH неодинакова; в HCl $C_{H^+} = 0,1$ моль/л; в CH_3COOH : $C_{H^+} = 1,34 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Задача 3. Вычислить степень диссоциации NH_4OH в 0,02 М и 0,5 М растворах при 298 К. Как влияет концентрация раствора на степень диссоциации гидроксида аммония?

Решение. Гидроксид аммония, являясь слабым электролитом, диссоциирует обратимо по уравнению



Из прил. 1 находим значение константы диссоциации NH_4OH : $K_D = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Пользуясь законом разбавления Оствальда (1.14), находим значения α для двух концентраций (0,05 М и 0,5 М), учитывая, что K_D не зависит от концентрации:

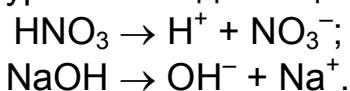
$$\alpha_1 = \sqrt{\frac{K_D}{C_{M_1}}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{2 \cdot 10^{-2}}} = \sqrt{9 \cdot 10^{-4}} = 3 \cdot 10^{-2};$$

$$\alpha_2 = \sqrt{\frac{K_D}{C_{M_2}}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{2 \cdot 10^{-1}}} = \sqrt{9 \cdot 10^{-5}} = 9,6 \cdot 10^{-3}.$$

Ответ. $\alpha_1 = 3 \cdot 10^{-2}$; $\alpha_2 = 9,6 \cdot 10^{-3}$. При увеличении концентрации слабого электролита степень его диссоциации уменьшается.

Задача 4. Чему равна молярная концентрация растворов HNO_3 и $NaOH$, если для первого раствора $pH = 2$, а для второго $pH = 12$? Степени диссоциации электролитов равны 1.

Решение. Запишем уравнения диссоциации электролитов:



Согласно (1.10)

$$C_{\text{H}^+} = n \cdot \alpha \cdot C_{\text{M}} = 1 \cdot 1 \cdot C_{\text{M}} = C_{\text{M}}(\text{HNO}_3);$$

$$C_{\text{OH}^-} = n \cdot \alpha \cdot C_{\text{M}} = 1 \cdot 1 \cdot C_{\text{M}} = C_{\text{M}}(\text{NaOH}).$$

Используя соотношения (1.18), (1.19) и (1.23), определим C_{M} указанных электролитов

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}; \quad 2 = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg C_{\text{M}},$$

откуда $C_{\text{M}}(\text{HNO}_3) = 10^{-2}$ моль/л;

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 12 = 2,$$

откуда $\text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-} = -\lg C_{\text{M}}; C_{\text{M}}(\text{NaOH}) = 10^{-2}$ моль/л.

Ответ. $C_{\text{M}}(\text{HNO}_3) = 0,01$ моль/л; $C_{\text{M}}(\text{NaOH}) = 0,01$ моль/л.

2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ЯВЛЕНИЯ

Процессы прямого превращения химической энергии в электрическую или электрической в химическую называются **электрохимическими процессами**. **Электрохимические системы**, в которых химическая энергия превращается в электрическую, называются **гальваническими элементами**; системы, в которых электрическая энергия превращается в химическую, называются **электролизными**.

В основе электрохимических процессов лежат **гетерогенные окислительно-восстановительные реакции**, протекающие на границе раздела фаз: **электрод - раствор (расплав) электролита**.

Скорость электрохимических процессов зависит как от **природы электролита**, его концентрации, величины pH (для водных растворов электролитов), **внешних условий (T, P)**, **наличия катализатора**, так и от **природы электродов**, которая численно характеризуется величиной **электродного потенциала**.

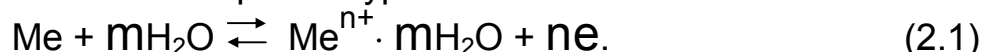
2.1. Электродные потенциалы

Электроды делятся на **инертные**, не участвующие в окислительно-восстановительном процессе, например, графитовые или платиновые, и **активные**, выполненные из любого металла, кроме благородного, способные сами окисляться. Наряду с металлическими к активным электродам относятся и **газовые**, в частности, **водородный** и **кислородный**.

Рассмотрим систему **активный металлический электрод - водный раствор**. Под действием полярных молекул воды ионы металла поверхностного слоя в гидратированном состоянии переходят в раствор. В результате на поверхности металла остается нескомпенсированный отрицательный заряд, в растворе создается избыточный положитель-

ный заряд с максимальной плотностью в слое, прилегающем к электроду. По мере перехода ионов металла в раствор увеличивается как отрицательный заряд электрода, так и положительный заряд раствора, при

этом ввиду обратимости процесса ионы металла из раствора все чаще притягиваются на металлический электрод. Наконец, скорости прямого и обратного процессов сравниваются, т.е. установится химическое равновесие, которое можно выразить уравнением



Состояние равновесия зависит как от активности металла, так и от концентрации его ионов в растворе и численно характеризуется константой равновесия, которая для данной гетерогенной системы при $P=\text{Const}$ равна

$$K_P = K_C = C_{\text{Me}^{n+}}. \quad (2.2)$$

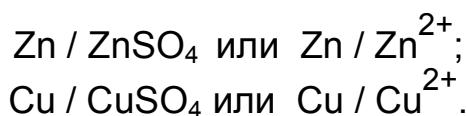
В случае **активных металлов** (Zn, Fe, Cr и др.) **равновесие** (2.1) **смещено вправо** ($K_P \gg 1$). При погружении электрода из указанных металлов в водный раствор его соли для достижения равновесной концентрации ионы металла будут переходить в раствор и поверхность электрода зарядится отрицательно, а раствор электролита - положительно.

В случае **малоактивных металлов** (Cu, Ag, Hg и др.) **равновесие** (2.1) **смещается влево** ($K_P \ll 1$). Если электрод из таких металлов погрузить в водный раствор его соли, то ионы металла из раствора будут переходить на поверхность металла и поверхность электрода зарядится положительно, а раствор электролита - отрицательно.

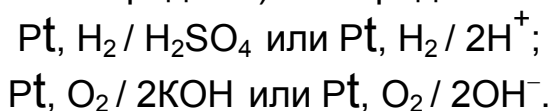
Таким образом, на границе электрод - раствор электролита возникает двойной электрический слой, т.е. разность потенциалов между электродом и раствором электролита.

Потенциал, возникающий на металлическом электроде, находящемся в равновесии с собственными ионами в растворе электролита, называется **равновесным электродным потенциалом** ($\varphi^P, \text{В}$). Для активных металлов он отрицателен, для малоактивных положителен.

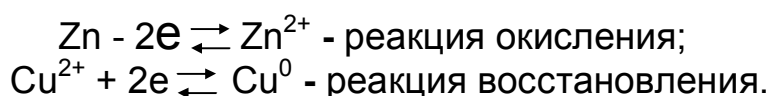
Схематически электроды записываются в молекулярной или ионной формах, например:



Газовые (водородный и кислородный) электроды записываются в виде



Вертикальная черта характеризует поверхность раздела между двумя фазами и показывает обратимость между восстановленными (Zn, Cu, H_2 , OH^-) и окисленными (Zn^{2+} , Cu^{2+} , 2H^+ , O_2) формами электродов, что можно выразить уравнениями соответствующих электродных реакций:



Для газовых электродов:



$1/2O_2 + H_2O + 2e \rightleftharpoons 2OH^-$ - реакция восстановления.

Электроды, обратимые относительно собственных ионов в растворе электролита, называются **электродами 1-го рода**.

Численные значения равновесных электродных потенциалов (Φ^P) рассчитываются по уравнению Нернста:

$$\Phi_{\text{эл-да}}^P = \Phi_{\text{эл-да}}^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{C_{\text{ок}}^a}{C_{\text{вос}}^b}, \quad (2.3)$$

где $\Phi_{\text{эл-да}}^0$ - стандартный электродный потенциал, В; **R** - универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К; **T** - температура, К; **F** - постоянная Фарадея, равная 96500 Кл; **n** - число электронов-участников в данной электродной реакции (для металлических электродов совпадает с зарядом иона металла); $C_{\text{ок}}^a$ и $C_{\text{вос}}^b$ - концентрации окисленных и восстановленных форм электродов в степени стехиометрических коэффициентов, стоящих в уравнениях соответствующих электродных реакций.

Переходя от натурального логарифма к десятичному (коэффициент перевода 2,3) и подставляя численные значения постоянных **R** и **F**, при $T=298$ К получим:

$$\Phi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^P = \Phi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg C_{\text{Me}^{n+}}; \quad (2.4)$$

$$C_{\text{Me}} = \text{const} = 1$$

$$\Phi_{2H^+/H_2}^P = \Phi_{2H^+/H_2}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{C_{H^+}^2}{P_{H_2}}; \quad (2.5)$$

$$\Phi_{O_2/2OH^-}^P = \Phi_{O_2/2OH^-}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{P_{O_2}}{C_{OH^-}^2}. \quad (2.6)$$

Принимая P_{H_2} и P_{O_2} за нормальные и равные 1 атм (101 кПа), получим:

$$\Phi_{2H^+/H_2}^P = \Phi_{2H^+/H_2}^0 + 0,059 \lg C_{H^+}, \quad (2.7)$$

$$\Phi_{O_2/2OH^-}^P = \Phi_{O_2/2OH^-}^0 - 0,059 \lg C_{OH^-}. \quad (2.8)$$

Из уравнений (2.4), (2.7) и (2.8) следует, что при $C_{\text{Me}^{n+}}$, C_{H^+} , C_{OH^-} , равных 1 моль/л, $\Phi^P = \Phi^0$. Отсюда **стандартный потенциал электрода (Φ^0)** - это потенциал, возникающий на электроде при стандартных условиях ($T=298$ К; $P=1$ атм; $C_{\text{ионов}}=1$ моль/л). Для водородного электрода он принят за нуль, т.е. $\Phi_{2H^+/H_2}^0 = 0$. Для всех остальных электродов

Φ^0 определены относительно стандартного водородного электрода и сведены в **электрохимические ряды активностей** (для металлических электродов - **ряд напряжений металлов**), что показано в прил. 2.

С учетом вышесказанного, используя табличное значение $\varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^0 = 0,4 \text{ В}$ и принимая во внимание, что $-\lg C_{\text{H}^+} = \text{pH}$, $-\lg C_{\text{OH}^-} = \text{pOH}$ и $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, получим

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\text{P}} = -0,059 \text{ pH}; \quad (2.9)$$

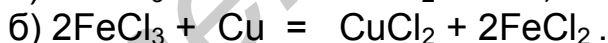
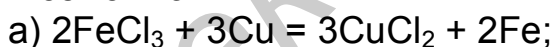
$$\varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^{\text{P}} = 1,23 - 0,059 \text{ pH}. \quad (2.10)$$

Значения φ^0 или φ^{P} указывают на меру восстановительной способности атомов металлов и H_2 и окислительной способности их ионов и O_2 . **Чем меньше значение φ , тем ярче выражены восстановительные свойства** (способность окисляться). **Чем больше значение φ , тем ярче выражены окислительные свойства** (способность восстанавливаться). **Условием протекания окислительно-восстановительных реакций в водных растворах электролитов является неравенство**

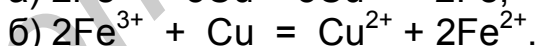
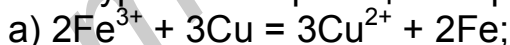
$$\varphi_{\text{ок}} > \varphi_{\text{вос}}. \quad (2.11)$$

2.1.1. Примеры решения задач

Задача 1. На основании расчетов доказать, какая из двух приведенных ниже реакций возможна:



Решение. Запишем уравнения реакций в краткой ионной форме:



Исходя из уравнений окислителями являются ионы Fe^{3+} , восстановителями – атомы Cu .

Так как главным критерием возможности протекания окислительно-восстановительных реакций в растворах электролитов является неравенство

$$\varphi_{\text{ок}} > \varphi_{\text{вос}},$$

выпишем из прил. 2 значения стандартных электродных потенциалов:

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^0 = -0,04 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,77 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}.$$

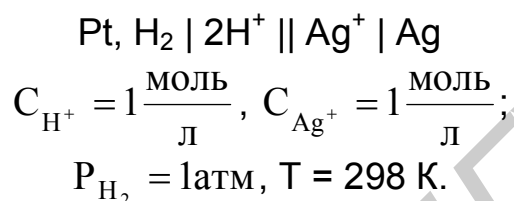
Для реакции, представленной уравнением “а”, $\varphi_{\text{ок}} < \varphi_{\text{вос}}$, т.е. $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^0 < \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$. Следовательно, эта реакция в прямом направлении невозможна. В случае “б” $\varphi_{\text{ок}} > \varphi_{\text{вос}}$, т.е. $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 > \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$, что отвечает условию возможности ее протекания.

Ответ. Возможна реакция, представленная уравнением “б”, так как $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 > \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$, т.е. $\varphi_{\text{ок}} > \varphi_{\text{вос}}$.

Задача 2. Составить электрохимическую систему для определения численного значения стандартного электродного потенциала серебряного электрода.

Решение. Величины стандартных электродных потенциалов большинства технически важных металлов определены экспериментально относительно стандартного водородного электрода, потенциал которого принят за нуль, т.е. $\varphi_{2H^+/H_2}^0 = 0$.

Для определения $\varphi_{Ag^+/Ag}^0$ соберем замкнутую электрохимическую систему из двух стандартных электродов: водородного и серебряного - по схеме:



Измеренная экспериментально контактная разность потенциалов будет равна 0,799 В.

В указанной системе на серебряном электроде идет процесс восстановления ионов серебра по уравнению:



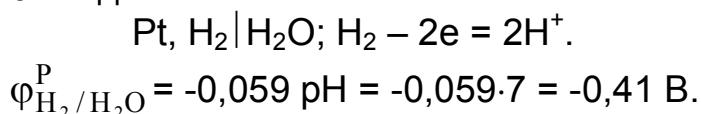
Тогда $\varphi_{Ag^+/Ag}^0 - \varphi_{2H^+/H_2}^0 = 0,799 \text{ В}.$

Так как $\varphi_{2H^+/H_2}^0 = 0$, то значение $\varphi_{Ag^+/Ag}^0 = 0,799 \text{ В}.$

Задача 3. Рассчитать численное значение потенциала водородного электрода, опущенного: а) в чистую воду; б) в раствор электролита с $pH = 10$. Составить схемы электродов и уравнения электродных реакций, $P_{H_2} = 1 \text{ атм}, T = 298 \text{ К}.$

Решение.

а) В соответствии с (1.20) и (1.10) для чистой воды $pH = 7$ и $C_{H^+} = 10^{-7} \text{ моль / л}.$ Схема водородного электрода и уравнение электродной реакции имеют вид



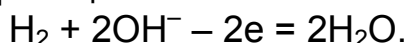
б) Электролит с $pH = 10$ является щелочным и в соответствии с (1.23) и (1.19) $pOH = 14 - pH = 4$, а $C_{OH^-} = 10^{-4} \text{ моль / л}.$ Схема водородного электрода в молекулярной и ионной формах имеет вид

Pt, H₂ | NaOH или Pt, H₂ | OH⁻

$$\text{pH} = 10$$

$$C_{\text{OH}^-} = 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Уравнение электродной реакции:



$$\varphi_{\text{H}_2/\text{OH}^-}^P = -0,059 \cdot \text{pH} = -0,059 \cdot 10 = -0,59 \text{ В}.$$

Ответ. а) $\varphi_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}}^P = -0,41 \text{ В}$; б) $\varphi_{\text{H}_2/\text{OH}^-}^P = -0,59 \text{ В}$.

Задача 4. Рассчитать величину потенциала водородного электрода в 0,01 М растворе азотистой кислоты ($K_{\text{ДHNO}_2} = 4 \cdot 10^{-4}$) при $T = 298 \text{ К}$ и $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$. Записать схему электрода и уравнение электродной реакции.

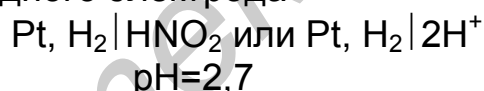
Решение. Так как азотистая кислота является слабым электролитом, то в соответствии с (1.15)

$$C_{\text{H}^+} = \sqrt{K_{\text{Д}} \cdot C_{\text{М}}} = \sqrt{4 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-2}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Определим величину водородного показателя, используя выражение (1.18):

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg 2 \cdot 10^{-3} = 2,7.$$

Отсюда, схема водородного электрода



Уравнение электродной реакции



Используя уравнение (2.9), определим значение

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^P = -0,059 \text{ pH} = -0,059 \cdot 2,7 = -0,159 \text{ В}.$$

Ответ. $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^P = -0,159 \text{ В}$.

Задача 5. Рассчитать величину потенциала кислородного электрода в 0,1 М растворе гидроксида аммония NH₄OH при $T = 298 \text{ К}$ и $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ атм}$. Записать схему электрода и уравнение электродной реакции.

Решение. Используя прил. 1 найдем значение константы диссоциации слабого основания NH₄OH, которое равно $1,8 \cdot 10^{-5}$. Исходя из уравнения (1.15), определим концентрацию ионов OH⁻ в 0,1 М растворе NH₄OH:

$$C_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_{\text{Д}} \cdot C_{\text{М}}} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}} = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

В соответствии с (1.19) и (1.23) определим значения рОН и рН раствора:

$$\text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-} = -\lg 1,34 \cdot 10^{-3} = 2,84,$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,287 = 11,13.$$

Используя уравнение (2.10), определим значение $\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^{\text{P}}$:

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^{\text{P}} = 1,23 - 0,059 \text{ pH} = 1,23 - 0,059 \cdot 11,13 = 0,57 \text{ В.}$$

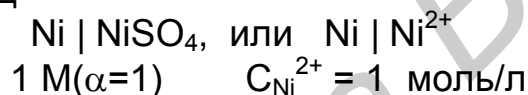
Запишем схему электрода и уравнение электродной реакции:



Ответ. $\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^{\text{P}} = 0,57 \text{ В.}$

Задача 6. Записать в молекулярной и ионной формах схему стандартного никелевого электрода и уравнение электродной реакции. Как изменится потенциал электрода, если концентрацию раствора электролита (NiSO_4) уменьшить в 100 раз?

Решение. Из уравнения Нернста для металлических электродов (2.4) следует, что $\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\text{P}} = \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0$ при концентрации ионов Ni^{2+} в растворе, равной 1 моль/л. Следовательно, схема стандартного никелевого электрода имеет вид



Уравнение электродной реакции



Из прил. 2 находим значение потенциала стандартного никелевого электрода: $\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25 \text{ В.}$

При уменьшении концентрации раствора NiSO_4 в 100 раз концентрация потенциалопределяющих ионов Ni^{2+} также уменьшается в 100 раз, так как раствор соли NiSO_4 является сильным электролитом ($\alpha=1$) и согласно (1.10):

$$C_{\text{Ni}^{2+}} = n \cdot \alpha \cdot C_{\text{M}}(\text{NiSO}_4) = C_{\text{M}}(\text{NiSO}_4).$$

Таким образом, при разбавлении раствора NiSO_4 в 100 раз $C_{\text{Ni}^{2+}} = 0,01 \text{ моль/л.}$ Тогда в соответствии с (2.4) получим:

$$\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\text{P}} = \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Ni}^{2+}} = -0,25 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-2} = -0,309 \text{ В.}$$

Ответ. При уменьшении в растворе электролита концентрации потенциалопределяющих ионов значение электродного потенциала уменьшается.

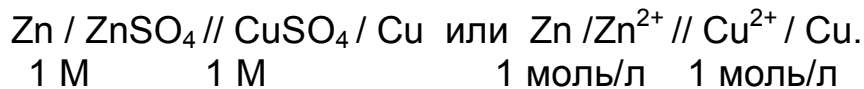
2.2. Гальванические элементы

Замкнутая электрохимическая система, состоящая из двух электродов, различных по химической природе, называется **химическим гальваническим элементом.**

Электрод с меньшим значением φ^0 или φ^{P} называется **анодом**, на

нем идут **процессы окисления**. Электрод с большим значением φ^0 или φ^P называется **катодом**, на нем идут **процессы восстановления**.

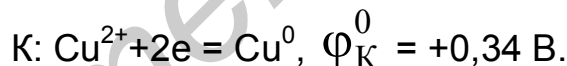
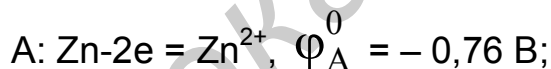
Классическим примером химического гальванического элемента служит **элемент Даниэля-Якоби**, схему которого можно представить в виде



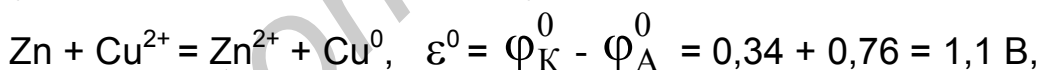
Двойная черта в схеме показывает, что два электролита пространственно разделены. Они соединяются посредством проводника второго рода (электролитического мостика). Во внешней цепи электроды соединены металлическим проводником первого рода.

Так как $C_{\text{Zn}^{2+}} = C_{\text{Cu}^{2+}} = 1$ моль/л, то $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^P = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76$ В;
 $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^P = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34$ В (прил. 2).

При соединении электродов равновесие нарушается вследствие перехода электронов по внешней цепи от цинкового электрода (анода) к медному (катоду), а анионов SO_4^{2-} по внутренней цепи в обратном направлении. Возникает **самопроизвольный анодно-катодный процесс** по схеме



Суммируя электродные реакции, получим



где ε^0 - стандартная электродвижущая сила (ЭДС) элемента, В.

При условиях, отличных от стандартных, значения φ^P рассчитываются по уравнению Нернста (2.4).

В результате самопроизвольных процессов система (гальванический элемент) совершает максимально полезную электрическую работу A'_M , равную

$$A'_M = nF \varepsilon^0, \quad (2.12)$$

где nF - количество прошедшего электричества, Кл; n - число электронов-участников в данной электрохимической реакции.

С другой стороны, при обратимом процессе ($T=\text{const}$; $P=\text{const}$) совершаемая системой работа равна убыли свободной энергии Гиббса, ΔG° :

$$A'_M = -\Delta G^\circ = RT \ln K_P, \quad (2.13)$$

где $K_P = K_C$ - константа равновесия, равная в данном случае отношению $C_{\text{Zn}^{2+}}/C_{\text{Cu}^{2+}}$.

Сопоставляя уравнения (2.12) и (2.13) имеем:

$$\Delta G^{\circ} = -nF \varepsilon^{\circ}, \quad (2.14)$$

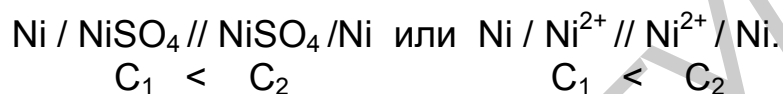
$$nF \varepsilon^{\circ} = RT \ln K_p = 2,3 RT \lg K_p, \quad (2.15)$$

$$\lg K_p = \frac{n \cdot F \cdot \varepsilon^{\circ}}{2,3RT} = \frac{n \cdot \varepsilon^{\circ}}{0,059}, \quad (2.16)$$

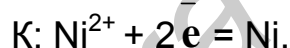
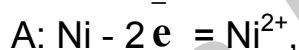
где $0,059 = 2,3 \cdot 8,314 \cdot 298/96500$.

Для рассматриваемой электрохимической реакции $\varepsilon^{\circ} = 1,1 \text{ В}$ и $\lg K_p = 2 \cdot 1,1/0,059 = 37$, а $K_p = 10^{37}$.

Зависимость величины электродного потенциала от концентрации потенциалопределяющих ионов обуславливает существование **концентрационных гальванических элементов**, например



Электрод в растворе электролита **с меньшей концентрацией** - **анод** (меньшее значение φ^P), **с большей** - **катод** (большее значение φ^P). Анодно-катодный процесс протекает по схеме



Возникающая при этом ЭДС зависит от соотношения концентраций и определяется по уравнению

$$\varepsilon = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_2}{C_1},$$

где $C_2 > C_1$.

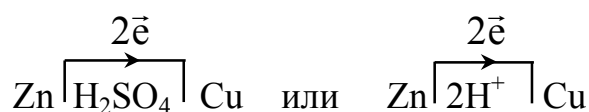
Таким образом, **главным критерием возможности** протекания электрохимических процессов в гальваническом элементе является **положительный знак ЭДС**, т.е. неравенство

$$\varepsilon > 0 \quad \text{или} \quad \varphi_K > \varphi_A, \quad (2.17)$$

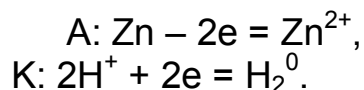
откуда

$$\varepsilon = \varphi_K - \varphi_A, \quad (2.18)$$

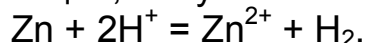
Короткозамкнутая **электрохимическая система из двух электродов в одном и том же электролите** называется химическим гальваническим элементом **типа Вольта**. **Элемент Вольта** состоит из медного и цинкового электродов в растворе серной кислоты. Схема его записывается в виде



Так как $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} < \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ}$ (прил. 2), **анодом** будет **цинковый электрод**, **катодом** – **медный** электрод. Уравнения анодно-катодных процессов имеют вид



Суммируя электродные реакции, получим



Первоначальное значение ЭДС равно контактной разности стандартных потенциалов цинкового и медного электродов, т.е.

$$\varepsilon = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В}$$

С течением времени ЭДС элемента падает, что вызвано изменением величин электродных потенциалов катода и анода. Явление смещения величин электродных потенциалов от их равновесных значений при прохождении тока называется **поляризацией электродов**. В зависимости от природы возникновения поляризация делится на **химическую и концентрационную**. Химическая поляризация обусловлена **изменением химической природы электродов** при выделении на них продуктов электрохимической реакции. Например, в элементе Вольта **потенциал катода** (медного электрода) **уменьшается** за счет выделения на нем молекулярного водорода (H_2) и изменения химической природы электрода. При этом потенциал катода в пределе становится равным потенциалу водородного электрода, т.е.

$$\varphi_{\text{К}} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\text{P}} = -0,059 \text{ рН.}$$

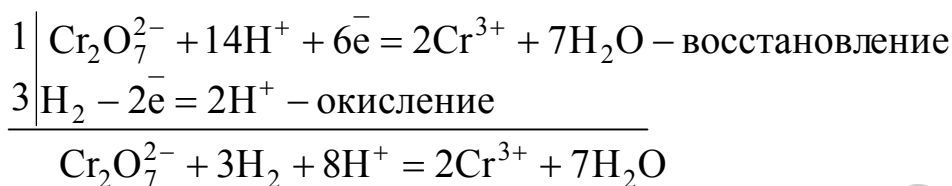
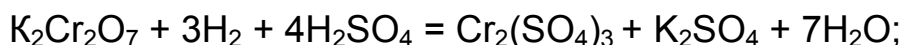
Концентрационная поляризация обусловлена изменением концентрации потенциалопределяющих ионов в приэлектродных слоях при прохождении тока. При этом **потенциал анода увеличивается** за счет возрастания концентрации положительных ионов при окислении анода (например, ионов Zn^{2+} в элементе Вольта). Таким образом, в указанном элементе **анод поляризуется концентрационно, а катод - химически**.

В химических элементах типа Даниэля – Якоби имеет место концентрационная **поляризация**. При этом потенциал анода растет за счет увеличения концентрации положительных ионов при окислении анода, а потенциал катода уменьшается за счет снижения концентрации положительных ионов при их восстановлении на катоде.

Поляризация электродов при работе гальванических элементов тормозит электрохимические процессы и, как следствие, обуславливает уменьшение ЭДС элементов.

Явление уменьшения поляризации называется **деполяризацией**. **Механическое удаление пузырьков газа** с поверхности электрода или **перемешивание электролита**, снижающее концентрацию потенциалопределяющих ионов в приэлектродных слоях – **физическая деполяризация**, введение **химических соединений – сильных окислителей** ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, MnO_2 , O_2 и др.) и **веществ, связывающих избыточные ионы** в труднорастворимые или малодиссоциируемые соединения или комплексы – **химическая деполяризация**. Например, для уменьшения химической поляризации катода в элементе Вольта в катодное пространство добавляется несколько капель бихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. При этом

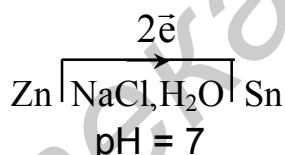
протекает окислительно-восстановительная реакция, приводящая к окислению восстановленного на катоде водорода H_2 :



2.2.1 Примеры решения задач

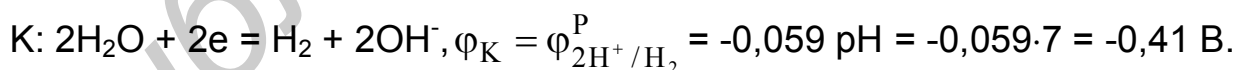
Задача 1. Составить схему гальванического элемента типа Вольта из цинкового и оловянного электродов в растворе хлорида натрия $NaCl$ ($pH = 7$). Записать уравнения анодно-катодных процессов и суммарное уравнение электрохимической реакции. Рассчитать значение ЭДС (ε), учитывая природу анодно-катодных процессов. Объяснить явление поляризации электродов при работе элемента.

Решение. Схема гальванического элемента в соответствии с условием задачи имеет вид

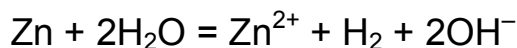


Из прил. 2 находим значения стандартных потенциалов цинкового электрода $\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76$ В и оловянного - $\varphi_{Sn^{2+}/Sn}^0 = -0,136$ В.

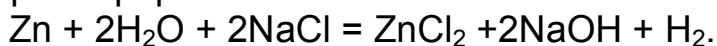
Учитывая, что электрод с меньшим значением φ всегда анод, а с большим значением φ - катод, запишем уравнения анодно-катодных процессов:



Суммарное уравнение электрохимической реакции в ионной форме имеет вид



или, в молекулярной форме



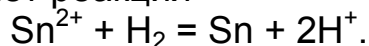
Найдем значение ЭДС в соответствии с (2.18):

$$\varepsilon = \varphi_k - \varphi_a = \varphi_{2H^+/H_2}^P - \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,41 + 0,76 = 0,25 \text{ В}.$$

Следует заметить, что в начальный момент ЭДС элемента равна контактной разности потенциалов цинкового и оловянного электродов, т.е. $\varepsilon = \varphi_{Sn^{2+}/Sn}^0 - \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,136 + 0,76 = 0,624$ В. Однако при прохождении тока ЭДС уменьшается, так как вследствие катодной реакции вос-

становления водорода химическая природа поверхности оловянного катода изменяется, т.е. катод поляризуется химически и его потенциал становится равным потенциалу водородного электрода, численное значение которого в соответствии с (2.9) зависит от pH раствора электролита. Цинковый электрод (анод) поляризуется концентрационно, его потенциал растет за счет увеличения в приэлектродном слое концентрации потенциалопределяющих ионов Zn^{2+} .

Задача 2. Составить схему гальванического элемента, в котором самопроизвольно протекает реакция



Определить pH раствора электролита водородного электрода, если оловянный электрод стандартный, а ЭДС элемента равна 0,1 В. Рассчитать значения ΔG электрохимической реакции и константу равновесия K_p .

Решение. Из суммарного уравнения реакции следует, что водород (H_2) окисляется, а ионы Sn^{2+} восстанавливаются. Таким образом, водородный электрод – анод, а оловянный – катод.

Запишем схему гальванического элемента и уравнения анодно-катодных процессов:



Так как, по условию задачи, оловянный электрод – стандартный, то значение его потенциала будет равно $\varphi_{Sn^{2+}/Sn}^0 = -0,136$ В (см. прил. 2).

ЭДС элемента равна 0,1 В, откуда:

$$\varepsilon = \varphi_k - \varphi_a = \varphi_{Sn^{2+}/Sn}^0 - \varphi_{2H^+/H_2}^P;$$

$$0,1 = -0,136 - \varphi_{2H^+/H_2}^P; \quad \varphi_{2H^+/H_2}^P = -0,136 - 0,1 = -0,236 \text{ В.}$$

Учитывая, что $\varphi_{2H^+/H_2}^P = -0,059 \text{ pH}$ (2.9), найдем значение $\text{pH} = \frac{-0,236}{-0,059} = 4$.

В соответствии с (2.12) и (2.16) определим изменение свободной энергии ΔG и значение константы равновесия K_p :

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \varepsilon = -2 \cdot 96500 \cdot 0,1 = -19,3 \text{ кДж/моль.}$$

$$\lg K_p = \frac{n \cdot e}{0,059} = \frac{2 \cdot 0,1}{0,059} = 3,38, \quad K_p = 10^{3,38}.$$

Ответ. pH = 4; $\Delta G = -19,3$ кДж/моль; $K_p = 10^{3,38}$.

Задача 3. Составить схему концентрационного гальванического элемента из двух водородных электродов, опущенных в 0,01 М растворы азотной HNO_3 и азотистой HNO_2 кислот. Записать уравнения анодно-

катодных процессов, рассчитать количество работы (A'_M), совершаемой элементом, и обратимость элемента.

Решение. Зависимость величин электродных потенциалов от концентраций потенциалопределяющих ионов (2.14) обуславливает работу концентрационных гальванических элементов. При этом электрод в растворе электролита с меньшей концентрацией ионов – анод (меньшее значение φ^P), электрод в растворе электролита с большей концентрацией ионов – катод (большее значение φ^P).

Согласно условию задачи концентрация растворов HNO_3 и HNO_2 одинакова и равна 0,01 моль/л. Однако кислота HNO_3 является сильным электролитом ($\alpha=1$) и концентрация ионов H^+ определяется по уравнению (1.10)

$$C_{\text{H}^+} = n \cdot \alpha \cdot C_M(\text{HNO}_3) = C_M(\text{HNO}_3) = 0,01 \text{ моль/л.}$$

Кислота HNO_2 – слабый электролит, и степень диссоциации α определяется из соотношения (1.14), а концентрация ионов H^+ – из соотношения (1.15):

$$C_{\text{H}^+} = \sqrt{K_D \cdot C_M}$$

Из прил.1 находим $K_D(\text{HNO}_2) = 4 \cdot 10^{-4}$, тогда

$$C_{\text{H}^+} = \sqrt{4 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-2}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Рассмотрим значения величин водородных показателей растворов HNO_3 (pH_1) и HNO_2 (pH_2), используя соотношение (1.18)

$$\text{pH}_1 = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg 10^{-2} = 2;$$

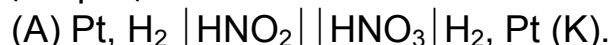
$$\text{pH}_2 = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg(2 \cdot 10^{-3}) = 2,7.$$

Используя соотношение (2.9), рассчитаем значения потенциалов водородных электродов в растворе HNO_3 ($\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^1$) и в растворе HNO_2 ($\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^2$),

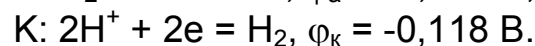
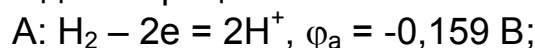
$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^1 = -0,059 \cdot 2 = -0,118 \text{ В;}$$

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^2 = -0,059 \cdot 2,7 = -0,159 \text{ В;}$$

Отсюда, схема концентрационного элемента имеет вид



Уравнения анодно-катодных процессов:



ЭДС элемента будет равна

$$\varepsilon = \varphi_k - \varphi_a = -0,118 + 0,159 = 0,041 \text{ В} = 41 \text{ мВ.}$$

В результате самопроизвольного процесса система совершает максимально полезную работу A'_M , которую можно рассчитать исходя из соотношения (2.12):

$$A'_M = n \cdot F \cdot \varepsilon = 2 \cdot 96500 \cdot 0,041 = 7913 \text{ Дж/моль.}$$

Обратимость работы гальванического элемента численно характеризуется значением константы равновесия (K_p), определяющей предел протекания процесса. Используя соотношение (2.16), рассчитаем значение K_p :

$$\lg K_p = \frac{n \cdot \varepsilon}{0,059} = \frac{2 \cdot 0,041}{0,059} = 1,38, \quad K_p = 10^{1,38}.$$

Ответ. $A'_M = 7913 \text{ Дж/моль}; K_p = 10^{1,38}$.

Задача 4. Рассчитать, при какой концентрации ионов олова Sn^{2+} потенциал оловянного электрода будет меньше потенциала стандартного никелевого электрода. Составить схему гальванического элемента, отвечающую условиям задачи и уравнения анодно-катодных процессов. Как изменится схема элемента и уравнения электродных процессов, если оба электрода будут стандартными? Рассчитать для последнего случая основные характеристики элемента.

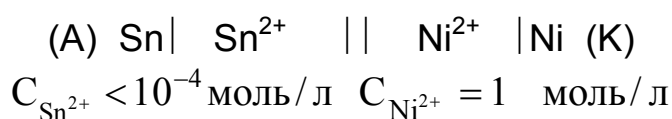
Решение. Из прил.2 находим значения стандартных потенциалов никелевого и оловянного электродов: $\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25 \text{ В}; \varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,136 \text{ В}$, т.е. никелевый электрод более активный, чем оловянный. Так как, согласно уравнению Нернста (2.4), в стандартных условиях $C_{\text{Me}^{n+}} = 1 \text{ моль/л}$, то при уменьшении их концентрации потенциал электрода будет уменьшаться и электрод будет становиться более активным. Определим, при какой концентрации ионов Sn^{2+} потенциал оловянного электрода будет равен $-0,25 \text{ В}$, т.е., согласно (2.4)

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^P &= \varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{Sn}^{2+}}; \\ -0,25 &= -0,136 + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{Sn}^{2+}}, \end{aligned}$$

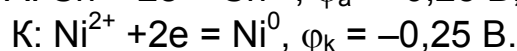
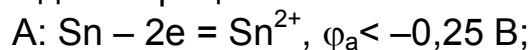
отсюда

$$\lg C_{\text{Sn}^{2+}} = \frac{-0,114 \cdot 2}{0,059} \approx -4, \quad \text{откуда} \quad C_{\text{Sn}^{2+}} \approx 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Таким образом, при $C_{\text{Sn}^{2+}} < 10^{-4} \text{ моль/л}$ оловянный электрод более активный, чем стандартный никелевый электрод, и схема гальванического элемента будет иметь вид

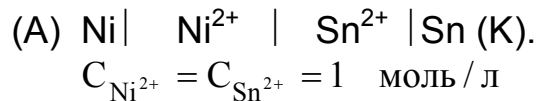


Уравнения анодно-катодных процессов:

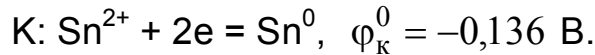
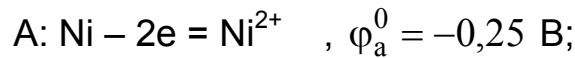


В случае, если оба электрода стандартные, схема элемента за-

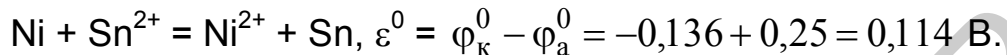
пишется в виде



Уравнения анодно-катодных процессов:



Суммарное уравнение реакции:



Изменение свободной энергии ΔG электрохимической реакции, согласно (2.14), равно

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \varepsilon = -2 \cdot 96500 \cdot 0,114 = -21,9 \text{ кДж/моль}.$$

Максимально полезная работа, согласно (2.12), будет равна

$$A'_M = -\Delta G = 21900 \text{ Дж/моль}.$$

Для рассматриваемой обратимой реакции константа равновесия определяется из соотношения (2.16):

$$\lg K_p = \frac{n \cdot \varepsilon}{0,059} = \frac{2 \cdot 0,114}{0,059} = 3,86; \quad K_p = 10^{3,86}.$$

Ответ. $C_{\text{Sn}^{2+}} < 10^{-4}$ моль/л; $\varepsilon = 0,114$ В; $\Delta G = -21,9$ кДж/моль;

$$A'_M = 21900 \text{ кДж/моль}; \quad K_p = 10^{3,86}.$$

2.3 Процессы электролиза

Простейшая электролизная система состоит из электролизера (электролитическая ванна), электродов (инертных или активных), электролита (раствора или расплава), источника постоянного тока. Электрод, подключенный к отрицательному полюсу источника тока, называется **катодом**, к положительному - **анодом**.

Зависимость между количеством электричества (Q), прошедшего через электролизер и массой (объемом) веществ, претерпевших превращение на электродах и в электролите, выражается **двумя законами Фарадея**, которые можно записать уравнениями, приведенными ниже

1-й закон Фарадея:

$$m = k \cdot Q = k \cdot I \cdot \tau, \quad \text{или} \quad V = k \cdot I \cdot \tau, \quad (2.19)$$

где k - коэффициент пропорциональности, при этом $k = m$, если $Q = 1$ Кл; $m(V)$ - массы (объемы) веществ, претерпевших превращения, г(л); I - сила тока, А; τ - время прохождения тока, с.

2-й закон Фарадея ($Q = \text{const}$):

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2}, \quad \text{или} \quad \frac{V_1^0}{V_2^0} = \frac{V_{\mathcal{E}_1}^0}{V_{\mathcal{E}_2}^0}, \quad (2.20)$$

где $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2$ и $V_{\mathcal{E}1}^0, V_{\mathcal{E}2}^0$ - химические эквиваленты и эквивалентные объемы (н.у.) веществ, претерпевающих превращения.

Из 2-го закона Фарадея следует, что при $Q = F = 96500$ Кл, $m = \mathcal{E}$ или $V^0 = V_{\mathcal{E}}^0$, тогда

$$k = \frac{\mathcal{E}}{F}, \text{ или } k = \frac{V_{\mathcal{E}}^0}{F}, \quad (2.21)$$

где k - электрохимический эквивалент вещества, г/Кл или л/Кл.

Отсюда можно записать уравнение, объединяющее 1-й и 2-й законы Фарадея:

$$m = \frac{\mathcal{E}}{F} \cdot I \cdot \tau, \text{ или } V^0 = \frac{V_{\mathcal{E}}^0}{F} \cdot I \cdot \tau. \quad (2.22)$$

Следует заметить, что количества веществ, полученных практически, всегда меньше рассчитанных, что численно характеризуется величиной выхода по току (V_T), при этом $V_T < 1$.

$$V_T = \frac{m_{\text{нр}}}{m_p}, \text{ или } V_T = \frac{Q_p}{Q_{\text{нр}}}. \quad (2.23)$$

Снижение выхода по току обусловлено различными причинами, важнейшими из которых являются **поляризация и перенапряжение при прохождении тока**. Накопление продуктов электролиза на электродах изменяет их природу и величину электродных потенциалов (**химическая поляризация**). При этом в электролизере возникает **внутренний гальванический элемент**, ЭДС которого направлена встречно внешней ЭДС и называется **ЭДС поляризации** ($\mathcal{E}_{\text{поляр}}$). Для преодоления поляризации извне на электроды подается **избыточное напряжение**, называемое **перенапряжением** (η_k и η_a). Численное значение η зависит от природы выделяемых на электродах веществ, природы электродов и состояния их поверхности, плотности тока ($i = I/S$, А/см²) и других факторов. При этом $\eta_{\text{газов}} \gg \eta_{\text{ме}}$, а $\eta_{\text{O}_2} > \eta_{\text{Cl}_2}$. Отсюда ЭДС разложения электролита будет равна

$$\mathcal{E}_{\text{РАЗЛ}} = \mathcal{E}_{\text{ПОЛЯР}} + \eta_k + \eta_a. \quad (2.24)$$

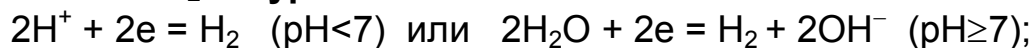
Таким образом, характер и скорость процессов электролиза (**восстановления на катоде и окисления на аноде**) зависят:

- 1) от активности частиц в электролите, численно определяемой величиной φ^0 или φ^P . Чем больше значение φ , тем быстрее идет процесс восстановления на катоде; чем меньше φ , тем быстрее идет процесс окисления на аноде;
- 2) от концентрации частиц в электролите;
- 3) от величины перенапряжения η , В.

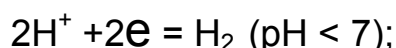
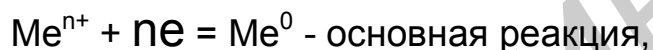
Катодные процессы

С учетом названных факторов при сопоставимой концентрации частиц **ряд напряжений металлов по восстановительной способности их ионов** условно разбивается на три группы:

1) ионы металлов **повышенной химической активности от Li до Al** включительно из **водных растворов не восстанавливаются, а восстанавливается H₂ по уравнениям**



2) ионы металлов **средней активности от Mn до H** **восстанавливаются наряду с водородом**, так как $\eta_{\text{H}_2} \gg \eta_{\text{Me}}$. Электродные реакции имеют вид



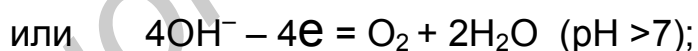
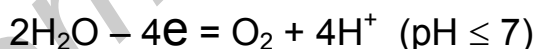
3) ионы металлов **малоактивных**, стоящих в ряду напряжений после H, **восстанавливаются без участия водорода по уравнению**



Анодные процессы

Характер и вид анодных процессов зависят также от природы анода. В случае инертного (нерастворимого) анода на нем идут процессы окисления частиц электролита в такой последовательности:

1) сложные кислородсодержащие анионы (SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , NO_3^- , NO_2^- и др.) и элементарный F^- из водных растворов не окисляются, а окисляется кислород по уравнениям



2) элементарные анионы (S^{2-} , J^- , Br^- , Cl^- и др.) окисляются без

участия кислорода тем быстрее, чем меньше значение φ^0 (φ^P). При этом следует учесть, что окисление хлора ($\varphi_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = 1,36\text{В}$) происходит за счет большего перенапряжения кислорода ($\varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^P = 1,23 - 0,059 \text{ pH}$). Анодные реакции имеют вид, например,

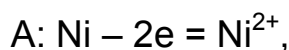


В случае активного (растворимого) анода окисляется сам анод по уравнению

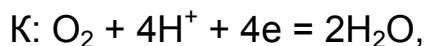


В случае электролиза расплавов электролитов реакции, связанные с разложением воды, исключаются. Последовательность разряда ионов зависит от их активности и концентрации.

Пример схемы электролиза 1 М раствора ZnSO_4 (pH = 5): а) на графитовых электродах; б) на цинковых.



$$\varphi_a = \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25 \text{ В};$$



$$\varphi_k = \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O},\text{H}^+}^P = 0,935 \text{ В}.$$

ЭДС данного элемента направлена встречно внешней ЭДС, тормозит процессы электролиза и называется ЭДС поляризации ($\varepsilon_{\text{поляр}}$):

$$\varepsilon_{\text{поляр}} = \varphi_k - \varphi_a = 0,935 + 0,25 = 1,185 \text{ В}.$$

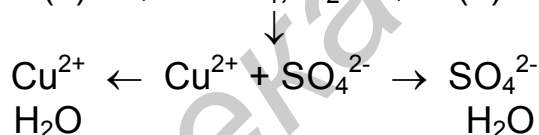
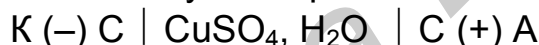
Согласно выражению (2. 24) потенциал разложения NiSO_4 ($\varepsilon_{\text{разл}}$) будет равен

$$\varepsilon_{\text{разл}} = \varepsilon_{\text{поляр}} + \eta_k + \eta_a = 1,185 + 0,45 = 1,635 \text{ В}, \quad (\eta_{\text{Ni}} = 0).$$

Ответ. $\varepsilon_{\text{разл}}(\text{NiSO}_4) = 1,635 \text{ В}.$

Задача 2. При электролизе раствора CuSO_4 на графитовых электродах на аноде выделилось 560 мл газа, измеренного при н. у. Какое количество вещества выделится на катоде? Чему равно количество прошедшего электричества? Составить схему электролиза, уравнения электродных реакций и суммарное уравнение.

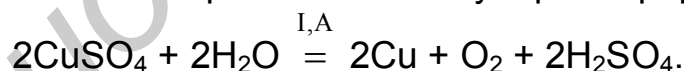
Решение. Составим схему электролиза:



С учетом факторов, определяющих последовательность разряда частиц на катоде и аноде, запишем уравнения электродных реакций:



Суммарное уравнение электролиза в молекулярной форме имеет вид



Согласно 2-му закону Фарадея (2.20) имеем

$$\frac{m_{\text{Cu}}}{V_{\text{O}_2}^0} = \frac{\mathcal{E}_{\text{Cu}}}{V_{\mathcal{E}(\text{O}_2)}^0}; \quad m_{\text{Cu}} = \frac{V_{\text{O}_2}^0 \cdot \mathcal{E}_{\text{Cu}}}{V_{\mathcal{E}(\text{O}_2)}^0}.$$

Эквивалентную массу меди определим из соотношения

$$\mathcal{E}_{\text{Cu}} = \frac{M_{\text{Cu}}}{\nu} = \frac{64}{2} = 32 \text{ г/моль}.$$

Объем эквивалента O_2 при н.у. рассчитывается исходя из мольного объема, который при н.у. равен 22,4 л. Так как эквивалент O_2 (8 г/моль) в 4 раза меньше его мольной массы (32 г/моль), то

$$V_{\mathcal{E}(\text{O}_2)}^0 = \frac{22,4}{4} = 5,6 \text{ л}.$$

Следовательно,

$$m_{\text{Cu}} = \frac{0,56 \cdot 32}{5,6} = 3,2 \text{ г},$$

что составляет $0,1\mathcal{E}_{\text{Cu}}$.

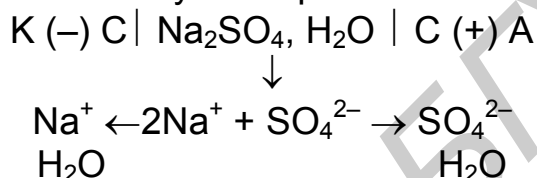
Так как при электролизе на электродах выделилось по 0,1Э веществ, то, согласно 2-му закону Фарадея, через электролит прошло количество электричества, равное 0,1F, т.е.

$$Q = 0,1 \cdot 96500 = 9650 \text{ Кл.}$$

Ответ. $m_{\text{Cu}} = 3,2 \text{ г} = 0,1\text{Э} (\text{Cu}); Q = 0,1F = 9650 \text{ Кл.}$

Задача 3. Составить схему электролиза раствора Na_2SO_4 ($\text{pH}=7$) на графитовых электродах, уравнения электродных реакций и вторичных процессов в растворе электролита (анодном и катодном пространствах), суммарное уравнение электролиза. Рассчитать по массе и объему (н.у.) количества веществ, выделившихся на электродах, образовавшихся в электролите, если сила тока 1,5 А и время его прохождения 1 ч. Выход по току равен 80%. Как изменится концентрация раствора Na_2SO_4 ?

Решение. Запишем схему электролиза:

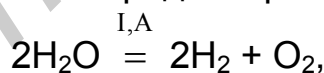


Так как, в соответствии с основными факторами, определяющими последовательность восстановления и окисления частиц на электродах, ионы Na^+ из раствора не восстанавливаются, а ионы SO_4^{2-} не окисляются (фактор активности), то электролизу подвергаются поляризованные молекулы воды.

Запишем уравнения электродных реакций при электролизе:



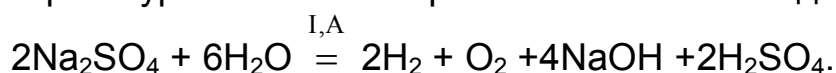
Суммируя первичные электродные реакции, получим



т.е. электролиз раствора Na_2SO_4 сводится к электролизу воды. Количество растворенной соли в растворе останется неизменным, концентрация раствора увеличится вследствие разложения воды. Первичные электродные реакции обуславливают вторичные процессы, происходящие в растворе электролита у катода и анода:



Отсюда, суммарное уравнение электролиза запишем в виде



Рассчитаем количества всех веществ, претерпевших превращения, используя 2-й закон Фарадея: одинаковые количества электричества преобразуют эквивалентные количества веществ. Если количество электричества $Q = 1F = 96500 \text{ А}\cdot\text{с} (\text{Кл}) = 26,8 \text{ А}\cdot\text{ч}$, то $m_{\text{В-В}} = 1\text{Э}$, или

$$V_{\text{газов}}^0 = V_{\text{Э}}^0.$$

Определим, исходя из условия задачи, количество прошедшего электричества:

$$Q = I \cdot \tau = 1,5 \cdot 1 = 1,5 \text{ А}\cdot\text{ч},$$

что составляет $\frac{1,5}{26,8} = 0,05F$. Следовательно, $m_{В-В} = 0,05Э$, $V_{газов}^0 = 0,05V_{Э}^0$, и с учетом выхода по току (80%) получим

$$m_{H_2} = 0,05Э_{H_2} \cdot B_T = 0,05 \cdot 1 \cdot 0,8 = 0,04 \text{ г};$$

$$V_{H_2}^0 = 0,05 \cdot V_{Э(H_2)}^0 \cdot B_T = 0,05 \cdot 11,2 \cdot 0,8 = 0,448 \text{ л};$$

$$m_{O_2} = 0,05 Э_{(O_2)} \cdot B_T = 0,05 \cdot 8 \cdot 0,8 = 0,32 \text{ г};$$

$$V_{O_2}^0 = 0,05 \cdot V_{Э(O_2)}^0 \cdot B_T = 0,05 \cdot 5,6 \cdot 0,8 = 0,224 \text{ л};$$

$$m_{H_2O} = 0,05Э_{H_2O} \cdot B_T = 0,05 \cdot 9 \cdot 0,8 = 0,36 \text{ г};$$

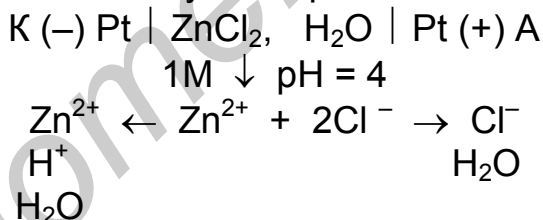
$$m_{NaOH} = 0,05Э_{NaOH} \cdot B_T = 0,05 \cdot 40 \cdot 0,8 = 1,6 \text{ г};$$

$$m_{H_2SO_4} = 0,05Э_{H_2SO_4} \cdot B_T = 0,05 \cdot 49 \cdot 0,8 = 1,96 \text{ г}.$$

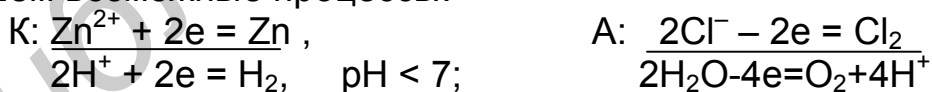
Ответ. $m_{H_2} = 0,04 \text{ г};$ $V_{H_2}^0 = 0,448 \text{ л};$ $m_{O_2} = 0,32 \text{ г};$ $V_{O_2}^0 = 0,224 \text{ л};$
 $m_{H_2O} = 0,36 \text{ г};$ $m_{NaOH} = 1,6 \text{ г};$ $m_{H_2SO_4} = 1,96 \text{ г}.$

Задача 4. Составить схему электролиза 1 М раствора $ZnCl_2$ ($pH = 4$) на электродах из Pt. Какие вещества и в каких количествах выделяются на электродах и разложатся в электролите, если количество прошедшего электричества равно $2F$, а выход по току (B_T) равен 80%?

Решение. Составим схему электролиза



На катоде наряду с ионами Zn^{2+} могут восстанавливаться ионы H^+ ($pH < 7$), на аноде вместе с ионами Cl^- - окисляться кислород из воды. Запишем возможные процессы:



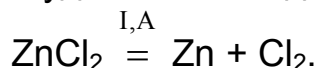
Рассчитаем значения потенциалов исходя из условий задачи: потенциалы цинка и хлора будут равны их стандартным значениям (1 М раствор $ZnCl_2$), т.е. $-0,76 \text{ В}$ и $+1,36 \text{ В}$ соответственно;

$$\varphi_{2H^+/H_2}^P = -0,059 pH = -0,059 \cdot 4 = -0,236 \text{ В};$$

$$\varphi_{O_2/H_2O}^P = 1,23 - 0,059 pH = 1,23 - 0,059 \cdot 4 = 0,994 \text{ В}.$$

Исходя из фактора активности, на катоде должен восстанавливаться H_2 , на аноде - окисляться O_2 . Однако поляризация электродов при выделении H_2 и O_2 значительно больше, чем при осаждении Zn и выделении Cl_2 , что обуславливает и большие значения перенапряжения, т.е. $\eta_{H_2} \gg \eta_{Zn}$ и $\eta_{O_2} \gg \eta_{Cl_2}$. Отсюда, процессы выделения Zn на катоде и Cl_2 на аноде являются преобладающими. Параллельно идущие

процессы выделения H_2 и O_2 (при малых плотностях тока) снижают выход по току основных веществ (Zn и Cl_2). Тогда суммарное уравнение электролиза раствора $ZnCl_2$ будет иметь вид



Определим, исходя из 2-го закона Фарадея, количества веществ, претерпевших превращения при электролизе с учетом $V_T=0,8$. Так как $Q = 2F$, то

$$m_{Zn} = 2\mathcal{E}_{Zn} \cdot V_T = 2 \cdot \frac{65,4}{2} \cdot 0,8 = 52,32 \text{ г} = 0,8 \text{ моль};$$

$$m_{Cl_2} = 2\mathcal{E}_{Cl_2} \cdot V_T = 2 \cdot 35,5 \cdot 0,8 = 56,8 \text{ г} = 0,8 \text{ моль};$$

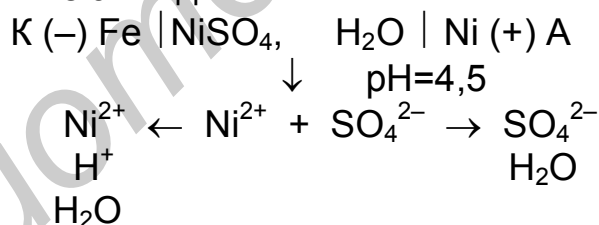
$$V_{Cl_2}^0 = 2V_{\mathcal{E}(Cl_2)}^0 \cdot V_T = 2 \cdot 11,2 \cdot 0,8 = 17,92 \text{ л} = 0,8 \text{ моль};$$

$$m_{ZnCl_2} = 2 \cdot \mathcal{E}_{ZnCl_2} \cdot 0,8 = 2 \cdot \frac{65,4 + 71}{2} \cdot 0,8 = 109,12 \text{ г} = 0,8 \text{ моль}.$$

Ответ. Количества веществ, претерпевших превращения, равны по 0,8 моль.

Задача 5. Составить электрохимическую систему для получения никелевого покрытия на стальной подложке.

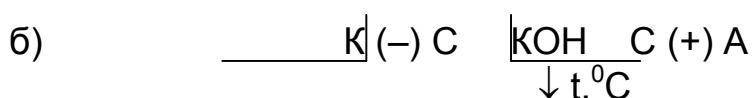
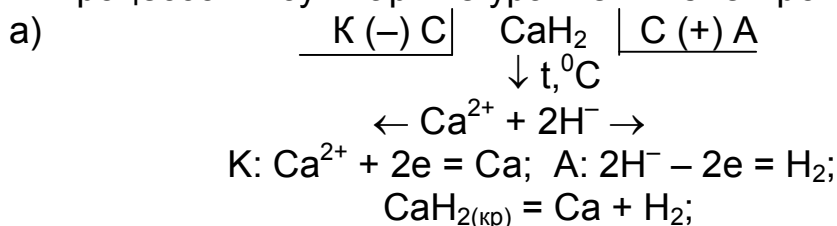
Решение. Условию задачи отвечает схема электролиза раствора $NiSO_4$ на никелевом (растворимом) аноде. В качестве катода – стальная (Fe) подложка. Отсюда, схема электролиза и уравнения анодно-катодных процессов имеют вид



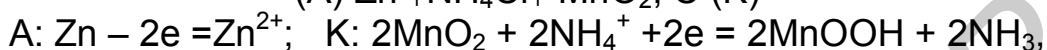
Железный катод в результате электролиза покрывается никелем.

Задача 6. Составить схему электролиза и уравнения электродных процессов расплавов: а) гидрида кальция; б) гидроксида калия. Электроды графитовые.

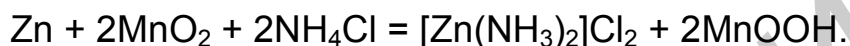
Решение. Составим схемы электролиза, уравнения катодно-анодных процессов и суммарные уравнения электролиза:



Для питания радиоаппаратуры, аппаратуры связи, магнитофонов и т.д. чаще всего используются **сухие элементы (Ле Кланше)**, в которых **анодом** служит Zn, **катодом** – **диоксид марганца MnO_2 с графитом**, **токоотводом** – **графит**. В качестве **электролита** используется **паста**, состоящая из **раствора хлорида аммония NH_4Cl** с добавкой загустителей (крахмала или муки). Схема элемента, уравнения анодно-катодных процессов и суммарное уравнение электрохимической реакции имеют вид



или суммарно



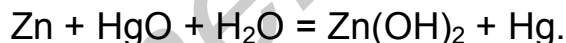
Элементы относительно недороги, однако напряжение (1,1–1,3 В) заметно падает во времени с увеличением нагрузки и особенно резко при низких (отрицательных) температурах. Удельная энергия элемента составляет 45-60 Вт·ч/кг, срок службы от 0,5 до 2 лет.

В оксидно-ртутных элементах анодом служит цинковый электрод, катодом – оксид ртути HgO , смешанный с графитом, токоотводящий электрод – графит, электролит – раствор щелочи.

Схема элемента и уравнения процессов



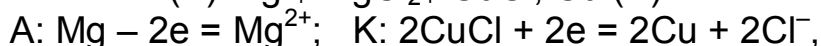
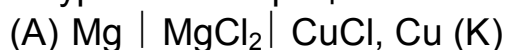
или суммарно



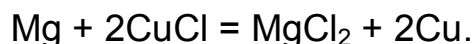
Напряжение элемента 1,0-1,3 В, удельная энергия 50-130 Вт·ч/кг, размеры небольшие, рабочая температура до $130^{\circ}C$, срок службы – несколько лет. Недостаток – относительно высокая стоимость. Применяются в портативных радиоприемниках, передатчиках, кардиостимуляторах и др.

Для увеличения напряжения используются **аноды из активных металлов**, например **магния**. Ввиду их высокой активности взаимодействия с водой с выделением H_2 , что способствует их саморазряду, разработаны **резервные элементы**, которые приводят в рабочее состояние непосредственно перед началом их использования. **Анодом служит Mg, катодом – хлорид меди (I) $CuCl$, электролит – сухой хлорид магния $MgCl_2$** . Перед использованием в элемент заливается вода.

Схема элемента и уравнения процессов



или суммарно



Напряжение 1,3 В, удельная энергия 30 – 60 Вт·ч/кг, емкость элемента сохраняется до 10 лет.

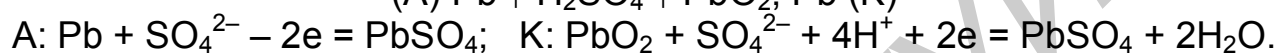
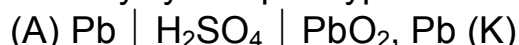
Аккумуляторы – химические источники тока обратимого многократного действия, в которых химическая энергия превращается в элект-

трическую (разряд) и электрическая (под действием внешнего поля) – в химическую (заряд). При разряде аккумулятор работает как гальванический элемент, при заряде – как электролизер.

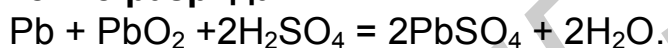
В простейшем виде аккумулятор имеет два электрода (катод и анод) и ионный проводник между ними. На аноде как при заряде, так и при разряде идут процессы окисления, на катоде – восстановления.

В **свинцовых (кислотных)** аккумуляторах **анодом** является система перфорированных (с множеством отверстий) свинцовых пластин, заполненных губчатым свинцом (для увеличения поверхности), **катодом** служит диоксид свинца PbO_2 , впрессованный в свинцовые решетки. Электролит – раствор H_2SO_4 (32-39%; $\rho = 1,24-1,3 \text{ г/см}^3$).

Схема свинцового аккумулятора и уравнения процессов разряда

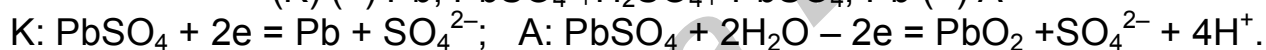
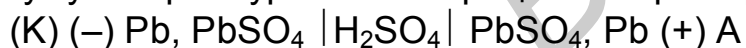


Суммарное уравнение разряда



При уменьшении ЭДС до 1,7 В аккумулятор заряжается.

Схема аккумулятора и уравнения процессов при заряде



Суммарное уравнение заряда



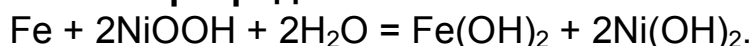
Среднее напряжение аккумулятора 1,8-2,0 В, удельная энергия 10-35 Вт·ч/кг, КПД – 80%, стоимость невысокая. Недостаток – большой вес (низкая удельная энергия), небольшой срок службы (2-5 лет), способность к саморазряду. Используются в автомобилях и других транспортных средствах, на электростанциях, телефонных станциях и других объектах.

К **щелочным** относят железоникелевые, никель-кадмиевые, цинк-серебряные аккумуляторы. **Анодом** в них служат Fe, Cd, Zn, катодом – гидроксид никеля $Ni(OH)_2$, оксид серебра Ag_2O . Электролит – 20-23%-й раствор гидроксида калия KOH.

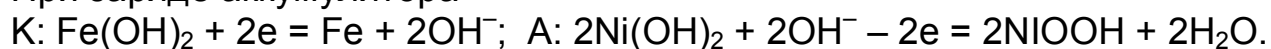
Схема железоникелевого аккумулятора и уравнения процессов разряда



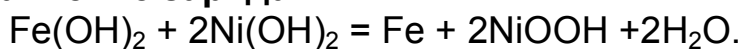
Суммарное уравнение разряда



При заряде аккумулятора



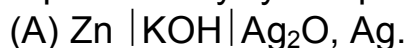
Суммарное уравнение заряда



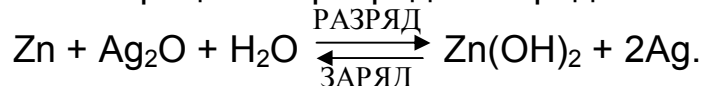
К преимуществам железо(кадмий)никелевых аккумуляторов относятся большой срок службы (до 10 лет), устойчивость к механическим нагрузкам, нечувствительность к сильному разряду, а также то, что они хорошо переносят высокие температуры. Недостатки – невысокие сред-

нее напряжение (1,2-1,3 В) и КПД (50-55%). Применяются для питания электрокаров, аппаратуры связи и различной электронной аппаратуры.

Для питания различных приборов используются малогабаритные с высоким КПД цинк-серебряные аккумуляторы



Суммарное уравнение процессов разряда и заряда



Топливные элементы – химические источники тока непрерывного действия, в которых окислитель и восстановитель не заложены заранее в рабочую зону, как в первичных элементах и аккумуляторах, а подаются непрерывно к электродам, которые не расходуются.

Окислитель – чистый кислород, или кислород воздуха, иногда Cl_2 , HNO_3 и др.

Восстановитель – водород, полученный химической конверсией различных водородсодержащих веществ: аммиака, метанола, гидридов металлов и др.

Электролит – чаще всего 30%-й раствор KOH .

Электроды – графитовые или пористые никелевые с добавками других металлов, катализирующих процессы.

Схема кислород-водородного топливного элемента с графитовыми электродами и уравнения электродных реакций



Суммарное уравнение электрохимической (токообразующей) реакции



В результате этой реакции в цепи генерируется постоянный ток и химическая энергия непосредственно превращается в электрическую. Значение стандартной энергии Гиббса (ΔG_{298}^0) данной реакции равно – 237 кДж/моль. Используя соотношение (2. 14), можно рассчитать значение ЭДС элемента:

$$\mathcal{E}^0 = -\frac{\Delta G_{298}^0}{n \cdot F} = -\frac{-237 \text{ кДж / моль}}{2 \cdot 96,5 \text{ кДж / В} \cdot \text{моль}} = 1,23 \text{ В},$$

Напряжение элемента меньше ЭДС, что обусловлено в большей степени поляризацией электродов и снижением скорости электрохимических процессов. Снижение поляризации достигается применением ка-

тализаторов, увеличением поверхности электродов (пористые), повышением температуры (500-800⁰С) и давления (20-30 атм). В высокотемпературных элементах используются твердые электролиты или расплавы солей. Для увеличения напряжения и тока элементы соединяют в батареи. Установки, состоящие из батарей топливных элементов, систем хранения, переработки, очистки и подвода топлива (H_2) и окислителя

(O₂), отвода продуктов реакции, называют электрохимическими генераторами тока (ЭХГТ). Удельная энергия их составляет 400-800 Вт·ч/кг, а КПД – 60-70%. Используются на космических кораблях, в электромобилях и других установках специального назначения.

2.5. Электрохимическая коррозия металлов и методы защиты от коррозии

Коррозией называется самопроизвольный процесс разрушения металлов под воздействием окружающей среды. **Критерием самопроизвольности** процессов коррозии является термодинамическая неустойчивость металлов и уменьшение свободной энергии Гиббса ($\Delta G < 0$) при переходе их в окисленное состояние.

Скорость коррозии зависит от **активности металла, характера коррозионной среды, условий взаимодействия с ней и природы продуктов коррозии.**

В зависимости от условий протекания коррозия делится на **атмосферную, почвенную, в среде электролита** и др.

По механизму протекания коррозионных процессов различают **химическую и электрохимическую коррозию.**

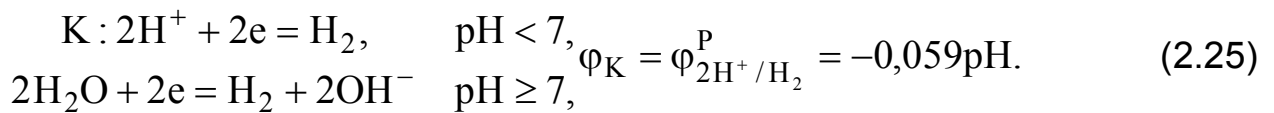
Химическая коррозия протекает без возникновения электрического тока: **газовая** - в газах или парах без конденсата влаги на поверхности металла (окисление O₂, Cl₂ и т.д. при высоких температурах); **жидкостная** - в растворах **неэлектролитов** (органические жидкости).

Основные продукты химической коррозии - **оксидные пленки**, пассивирующие поверхность металлов.

Электрохимическая коррозия - это окисление металлов в среде электролита с возникновением электрического тока. **Причиной электрохимической коррозии** является контакт металлов, различных по химической природе, неоднородность металлов по химическому и фазовому составу, наличие нарушенных оксидных или других пленок, примесей и др. В результате в присутствии электролита возникают **короткозамкнутые макро- или микрогальванические элементы**, в которых протекают **сопряженные анодно-катодные процессы**. Следует заметить, что **анодом** всегда является металл с меньшим значением φ ; **катодные участки** - это металл или примесные центры с большим значением φ . Таким образом, **электрохимическая коррозия** - это **анодное окисление металла с катодным восстановлением окислителя** окружающей среды. В результате окисления анода электроны перемещаются к катодным участкам и **поляризуют** их, т.е. **уменьшают их потенциалы**. Окислитель среды, связывающий эти электроны, называется **деполяризатором**. Если окислителем являются ионы H⁺, то коррозия протекает с **водородной деполяризацией**. В наиболее простом виде она может быть выражена уравнениями

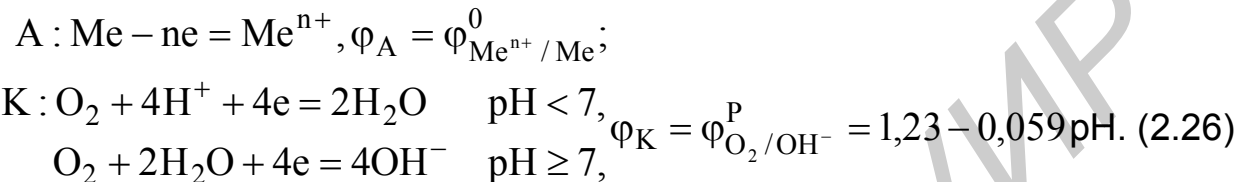


$$\varphi_A = \varphi_{Me^{n+}/Me}^0;$$



Как правило, с **водородной деполяризацией** корродируют металлы высокой химической активности, так как условием протекания электрохимической коррозии является положительный знак ЭДС ($\varepsilon > 0$) или $\varphi_{\text{К}} > \varphi_{\text{А}}$.

Если окислителем является O_2 , то коррозия протекает с **кислородной деполяризацией** и выражается уравнениями



С кислородной деполяризацией корродируют все металлы, за исключением **благородных** или **пассивирующихся**.

Скорость электрохимической коррозии зависит от активности металла, величины pH электролита, присутствия активаторов коррозии (O_2 , Cl^- и др.), температуры, природы катодных участков и др. Так, например, **скорость коррозии с водородной деполяризацией** может быть замедлена снижением температуры, увеличением pH, очисткой металлов от примесей, катализирующих выделение H_2 (Co, Ni, Pt и др.). При **кислородной деполяризации** скорость коррозии замедляется при уменьшении концентрации O_2 (**деаэрация**), снижении его парциального давления, введения в электролит восстановителя.

Активирующее действие ионов Cl^- (соленые почвы, морская вода и др.) объясняется их высокой **адсорбируемостью** на поверхности металлов, разрушением пассивирующих оксидных пленок или предотвращением их образования. Особенно большое влияние оказывают ионы Cl^- на коррозию Al, Cr, Fe, Ni и др.

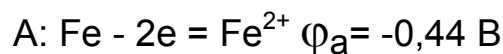
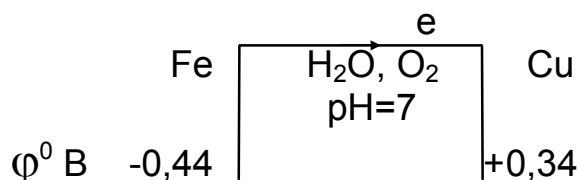
Кроме того, все металлы, за исключением Ag, образуют хорошо растворимые хлориды, что также способствует коррозии.

И наоборот, вторичные реакции, приводящие к образованию, например, основных гидроксидов $\text{Fe}(\text{OH})_2$ или $\text{Fe}(\text{OH})_3$, труднорастворимых в нейтральной или щелочной средах, тормозят коррозионные процессы. **Гидроксиды же амфотерных** металлов (Zn, Cr, Sn, Al и др.) нераство-

римы только в нейтральных средах, поэтому для таких металлов опасна не только кислая, но и щелочная среда.

Рассмотрим термодинамическую возможность коррозии стальной детали с медными заклепками в условиях влажной атмосферы (H_2O , O_2), pH=7.

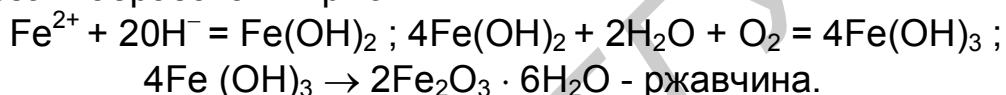
В результате контакта Fe с Cu возникает короткозамкнутый гальванический элемент по схеме



Возникающая при этом ЭДС равна

$$\varepsilon = \varphi_{\text{K}} - \varphi_{\text{A}} = 0,82 - (-0,44) = 1,26 \text{ В,}$$

а так как $\Delta G = -nF\varepsilon < 0$, то коррозия стальных изделий в таких условиях термодинамически возможна. Однако скорость коррозионных процессов снижается со временем вследствие вторичных реакций образования малорастворимых в нейтральной и щелочной средах основных гидроксидов железа и образования ржавчины:



Для борьбы с коррозией разрабатываются разнообразные **способы защиты**, выбор которых зависит от природы защищаемого металла, вида и габаритов изделий или оборудования, условий их эксплуатации, природы коррозионной среды и т.д. Все методы защиты условно делятся на следующие группы: а) легирование металлов; б) защитные покрытия (неметаллические и металлические); в) электрохимическая защита (протекторная и электрозащита); г) изменение свойств коррозионной среды.

Остановимся подробнее на отдельных из перечисленных методов защиты.

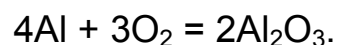
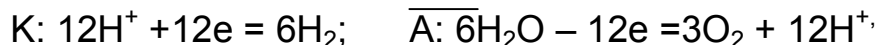
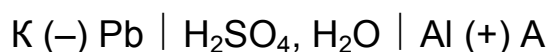
Неметаллические защитные покрытия. Они могут быть как органическими (лаки, краски, смолы, полимерные пленки и др.), так и неорганическими (эмали, соединения хрома, фосфора и др.).

Оксидирование, химическое и электрохимическое (анодирование) – образование на поверхности металлов пассивирующих оксидных пленок.

Анодное оксидирование (анодирование) широко используется для повышения коррозионной стойкости таких металлов, как Al, Ti, Nb, Ta и др. Кроме того, такие защитные пленки имеют высокую твердость, эластичность, электросопротивление (10^{14} Ом·см). Анодирование используется для получения изолирующих слоев на лентах, применяемых в электрических конденсаторах и других устройствах.

При анодировании алюминия электролитом служат растворы хромовой, серной, щавелевой или лимонной кислот. Катодом выбирают металл, не взаимодействующий с электролитом, чаще всего свинец или сталь, анодом – изделие из алюминия.

Схему для получения анодированного алюминия можно представить в виде

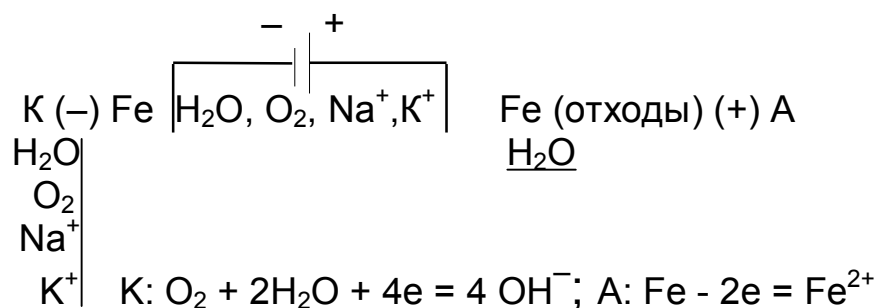


Металлические покрытия: анодные - металл покрытия более активный, чем защищаемый, и катодные - менее активный. Более надежным является анодное, так как в случае нарушения его целостности возникает гальванический элемент, в котором анодом служит покрытие и корродирует, защищая изделие. В случае повреждения катодного покрытия коррозия основного металла, служащего анодом в образующемся гальваническом элементе, усиливается.

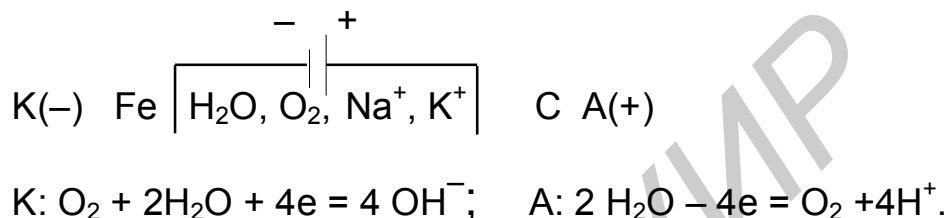
Электрохимическая защита - протекторная и электрозащита (катодная). **Протекторная** защита - это присоединение к защищаемой конструкции вспомогательного **электрода - протектора**, значительно активнее защищаемого металла конструкции. Вследствие образования макрогальванического элемента **протектор**, служащий **анодом**, разрушается, а на защищаемой конструкции - **катоде** - идут процессы восстановления окислителя среды. Используется для защиты крупногабаритных изделий в условиях хорошо проводящей среды.

В условиях плохо проводящей среды используют **катодную защиту - подсоединение защищаемой** конструкции к **отрицательному полюсу** внешнего источника тока, а к **положительному полюсу - вспомогательного электрода**, любого по активности. При этом создается **электролизная система**, в которой защищаемая конструкция является **катодом**. На положительном электроде идут процессы **окисления: самого анода** (электрод растворимый) или **восстановителя среды** (электрод инертный). Например, приведем схему защиты подземного стального оборудования в условиях нейтральной почвы (H_2O , O_2 , Na^+ , K^+ и др.). Составим схему катодной защиты, используя в качестве вспомогательных электродов: а) отходы железа; б) графитовый стержень:

а)



б)



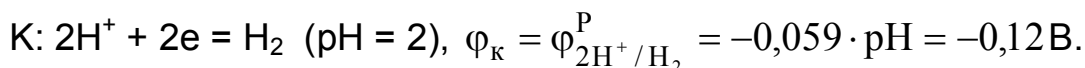
2.5.1. Примеры решений задач

Задача 1. Объяснить термодинамическую устойчивость меди в кислой среде ($\text{pH} = 2$) без доступа кислорода и неустойчивость в условиях влажной атмосферы ($\text{pH} = 7$).

Решение. Термодинамическая неустойчивость металлов обусловлена убылью энергии Гиббса ($\Delta G < 0$) при переходе в окисленное состояние под действием окислителя окружающей среды. Так как, по условию задачи, окружающая среда является электролитом, то гетерогенные окислительно-восстановительные реакции рассматриваются как электрохимические. Условием их протекания являются неравенства $\varphi_{\text{ок}} > \varphi_{\text{восс}}$ или $\varphi_{\text{к}} > \varphi_{\text{а}}$. Следует заметить, что роль катодных участков в данном случае выполняют примесные центры, менее активные, чем основной металл. Роль анода выполняет металл, в данном случае медь. На анодных участках идет окисление меди, на катодных – восстановление окислителя среды.

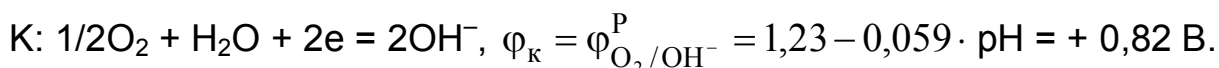
Запишем уравнения анодно-катодных процессов в зависимости от характера среды:

кислая среда ($\text{pH} = 2$) без доступа O_2



Так как $\varphi_{\text{к(ок)}} < \varphi_{\text{а(восс)}}$, то $\Delta G = -n \cdot F \cdot e = -n \cdot F \cdot (\varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}}) > 0$. Следовательно, в условиях кислой среды без доступа O_2 медь является термодинамически стабильной;

влажная атмосфера ($\text{H}_2\text{O, O}_2$), $\text{pH} = 7$



В условиях влажной атмосферы медь термодинамически нестабильна, так как $\varphi_{\text{к}} > \varphi_{\text{а}}$ и $\Delta G = -n \cdot F \cdot (\varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}}) < 0$.

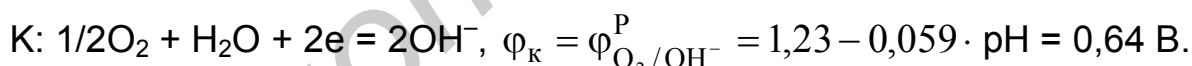
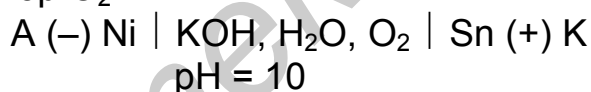
Задача 2. Находящиеся в контакте олово и никель поместили в раствор щелочи (pH = 10) при свободном доступе O_2 . Какой металл будет подвергаться коррозии и с какой деполяризацией? Ответ обосновать соответствующими уравнениями электрохимических процессов и расчетами.

Решение.

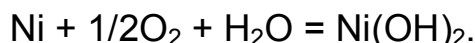
При контакте двух металлов Ni и Sn в среде электролита возникает короткозамкнутый гальванический элемент типа Вольта. Из прил.2 выпишем значения стандартных потенциалов: $\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,136 \text{ В}$. Следовательно, в образующемся гальваническом элементе анодом будет Ni, катодом – Sn. В результате в месте контакта Ni корродирует (окисляется). Электроны от анода (Ni) перемещаются к катоду (Sn), уменьшают его потенциал, т.е. поляризуют катод. Окислитель среды, принимающий электроны, уменьшает поляризацию катода и называется деполяризатором.

Составим схему гальванического элемента и уравнения процессов коррозии исходя из условия задачи:

а) деполяризатор O_2

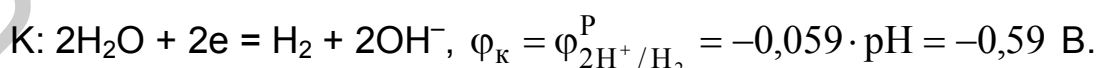
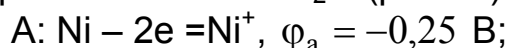


Суммарное уравнение электрохимической реакции, обуславливающей коррозию никеля:



Так как $\varphi_{\text{к}} > \varphi_{\text{а}}$, то коррозия Ni с кислородной деполяризацией возможна;

б) деполяризаторы – ионы H^+ из H_2O (pH > 7)



Так как $\varphi_{\text{к}} < \varphi_{\text{а}}$, то коррозия Ni с водородной деполяризацией в данных условиях невозможна.

Задача 3. Определить электрохимическую и термодинамическую возможность коррозии железа в электролите с концентрацией ионов

Fe^{2+} , равной 0,01 моль/л, если а) pH = 2; б) pH = 7. Какая среда (кислая или нейтральная) является более опасной для железа? Ответ обосновать.

вать.

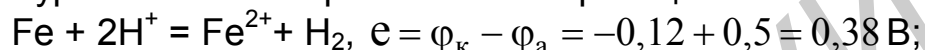
Решение. Электрохимическая возможность коррозии железа в среде электролита определяется положительным знаком ЭДС или неравенством $\varphi_{\text{к}} > \varphi_{\text{а}}$, термодинамическая – убылью свободной энергии Гиббса, которая связана с ЭДС соотношением $\Delta G = -n \cdot F \cdot e$.

Рассмотрим процессы коррозии Fe в кислом электролите (pH = 2):

$$\text{А: Fe} - 2\text{e} = \text{Fe}^{2+}, \varphi_{\text{а}} = \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\text{P}} = \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Fe}^{2+}} = -0,44 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-2} = -0,5 \text{ В};$$

$$\text{К: } 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2, \varphi_{\text{к}} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\text{P}} = -0,059 \cdot \text{pH} = -0,12 \text{ В}.$$

Суммарное уравнение электрохимической реакции:



$$\Delta G_{\text{э/х.р}} = -n \cdot F \cdot \varepsilon = -2 \cdot 96500 \cdot 0,38 = -73,34 \text{ кДж}.$$

Составим уравнения анодно-катодных процессов и суммарное уравнение электрохимической реакции при коррозии Fe в нейтральном электролите и свободном доступе кислорода:

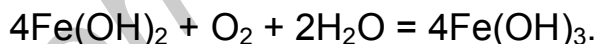
$$\text{А: Fe} - 2\text{e} = \text{Fe}^{2+}, \varphi_{\text{а}} = \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\text{P}} = -0,5 \text{ В};$$

$$\text{К: O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = 4\text{OH}^-, \varphi_{\text{к}} = \varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^{\text{P}} = 1,23 - 0,059 \text{pH} = +0,82 \text{ В}.$$

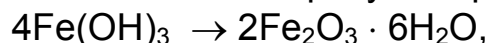


$$\Delta G_{\text{э/х.р}} = -2 \cdot 96500 \cdot 1,32 = -254,76 \text{ кДж}.$$

При свободном доступе O_2 и влаги (H_2O) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ окисляется до $\text{Fe}(\text{OH})_3$ по уравнению



Как следует из расчетов, коррозия железа возможна в обоих случаях. Большее значение ЭДС в случае “б” обуславливает и большую скорость. Однако, учитывая влияние вторичных процессов и характера образуемых при этом соединений на скорость коррозии, можно сделать вывод, что кислая среда является более опасной для железа, чем нейтральная. В отличие от кислой среды, в которой все соединения железа хорошо растворимы, в нейтральной образуются основные гидроксиды железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$, малорастворимые в нейтральной и щелочной средах. В результате на поверхности железа образуется ржавчина

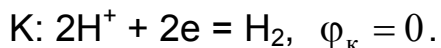
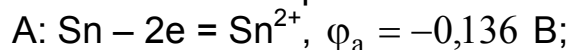
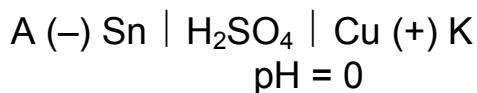


которая пассивирует поверхность и значительно снижает скорость коррозии.

Задача 4. Луженая медь находится в растворе серной кислоты (pH = 0). Какое это покрытие (катодное или анодное)? Составить схемы электрохимической системы и уравнения электродных процессов при нарушении целостности покрытия.

Решение. Покрытие меди оловом (луженая медь) является анодным, так как $\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,136 \text{ В}$ меньше $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$ (см. прил. 2).

В случае нарушения целостности покрытия возникает короткозамкнутый гальванический элемент:



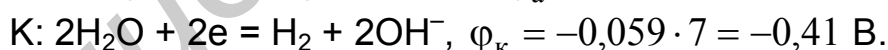
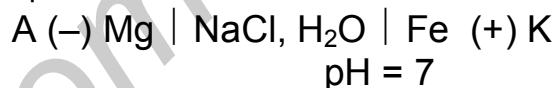
Так как $\varphi_k > \varphi_a$, то коррозия олова протекает с водородной деполяризацией.

Задача 5. Составить схему протекторной защиты стального (Fe) оборудования в условиях хорошо проводящей среды, например раствора NaCl (без доступа O_2). Написать уравнения электродных реакций и рассчитать, насколько уменьшится масса протектора, если на катоде восстановится 1,12 л H_2 .

Решение. Суть протекторной защиты состоит в использовании вспомогательного электрода из металла значительно активнее, чем металл защищаемой конструкции. Вследствие их контакта создается макрогольванический элемент, роль анода в котором выполняет протектор.

Исходя из условия задачи, в качестве протектора для стального оборудования в условиях нейтрального раствора NaCl ($\text{pH} = 7$) при отсутствии растворенного O_2 можно использовать Mg ($\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -2,36 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$).

Схема образующегося гальванического элемента будет иметь вид



Рассчитаем, насколько уменьшилась масса протектора (Mg) при растворении анода, если известно, что на катоде при этом восстановилось 1,12 л H_2 , т.е.

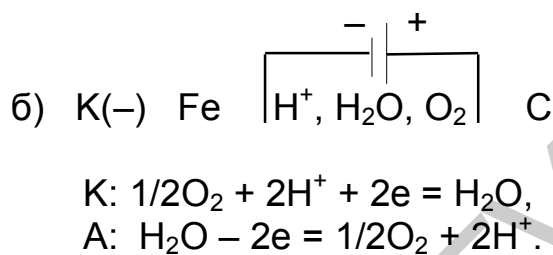
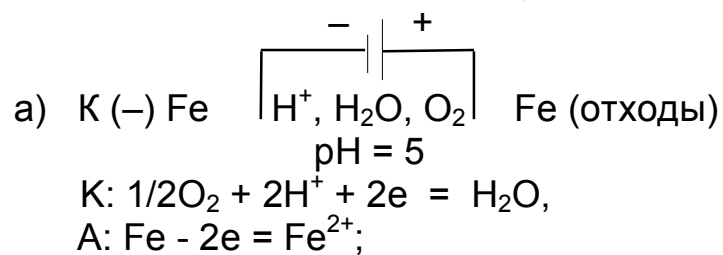
$\frac{1,12}{11,2} = 0,1 \text{ Э}$ ($V_{\text{ЭH}_2}^0 = 11,2 \text{ л}$). Следовательно, в соответствии с

(2.20) на аноде окислится 0,1Э Mg, т.е. 1,2 г ($\text{Э}_{\text{Mg}} = \frac{24}{2} = 12 \text{ г/моль}$).

Задача 6. Составить схему катодной защиты (электрозащиты) стальной конструкции в условиях кислой почвы ($\text{pH} = 5$) при свободном доступе кислорода.

Решение. Суть катодной защиты или электрозащиты состоит в присоединении защищаемой конструкции к отрицательному полюсу внешнего источника тока, к положительному подключается вспомогательный электрод: а) металлические отходы (активный электрод) или "б" графитовый стержень (инертный электрод).

Составим схемы созданных при этом электролизных систем и уравнения анодно-катодных процессов в обоих случаях:



Библиотека БГУИР

Приложение 1

Константы диссоциации некоторых слабых электролитов
в водных растворах при 298 К

ЭЛЕКТРОЛИТ	K_d	$pK = -\lg K$
Азотистая кислота HNO_2	$4.0 \cdot 10^{-4}$	3.40
Аммония гидроксид NH_4OH	$1.8 \cdot 10^{-5}$	4.75
Борная кислота (орто) H_3BO_3	$K_1 \ 5.8 \cdot 10^{-10}$	9.24
Бромноватистая кислота HOBr	$2.1 \cdot 10^{-9}$	8.68
Муравьиная кислота HCOOH	$1.8 \cdot 10^{-4}$	3.74
Селеноводород H_2Se	$K_1 \ 1.7 \cdot 10^{-4}$	3.77
	$K_2 \ 1.0 \cdot 10^{-11}$	11.00
Сернистая кислота H_2SO_3	$K_1 \ 1.6 \cdot 10^{-2}$	1.80
	$K_2 \ 6.3 \cdot 10^{-6}$	7.21
Сероводород H_2S	$K_1 \ 6.0 \cdot 10^{-3}$	7.22
	$K_2 \ 1.0 \cdot 10^{-14}$	14.00
Теллуристая кислота H_2TeO_3	$K_1 \ 3.0 \cdot 10^{-3}$	2.50
	$K_2 \ 2.0 \cdot 10^{-6}$	7.70
Угольная кислота H_2CO_3	$K_1 \ 4.5 \cdot 10^{-7}$	6.35
	$K_2 \ 4.7 \cdot 10^{-11}$	10.33
Уксусная кислота CH_3COOH	$1.8 \cdot 10^{-5}$	4.75
Хлорноватистая кислота HOCl	$5.0 \cdot 10^{-8}$	7.30
Фосфорная кислота H_3PO_4	$K_1 \ 7.5 \cdot 10^{-3}$	2.12
	$K_2 \ 6.2 \cdot 10^{-8}$	7.20
	$K_3 \ 2.2 \cdot 10^{-13}$	12.66
Фтороводород HF	$6.6 \cdot 10^{-4}$	3.18
Циановодород HCN	$7.9 \cdot 10^{-10}$	9.10
Щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$K_1 \ 5.4 \cdot 10^{-2}$	1.27
	$K_2 \ 5.4 \cdot 10^{-5}$	4.27

Стандартные электродные потенциалы металлов в водных растворах при 298 К

Электрод	Электродные реакции	$\varphi^\circ, \text{В}$
Li^+/Li	$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	-3,045
K^+/K	$\text{K}^+ + e = \text{K}$	-2,925
Rb^+/Rb	$\text{Rb}^+ + e = \text{Rb}$	-2,925
Cs^+/Cs	$\text{Cs}^+ + e = \text{Cs}$	-2,923
Ca^{2+}/Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	-2,866
Na^+/Na	$\text{Na}^+ + e = \text{Na}$	-2,714
Mg^{2+}/Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	-2,363
Al^{3+}/Al	$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	-1,662
Mn^{2+}/Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$	-1,179
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	-0,763
Cr^{3+}/Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	-0,744
Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	-0,440
Cd^{2+}/Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	-0,403
Co^{2+}/Co	$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}$	-0,277
Ni^{2+}/Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	-0,250
Sn^{2+}/Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$	-0,136
Pb^{2+}/Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	-0,126
Fe^{3+}/Fe	$\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}$	-0,036
$\text{H}^+ / 1/2\text{H}_2$	$\text{H}^+ + e = \text{H}$	0,000
Bi^{3+}/Bi	$\text{Bi}^{3+} + 3e = \text{Bi}$	+0,21
Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	+0,337
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + 1e = \text{Fe}^{2+}$	+0,770
$\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$	$1/2\text{Hg}_2^{2+} + 1e = \text{Hg}$	+0,788
Ag^+/Ag	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	+0,779
Hg^{2+}/Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$	+0,854
Au^{3+}/Au	$\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}$	+1,498
Au^+/Au	$\text{Au}^+ + e = \text{Au}$	+1,69

Литература

1. Курс общей химии /Под ред. Н.В.Коровина. – М.: Высш. шк., 2000.
2. Фролов В.В. Химия. – М.: Высш. шк., 1986.
3. Молочко А.П., Раков И.Л., Боднарь И.В. Методические указания и индивидуальные задания для практических занятий по курсу «Физическая химия». – Мн.: БГУИР, 1995.
4. Любимова Н.Б. Вопросы и задачи по общей и неорганической химии. – М.: Высш. шк., 1990.

Библиотека БГУИР

Учебное издание

Авторы: Боднарь Иван Васильевич,
Молочко Александра Павловна,
Соловей Нина Петровна

Методическое пособие

к решению задач по курсу

Х И М И Я,

разделы «Растворы электролитов», «Электрохимические процессы
и явления», для студентов всех специальностей
заочного факультета БГУИР

Редактор Т. А. Лейко
Корректор Е. Н. Батурчик

Подписано в печать

Бумага

Уч. - изд. л. 2,7.

Печать

Тираж 1000 экз.

Формат 60×84 1/16.

Усл. печ. л.

Заказ

Издатель и полиграфическое исполнение:

Учреждение образования

«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Лицензия ЛП №156 от 05.02.2001.

Лицензия ЛВ №509 от 03.08.2001.

220013, Минск, П. Бровки, 6