Министерство образования и науки Российской Федерации

**Нижнекамский химико-технологический институт (филиал)**

федерального государственного бюджетного образовательного

учреждения высшего образования

«Казанский национальный исследовательский технологический университет»

**Э.Г. Гарайшина**

1. **ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ И ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ**

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

1. **Нижнекамск**
2. **2016**

**УДК 620.193.013**

 **Г 20**

Печатается по решению редакционно-издательского совета НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ».

**Рецензенты:**

**Латыпов Д.Н.,** кандидат технических наук, доцент;

**Гарипов М.Г.,** кандидат технических наук, доцент.

**Гарайшина, Э.Г.**

**Г 20** Основы электрохимии и защита от коррозии : методические указания и контрольные задания / Э.Г. Гарайшина. – Нижнекамск : НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ», 2016. – 34 с.

1. Рассмотрено содержание дисциплины, примеры решения задач и контрольные задания по всем основным разделам дисциплины.
2. Работа составлена в соответствии с программой курса «Основы электрохимии и защита от коррозии» и предназначена для студентов механических специальностей заочной формы обучения.
3. Методические указания подготовлены на кафедре «Процессы и аппараты химической технологии» Нижнекамского химико-технологического института (филиала) ФГБОУ ВО «КНИТУ»

**УДК 620.193.013**

© Гарайшина Э.Г., 2016

© НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ», 2016

**СОДЕРЖАНИЕ**

Пояснительная записка……………………….…………………………..4

1. Предмет и содержание курса электрохимии. Окислительно-восстановительные реакции…………………….…….………....5
2. Теория электролитической диссоциации……….…….……..…6
3. Электропроводность растворов электролитов…….……....…10
4. Электролиз……………...……………………………………….15
5. Электродвижущие силы электрохимических элементов…....19
6. Ионные равновесия в водных растворах...............................…22
7. Неравновесные явления в растворах электролитов……...….26
8. Химическая термодинамика……… ………..….…………...…28
9. Электрохимическая защита металлов………………...…...….32

Литература………………………………………………………………..33

**Пояснительная записка**

Основным видом учебной работы студентов заочной формы обучения является самостоятельное изучение предмета по учебнику, решение задач и выполнение контрольных работ. Работу над курсом «Основы электрохимии и защита от коррозии» рекомендуется выполнить в следующей последовательности:

1. Ознакомиться с содержанием курса «Основы электрохимии и защита от коррозии» по лекциям и учебникам.
2. Выполнить контрольную работу в сроки, оговоренные деканатом заочного факультета. Номера варианта, номера заданий и вопросов контрольной работы присваиваются индивидуально каждому студенту на кафедре. Работа, выполненная не по своему варианту, возвращается студенту без проверки.
3. Каждая контрольная работа выполняется в школьной тетради, на лицевой стороне которой приводятся следующие сведения

Основы электрохимии и защита от коррозии

Контрольная работа

студента 2 курса

группы \_\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

 фамилия, имя, отчество

 Вариант

Принял\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

фамилия, имя, отчество преподавателя

1. Перепишите текст задания, сохранив его нумерацию. Приведите ответ на вопрос (решение задачи), сопровождая краткими, но исчерпывающими пояснениями. Отвечая на теоретический вопрос, избегайте механического переписывания текста учебника. Используйте справочный материал, помещенный в приложении. Оставляйте поля для замечаний рецензента. В конце работы приведите список используемых учебников, поставьте дату, распишитесь.
2. Если контрольная работа не зачтена, то студент выполняет ее снова.
3. К сдаче экзамена допускается студент, получивший зачет по контрольной работе.
4. **ПРЕДМЕТ И СОДЕРЖАНИЕ КУРСА ЭЛЕКТРОХИМИИ.**

**ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ**

*Степенью окисления* называют формальный заряд атома в веществе, рассчитанный, исходя из предположения, что все полярные связи имеют ионный характер.

*Окислители:*

1. в кислой среде: MnO4- → Mn2+

в щелочной среде: MnO4- → MnO42-

в нейтральной среде: MnO4- → MnO2

1. Cr2O72- → Cr3+;
2. CrO42- → Cr3+;

*Восстановители:*

1. Me0 → Men+
2. в кислой среде: Cr3+ → Cr2O72-;

 в щелочной среде: Cr3+ → CrO42-

1. Fe2+ → Fe3+;
2. SO32- → SO42-;

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Среда | Избыток кислорода | Недостаток кислорода |
| Н+ | Н+ → Н2О | Н2О → Н+ |
| Н2О, ОН- | Н2О → ОН- | ОН- → Н2О |

**Пример 1:** Рассмотрим реакцию взаимодействия сульфит- и перманганат-ионов в кислой среде:

KMnO4 + К2SO3 + H2SO4 = MnSO4 + K2SO4 + H2O

Окислитель - MnO4-; восстановитель - SO32- .

MnO4- + 8H+ +5e = Mn2+ + 4H2O | 2

SO32- + H2O -2e = SO42- + 2H+ | 5

2MnO4- + 6H+ + 5SO32- = 2Mn2+ + 5SO42- +3H2O

2KMnO4 + 5К2SO3 + 3H2SO4 = 2MnSO4 + 6K2SO4 + 3H2O

**Задачи для самостоятельного решения:**

Расставить коэффициенты в следующих уравнениях методом ионно- электронного баланса (методом полуреакций):

1) NaBr + NaBrO3 + H2SO4 = Br2 + Na2SO4 + H2O

2) SnCl2 + K2Cr2O7 + H2SO4 = Sn(SO4)2 + CrCl3 + K2SO4 + H2O

3) KI + KMnO4 + H2SO4 = I2 + K2SO4 + MnSO4 + H2O

4) KMnO4 + HCl = Cl2 + KCl + MnCl2 + H2O

5) FeCl2 + KMnO4 + HCl = FeCl3 + MnCl2 + KCl + H2O

6) KClO3 + S = KCl + SO2

7) Na2SO3 + K2Cr2O7 + H2SO4 = Na2SO4 + Cr2(SO4)3 + …

8) Cr2(SO4)3 + Br2 + NaOH = Na2CrO4 + NaBr + …

9) NH3 + KBrO4 = N2 + KBr + …

10) Na2SO3 + Br2 + NaOH = NaBr + Na2SO4 + …

11) K2SO3 + I2 + H2SO4 = K2SO4 + …

12) Zn + KMnO4 + H2SO4 = ZnSO4 + …

13) CrCL3 + Br2 + KOH = K2CrO4 + …

14) FeCL2 + HNO3 + HCL = FeCL3 + NO + …

15) K2Cr2O7 + NaNO2 + H2SO4 = NaNO3 + Cr2(SO4)3+ …

1. **ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ**

Одной из основных характеристик вещества в растворе является *степень его диссоциации*:

,

где n1 – число молекул, распавшихся на ионы; n2 – общее число молекул растворенного вещества в растворе.

Для диссоциации существует константа равновесия, называемая *константой диссоциации:*

CH3COOH ↔ CH3COO- + H+

Кд = с(CH3COO-) ∙ c(H+) / c(CH3COOH) (2.1)

где с – концентрация частиц в растворе.

**Пример 1:** Образование иодистого водорода протекает по реакции Н2 + I2 = 2 HI.

Исходная концентрация водорода равна 1 моль/л, а йода – 0,6 моль/л. Рассчитать концентрации всех трех веществ в момент равновесия, если при некоторой температуре в реакцию вступило 50% водорода. Чему равна константа равновесия?

Решение: Из уравнения реакции видно, что вследствие взаимодействия 1 моль водорода и 1 моль йода образуется 2 моль йодоводорода.

По условию задачи, в реакцию ступило 50% исходной смеси Н2, то есть 0,5 моль Н2 и столько же I2, при этом образуется 1 моль НI. Следовательно, в момент равновесия, концентрации веществ равны:

[Н2] = 1 – 0,5 = 0,5 моль/л; [I2] = 0,6 – 0,5 = 0,1 моль/л; [HI] = 1 моль/л.

Константа равновесия рассчитывают по уравнению, являющемуся следствием закона действующих масс:

К = [HI]2 / ( [Н2] ∙ [I2] ) = 1 / (0,5 ∙ 0,1) = 20

Ответ: [Н2]= 0,5 моль/л; [I2] = 0,1 моль/л; [HI] = 1 моль/л; К = 20.

*Закон разведения Оствальда* устанавливает зависимость между степенью диссоциации и константой диссоциации.

Если степень диссоциации очень мала, то

 (2.3)

*Изотонический коэффициент* – отношение числа частиц, образовавшихся при растворении электролита, к числу растворенных молекул:

 (2.4)

Общее число частиц в растворе слагается из недиссоциировавших молекул и ионов:

 (2.5)

где n2 (1 – α) – число недиссоциированных молекул; b – число ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы; b n2 α – число образовавшихся при диссоциации ионов.

Подставляя значение n из уравнения (2.5) в (2.4), получим:

 (2.6)

Так, в случае бинарного электролита МА

МА = М+ + А-

Константа диссоциации для очень разбавленных растворов, близких к идеальным, записывается в виде:

(2.11)

для реальных растворов она будет записываться в виде:

 (2.12)

где а – активность ионов и недиссоциированных молекул соответственно.

Активность – это кажущаяся (эффективная) концентрация ионов, которая меньше их концентрации, определенной в растворе

 (2.13)

где с – концентрация иона; а – его активность; f – коэффициент активности (безразмерная величина), f < 1.

При постоянной ионной силе раствора коэффициенты активности равны. Был введен средний коэффициент активности:

 (2.14)

Активность зависит от общей ионной силы раствора.

*Ионная сила раствора* – полусумма произведения концентраций ионов на квадраты их валентностей:

(2.15)

где ci - концентрация данного вида ионов;zi2 - валентность данного вида ионов.

Для растворов одно-одновалентных электролитов (NaCl, KCl), для которых скатионов = санионов = сэлектролита

 (2.16)

Для одно-двухвалентных электролитов (Na2SO4, K2SO4), а также двух-одновалентных электролитов (CaCl2, BaCl2), для которых концентрация одновалентных ионов равна 2с, а концентрация двухвалентных ионов равна с (где с – концентрация электролита, моль/л)

 (2.17)

Для двух-двухвалентного электролита

 (2.18)

Для одно-трехвалентного электролита и трех-одновалентного

 (2.19)

**Пример 2:** Определить ионную силу 0,05 М растворов NaCl, BaCl2, ZnSO4, LaCl3.

Решение: Ионная сила 0,05 М растворов NaCl, BaCl2, ZnSO4, LaCl3 в соответствии с уравнениями (2.16) – (2.19) будет равна

I (NaCl) = ½ (0,05 ∙ 12 + 0,05 ∙ 12) = 0,05

I (ВaCl2) = ½ (0,05 ∙ 22 + 2 ∙ 0,05 ∙ 12) = 0,15

I (ZnSO4) = ½ (0,05 ∙ 22 + 0,05 ∙ 22) = 0,20

I (LaCl3) = ½ (0,05 ∙ 32 + 3 ∙ 0,05 ∙ 12) = 0,30.

Ответ: 0,05; 0,15; 0,20; 0,30.

Если раствор представляет собой смесь нескольких электролитов, то в уравнение (2.15) входят суммарные концентрации каждого вида ионов в растворе.

**Пример 3:** Определить ионную силу раствора смеси NaCl (0,02 M) и Na2SO4 (0,1 M).

Решение: Ионная сила раствора смеси будет равна

I = ½ ∑ ci

Суммарная концентрация ионов Na+ составляет 0,02 + 2 ∙ 0,1;

I = ½ [(0,02 + 2 ∙ 0,1) 12 + 0,02 ∙ 12 + 0,1 ∙ 22] = 0,32.

Ответ: I = 0,32.

Активность связана с концентрацией соотношением:

 (2.20)

где γ – величина, называемая коэффициентом активности.

В достаточно разбавленных растворах сильных электролитов коэффициент активности связан с ионной силой зависимостью:

 (2.21)

где h – коэффициент, который может быть вычислен на основании теории сильных электролитов.

**Задачи для самостоятельного решения**

1. Запишите уравнения электролитической диссоциации следующих электролитов в водном растворе и определите значение изотонического коэффициента при бесконечном разбавлении раствора: NH4Cl, K2SO4, NiCl2, K3PO4, Al(NO3)3, NH4NO3, Li2CO3, Ca(NO3)2, FeCl2, Na3PO4.
2. Рассчитать степень диссоциации в следующих растворах слабых электролитов, пользуясь справочными данными Кдисс.(для многоосновных кислот учитывайте только первую ступень диссоциации) 0,1 М раствора уксусной кислоты (Кдисс.= 1,754 ∙ 10-5).
3. Рассчитать степень диссоциации в следующих растворах слабых электролитов, пользуясь справочными данными Кдисс.(для многоосновных кислот учитывайте только первую ступень диссоциации) 0,01 М раствора фосфорной кислоты (Кдисс.= 7,52 ∙ 10-3).
4. Рассчитать степень диссоциации в следующих растворах слабых электролитов, пользуясь справочными данными Кдисс.(для многоосновных кислот учитывайте только первую ступень диссоциации) 0,5 М раствора сернистой кислоты (Кдисс.= 1,58 ∙ 10-2).
5. Рассчитать степень диссоциации в следующих растворах слабых электролитов, пользуясь справочными данными Кдисс.(для многоосновных кислот учитывайте только первую ступень диссоциации) 0,05 М раствора сероводородной кислоты (Кдисс.= 6,0 ∙ 10-8) .
6. Рассчитать степень диссоциации в следующих растворах слабых электролитов, пользуясь справочными данными Кдисс.(для многоосновных кислот учитывайте только первую ступень диссоциации) 0,01 М раствора циановодородной кислоты (Кдисс.= 7,9 ∙ 10-10).
7. Определить ионную силу 0,01 М растворов КСl, Ca(NO3)2, CuSO4, FeCl3.
8. Определить ионную силу 0,02 М растворов NaI, Pb(NO3)2, NiSO4, Al(NO3)3.
9. Определить ионную силу раствора смеси Cs2SO3 (0,02 M), K3PO4 (0,01 M), NaBr (0,01 M).
10. Определить ионную силу раствора смеси LiNO3 (0,01 M), K2S (0,05 M), Na3PO4 (0,02 M).
11. В обратимой реакции А + В = С + D исходные концентрации А и В равны 1 моль/л, а константа равновесия К = 5. Вычислить равновесные концентрации А и В.
12. Вычислить константу химического равновесия для обратимой реакции А + В = 2 С, если равновесные концентрации равны [А] = [В] =0,1 моль/л, [С] = 0,4 моль/л.
13. Равновесные реакции 2 NO + O2 = 2 NO2 установилось при следующих концентрациях веществ: [NO] = 1,12 моль/л; [O2] = 0,56 моль/л; [NO2] = 0,88 моль/л. Рассчитать константу равновесия и исходные концентрации окиси азота и кислорода.
14. **ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

Удельная электрическая проводимость является величиной обратной удельному сопротивлению

 (3.1)

где *ρ* – удельное сопротивление раствора электролита, Ом/м; R – общее сопротивление проводника, Ом; l – длина проводника (расстояние между электродами), м; S – поперечное сечение проводника, м2. Единицы измерения удельной электрической проводимости: Ом-1·м-1 = См/м (См – сименс).

Молярная электрическая проводимость связана с удельной электрической проводимостью уравнение:

 (3.2)

где С – молярная концентрация растворенного вещества, моль/л; k – удельная электрическая проводимость, См/м. Единицы измерения молярной электрической проводимости См·м2/моль.

Для предельно разбавленных растворов (при С) справедливо равенство

 (3.3)

где - электрическая проводимость гипотетически бесконечно разбавленного раствора, характеризующегося полной диссоциацией электролита и отсутствием электростатического взаимодействия между ионами; и - подвижности ионов при бесконечном разведении раствора, являются специфическими величинами для ионов и приведены в справочных данных для каждого иона.

1. Определение степени диссоциации электролита.

Степень диссоциации электролита (– доля молекул электролита, продиссоциировавшего на ионы, к общему числу молекул.

В разбавленных растворах слабых электролитов степень диссоциации определяют по уравнению

 (3.4)

2. Определение константы диссоциации электролита.

Типичным примером слабого электролита является раствор уксусной кислоты, которая в водном растворе частично диссоциирует на ионы: CH3COOH = CH3COO- + H+

По закону действующих масс константа диссоциации (равновесия) выражается уравнением

Для одно-одновалентного электролита константа диссоциации связана со степенью диссоциации уравнением (закон разбавления Оствальда):

 (3.5)

Насыщенные водные растворы большинства малорастворимых соединений можно рассматривать как бесконечно разбавленные растворы электролитов. Отсюда следует, что молярная электрическая проводимость раствора (λ) практически не будет отличаться от значений молярной электрической проводимости при бесконечном разбавлении (. Вычисление концентраций раствора (растворимости) малорастворимого соединения проводят по уравнению:

 (3.6)

где и - подвижности ионов малорастворимого соединения; kр-ра - удельная электрическая проводимость раствора малорастворимого соединения; - удельная электрическая проводимость воды.

В растворе малорастворимого соединения наблюдается равновесие AnBm = nA+ +mB-, которое характеризуется константой равновесия (произведением растворимости).

Произведение растворимости малорастворимой соли (Lp) без учета электростатического взаимодействия ионов:

 (3.7)

где и равновесные концентрации ионов в растворе; *n* и *m* – стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции.

**Пример 1.**

Используя данные об удельном сопротивлении раствора уксусной кислоты при 298К, рассчитайте:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| С, моль/л | 0,1 | 0,03 | 0,005 | 0,001 |
| *p*, Ом∙см | 1960 | 3546 | 8969 | 21322 |

1) удельную электрическую проводимость раствора;

2) молярную электрическую проводимость раствора;

3) степень диссоциации электролита;

4) константу диссоциации электролита.

Решение:

1. Расчет удельной электрической проводимости:

Рассчитаем значение удельной электрической проводимости для 0,1 М раствора уксусной кислоты по уравнению (3.1):

.

Аналогичный расчет проведем для других концентраций уксусной кислоты. Полученные данные занесем в таблицу:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| С, моль/л | 0,1 | 0,03 | 0,005 | 0,001 |
| *k*, Cм∙см | 5,1∙10-4 | 2,82∙10-4 | 1,12∙10-4 | 0,469∙10-4 |

2. Расчет молярной электрической проводимости:

Рассчитаем значение молярной электрической проводимости для 0,1 М раствора уксусной кислоты по уравнению (3.2):

Аналогичный расчет проведем для других концентраций уксусной кислоты. Полученные данные занесем в таблицу:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| С, моль/л | 0,1 | 0,03 | 0,005 | 0,001 |
| , Cм∙см | 5,1 | 9,4 | 22,3 | 46,9 |

3. Расчет степени диссоциации уксусной кислоты:

Для расчета степени диссоциации необходимо рассчитать молярную электрическую проводимость слабого электролита при бесконечном разведении по уравнению (3.3).

Для уксусной кислоты справочные значения предельных подвижностей катиона и аниона составляют:

= 349,8 Cм∙см2 / моль; = 40,9 Cм∙см2 / моль.

Согласно закону Кольрауша,

= + = 349,8 + 40,9 = 390,7 Cм∙см2 / моль.

Рассчитаем степень диссоциации в 0,1 М растворе уксусной кислоты по уравнению (3.4):

Аналогичный расчет проведем для других концентраций уксусной кислоты. Полученные данные занесем в таблицу:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| С, моль/л | 0,1 | 0,03 | 0,005 | 0,001 |
|  | 0,013 | 0,024 | 0,057 | 0,12 |

4. Расчет константы диссоциации уксусной кислоты:

Рассчитаем константу диссоциации уксусной кислоты по уравнению (3.5) для 0,1 М раствора:

Аналогичный расчет проведем для других концентраций уксусной кислоты. Полученные данные занесем в таблицу:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| С, моль/л | 0,1 | 0,03 | 0,005 | 0,001 |
|  | 0,013 | 0,024 | 0,057 | 0,12 |

Рассчитаем среднее значение константы диссоциации уксусной кислоты:

Справочное значение константы диссоциации составляет 1,75·10-5, следовательно, расчет верен.

**Пример 2.**

Удельное сопротивление насыщенного водного раствора малорастворимой соли BaSO4 при 290 К равно 0,142·106 Ом·см. Вычислите при указанной температуре: 1) растворимость соли в чистой воде; 2) произведение растворимости BaSO4. Подвижности ионов: = 55 ; = 88,6

Решение:

1. Рассчитаем удельную электрическую проводимость малорастворимого соединения и воды, используя уравнение (3.1):
2. Рассчитаем растворимость малорастворимого соединения по уравнению (3.6):
3. Рассчитаем произведение растворимости малорастворимого соединения по уравнению (3.7)

В растворе сульфата бария наблюдается равновесие:

BaSO4=Ba2++S

Произведение растворимости BaSO4 запишем в виде:

Lp==C2 =(3,86-5)2=1,48

Справочное значение произведения растворимости составляет 1,5·10-9, следовательно расчет верен.

**Задачи для самостоятельного решения**

1. Используя данные о свойствах растворов слабых электролитов при 298 К, рассчитайте:

1) удельную электрическую проводимость раствора;

2) молярную электрическую проводимость раствора;

3) степень диссоциации электролита;

4) константу диссоциации электролита.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Вариант | Электролит | C, моль/л | Предельная подвижность |
| 0,1 | 0,05 | 0,01 | 0,003 |  |  |
| Ом·см | См·см2/моль |
| 1 | CH3COOH | 1960 | 2760 | 6100 | 11300 | 350 | 41 |
| 2 | HCOOH | 656 | 920 | 2220 | 4180 | 350 | 12 |
| 3 | HOCl | 50700 | 65050 | 150630 | 300000 | 350 | 50 |
| 4 | HNO2 | 302 | 430 | 1090 | 2180 | 350 | 62 |
| 5 | C6H5COOH | 1070 | 1510 | 3450 | 6500 | 350 | 33 |
| 6 | NH4OH | 2800 | 3950 | 8990 | 16500 | 73,5 | 198,3 |
| 7 | C3H7COOH | 2000 | 2850 | 6430 | 12000 | 350 | 33 |
| 8 | HCN | 330000 | 460000 | 1030000 | 1900000 | 350 | 78 |
| 9 | H3PO4 | 102 | 152 | 425 | 1050 | 350 | 69 |
| 10 | CH3COOH | 2760 | 3600 | 8900 | 21000 | 350 | 41 |
| 11 | HCOOH | 969 | 1270 | 3250 | 8200 | 350 | 12 |
| 12 | HNO2 | 440 | 570 | 1560 | 4350 | 350 | 62 |
| 13 | HCN | 2850 | 3690 | 9100 | 21300 | 350 | 78 |
| 14 | C2H5COOH | 460000 | 600000 | 1450000 | 3300000 | 350 | 35,8 |
| 15 | *и-*C3H7COOH | 3120 | 4050 | 10100 | 23200 | 350 | 32,6 |

Рассчитанные значения константы диссоциации сравните со справочными данными.

2. Удельное сопротивление насыщенного раствора малорастворимого соединения A при температуре равно Удельное сопротивление воды при той же температуре равно.

Вычислите при указанной температуре: 1) растворимость соли в чистой воде; 2) произведение растворимости вещества А.

Рассчитанные значения произведения растворимости сравните со справочными данными.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Вариант | Вещество А | , Ом∙см | , Ом∙см | , См∙см2/моль | , См∙см2/моль | t |
| 1 | BaCr2O4 | 3,8∙105 | 0,83∙106 | 50,6 | 74 | 25 |
| 2 | BaCO3 | 2,95∙105 | 1,05∙106 | 50,6 | 66 | 25 |
| 3 | SrC2O4 | 2,38∙104 | 0,45∙106 | 199,6 | 74 | 25 |
| 4 | AgCl | 2,99∙105 | 1,0∙106 | 83,7 | 95,2 | 25 |
| 5 | AgIO3 | 5,31∙104 | 1,0∙106 | 83,7 | 41 | 25 |
| 6 | BaSO4 | 1,7∙105 | 1,5∙106 | 50,6 | 88,6 | 25 |
| 7 | PbSO4 | 5∙104 | 1,5∙106 | 70 | 80,6 | 25 |
| 8 | BaC2O4 | 2,9∙104 | 0,4∙106 | 50,6 | 74 | 18 |
| 9 | PbSO4 | 4,4∙104 | 0,42∙106 | 70 | 88,6 | 18 |
| 10 | AgCl | 4,2∙105 | 1,79∙106 | 83,7 | 95,2 | 18 |
| 11 | AgBr | 3,1∙106 | 0,45∙106 | 83,7 | 98,6 | 100 |
| 12 | AgBrO3 | 1,15∙103 | 1,08∙106 | 83,7 | 55,8 | 20 |
| 13 | AgIO3 | 5,2∙104 | 0,86∙106 | 83,7 | 41 | 18 |
| 14 | AgCl | 3,3∙105 | 0,83∙106 | 83,7 | 95,2 | 26 |
| 15 | BaSO4 | 1,52∙106 | 0,8∙106 | 50,6 | 88,6 | 18 |

1. **ЭЛЕКТРОЛИЗ**

*Электролиз расплавов.* Электролизом расплавленных сред получают цирконий, торий, ряд редких и редкоземельных металлов. Как правило, большинство этих металлов получают электролизом расплавов на твердом катоде.

**Пример 1:** Напишите уравнения электродных процессов на катоде и аноде, происходящих при электролизе расплава CuCl2.

Решение: СuCl2 → Cu2+ + 2Cl-

Катод: Cu2+ + 2е → Cu0 | 1

Анод: 2Cl- - 2е → Cl20 | 1

Cu2+ + 2Cl- → Cu0 + Cl20

СuCl2 → Cu + Cl2

*Электролиз водных растворов солей на инертных электродах.*

*I. Процессы, протекающие на катоде:*

1) катионы металлов, стоящие в электрохимическом ряду напряжений до алюминия, на катоде не восстанавливаются, из-за высокого потенциала разложения вместо них восстанавливаются молекулы воды

Na+ + 1e = Na0 не идет Е0 = -2,7В;

При электролизе водных растворов щелочных и щелочно-земельных металлов на катоде идет выделение газообразного водорода из воды:

2H2O + 2e = H2 +2ОН-, Е0 = -0,828 В;

2) катионы металлов, стоящие в электрохимическом ряду напряжений металлов после алюминия до водорода, на катоде восстанавливаются одновременно с молекулами воды;

3) катионы металлов, стоящие в электрохимическом ряду напряжений металлов после водорода, на катоде восстанавливаются сами.

4) если анод изготовлен из растворимого металла (Cu2+, Zn2+, Cd2+, Pb2+, Co2+, Sn2+, Ag2+), то при электролизе происходит растворение материала анода:

Cu0 - 2e = Cu2+ E0 = 0,337 В; Zn0 - 2e = Zn2+ E0 = -0,763 В; Ag0 - 1e = Ag+ E0 = 0,799 В.

*II. Процессы, протекающие на аноде:*

1) анионы кислотных остатков бескислородных кислот на аноде окисляются сами.

2) анионы кислотных остатков кислородсодержащих кислот на аноде не разряжаются из-за высокого потенциала разложения:

При электролизе кислородсодержащих анионов на аноде идет выделение кислорода из воды: 2Н2О – 4 е = 4 Н+ + О2 , E0=1,229 В.

**Пример 2.** Напишите уравнения электродных процессов на катоде и аноде, происходящих при электролизе водных растворов солей КCl и FeCl2 на угольных электродах.

Решение:

a) КCl→K+ + Cl–

Катод: 2 Н2О + 2 е = 2 ОН– + О2 | 1

Анод: 2Cl– – 2е → Cl20 | 1

(эл-з) 2Cl– + 2 Н2О = Cl20  + 2 ОН– + О2

(эл-з) 2 KCl + 2 H2O = 2 KOH + Cl20  + О2

б) FeCl2 → Fe2+ + 2 Cl–

Катод: Fe2+ + 2 е = Fe0

2 Н2О + 2е = 2 ОН– + Н2 | 1

Анод: 2 Cl– – 2е → Cl20  | 2

(электролиз) Fe2+ + 2 Н2О + 4 Cl– = Fe0 + 2 ОН– + Н2 + 2 Cl20

(электролиз) 2 FeCl2 + 2 Н2О = Fe0 + Fe(ОН)2+ Н2 + 2 Cl2

**Пример 3.**

Запишите уравнения электрохимических реакций при электролизе водного раствора соляной кислоты HCl и суммарную электродную реакцию на: а) Pt-электродах; б) Ag-электродах.

Решение: а) Pt-электроды.

Запишем все теоретически возможные электрохимические реакции на Pt-электродах и выберем наиболее вероятную:

На катоде(–):

,

Так как потенциал выделения водорода из протонов (ионов гидроксония) меньше, чем из молекул воды, то на катоде протекает реакция

На аноде (+):

Так как стандартные потенциалы выделения хлора и кислорода близки, следовательно, возможны обе реакции в зависимости от материала анода. На платиновом аноде преимущественно идет реакция выделения хлора:

Суммарная реакция на электродах при электролизе водного раствора соляной кислоты на Pt-электродах:

б) Ag-электроды:

Запишем все теоретически возможные электрохимические реакции на Ag-электродах и выберем наиболее вероятную:

На катоде(–):

Так как потенциал выделения водорода из протонов (ионов гидроксония) меньше, чем из молекул воды, то на катоде протекает реакция

.

На аноде (+):

Так как потенциал растворения серебряного анода меньше потенциалов выделения хлора и кислорода, то серебряный анод будет растворяться по реакции:

Суммарная реакция на электродах при электролизе водного раствора соляной кислоты на Ag-электродах:

**Задачи для самостоятельного решения**

1. Напишите уравнения электродных процессов на катоде и аноде, происходящих при электролизе водного раствора соли а) на угольных электродах; б) на медных электродах:

1. NaCl, Fe(NO3)2, Li2SO4, CuCl2,
2. KI, Na2SO4, NiCl2, AgNO3,
3. LiBr, NiI2, FeSO4, K2CO3,
4. CsI, MnCl2, Li2CO3, CuBr2,
5. RbCl, Pb(NO3)2, Na2SO3, HgSO4,
6. Na2S, FeI2, K2PO4, CuI2,
7. KCl, NiBr2, Na3PO4, Hg(NO3)2,
8. Li2S, K2SO4, FeBr2, CuCl2,
9. CsBr, Hg(NO3)2, NiCl2, K2SO4,
10. RbI, FeCl2, MnSO4, Na2CO3,
11. NaI, Cs2SO4, NiI2, Cu(NO3)2,
12. KBr, Sn(NO3)2, Na2SiO3, AgNO3,
13. CsCl, Ni(NO3)2, Li3PO4, CuI2,
14. Rb2S, NiSO4, K2SO3, CuBr2,
15. NaBr, Pb(NO2)2, Li2SO3, Ag2S
16. **ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Зависимость равновесного электродного потенциала (Е) от активностей компонентов реакции выражается уравнением Нернста:

где – произведение активностей окисленной формы веществ, участвующих в реакции; – произведение активностей восстановленной формы веществ, участвующих в реакции; *z* – число электронов, принимающих участие в электродной реакции; *Т* – температура, К; *R* – универсальная газовая постоянная, *R* = 8,314 ; *F* – постоянная Фарадея, *F* = 96485 ; *Е0* – стандартный равновесный электродный потенциал.

При 298 К значения *b0* и *b* соответственно равны:

*Правила схематической записи электрохимических элементов.* Слева располагается электрод, имеющий более отрицательный потенциал, справа – электрод, имеющий более положительное значение потенциала, по краям цепей записываются металлы (материал электрода). Если между растворами находится солевой мостик, то растворы обоих электродов отделяются двумя сплошными линиями.

Например:

(–) Pt, H2 / HCl || CuCl2 / Cu (+);

**Пример 1**

1. Определите типы электродов.
2. Составьте гальванический элемент.
3. Запишите уравнение электрохимических реакций, протекающих на положительном и отрицательном электродах.
4. Запишите уравнение Нернста для каждого электрода.
5. Запишите выражение для ЭДС электрохимического элемента.
6. Рассчитайте значение ЭДС элемен

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Электрод | *а*, моль/л | Е0, В |
| Zn2+ / Zn0 | 0,005 | –0,763 |
| Cd2+ / Cd0 | 2,0 | –0,403 |

Решение:

1. Определим тип электродов

Оба электрода представляют собой металлы, погруженные в раствор, содержащий катионы этих металлов. Следовательно, оба электрода – это электроды первого рода: цинковый и кадмиевый.

1. Составим гальванический элемент.

Так как , то цинковый электрод запишем слева, а кадмиевый электрод – справа: (–) Zn / Zn2+ || Cd2+ / Cd (+).

1. Запишем уравнения электрохимических реакций.

На отрицательном электроде – окисление (–),

на положительном – восстановление (+)

4. Запишем уравнение Нернста для каждого электрода.

, т.к. ;

, т.к. .

5. Запишем выражение для ЭДС электрохимического элемента.

.

1. Рассчитаем ЭДС элемента.

**Задачи для самостоятельного решения**

Согласно своему варианту:

1. Определите типы электродов.
2. Составьте гальванический элемент.
3. Запишите уравнение электрохимических реакций, протекающих на положительном и отрицательном электродах.
4. Запишите уравнение Нернста для каждого электрода.
5. Запишите выражение для ЭДС электрохимического элемента.
6. Рассчитайте значение ЭДС элемента.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Вариант | Электрод | *а*, моль/л | Е0, В |
| 1 | Zn2+ / Zn0 | 0,01 | –0,763 |
| Cl – / AgCl, Ag | 0,02 | +0,222 |
| 2 | Cl – / Cl2 (Pt) | 0,09 | +1,360 |
| Fe3+, Fe2+/ Pt |  | +0,77 |
| 3 | Pb2+ / Pb0 | 0,02 | –0,126 |
| Cl – / Hg2Cl2, Hg | 0,03 | +0,268 |
| 4 | Cd2+ / Cd0 | 0,05 | –0,403 |
| Cl – / Cl2 (Pt) | 0,1 | +1,360 |
| 5 | Cu2+ / Cu0 | 0,07 | +0,337 |
| Sn4+, Sn2+/ Pt |  | +0,15 |
| 6 | H+ / H2 (Pt) | 0,07 | 0 |
| / HgSO4, Hg | 0,15 | +0,615 |
| 7 | Fe3+, Fe2+/ Pt | 0,01 | +0,77 |
| Br– / AgBr, Ag | 0,05 | +0,071 |
| 8 | Pb2+ / Pb0 | 0,3 | –0,126 |
| S 2– / HgS, Hg | 0,6 | –0,69 |
| 9 | Cd2+ / Cd0 | 1,0 | –0,403 |
| Cl – / AgCl, Ag | 0,05 | +0,222 |
| 10 | Co2+ / Co | 0,6 | –0,277 |
| OH – / HgO, Hg | 0,01 | +0,098 |
| 11 | Cd2+ / Cd0 | 0,05 | –0,403 |
| Br– / AgBr, Ag | 0,01 | +0,071 |
| 12 | Ag+ / Ag0 | 0,07 | +0,799 |
| Sn4+, Sn2+/ Pt |  | +0,15 |
| 13 | H+ / H2 (Pt) | 0,01 | 0 |
| Br– / AgBr, Ag | 0,90 | +0,071 |
| 14 | Pb2+ / Pb0 | 1,0 | –0,126 |
| Cl – / Cl2 (Pt) | 0,5 | +1,36 |
| 15 | S 2– / HgS, Hg | 0,07 | –0,69 |
| Zn2+ / Zn0 | 0,15 | –0,763 |

**6. ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

Запишем реакцию диссоциации воды:

 (6.5)

Применяя к этому уравнению закон действующих масс, можно записать:

 (6.6)

Известно, что при 25 моль/л (концентрация «воды в воде»). Тогда:

Константа *Kив* носит название ионное произведение воды.

Считая, что , получаем

моль/л. (6.7)

В 1920 г. Я. Соренсен ввел понятие pH

 (6.8)

Учитывая уравнения (6.7) и (6.8), получаем при равенстве концентраций ионов водорода и гидроксила, что pH=7.

Аналогично pH можно вести понятие pOH:

 (6.9)

Тогда очевидно, что

 (6.10)

Для кислой среды pH<7, для щелочной pH>7, а в нейтральной pH=7.

Для диссоциации кислоты можно записать аналогичное соотношение. Запишем его в общем виде:

 (6.11)

Для данного уравнения запишем закон действующих масс:

 (6.12)

где Ka – константа диссоциации кислоты.

Введем понятие pKa – отрицательного логарифма константы ионизации кислоты:

 (6.13)

Таблица 6.1

**Значения pKa некоторых кислот**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Кислота | Константа диссоциации | pKa |
| HClO4 (хлорная)HCl (соляная)HNO3 (азотная)HNO2 (азотистая)HCN (синильная) | Ka ≈ 108Ka ≈ 103Ka ≈ 102Ka ≈ 4∙10-4Ka ≈ 4∙10-10 | pKa = –8pKa = –3pKa = –2pKa = 3,4pKa ≈ 9,4 |

Рассмотрим поведение слабых кислот (α << 1) в растворе. Учитывая закон разведения В. Оствальда применительно к слабой кислоте, можно записать, что

 (6.14)

 (6.15)

Из (6.15) следует, что кислотность слабых кислот связана с константами их диссоциации. Учитывая уравнение (6.8), можно записать, что для слабой кислоты

 (6.16)

аналогично для слабого основания с учетом (6.10)

 (6.17)

где Ka, Kb, Ca, Cb – константы диссоциации и концентрации кислот и оснований соответственно.

**Гидролиз солей**

Гидролиз солей – это взаимодействие солей с водой.

Рассмотрим вначале процесс гидролиза хлорида аммония. При этом учтем, что все соли диссоциируют полностью, а вода является слабым электролитом.

NH4ClN+Cl-

H2O+H+

++N

 (малодиссоциирующее соединение) (pH < 7)

 (избыток ионов водорода)

Таким образом, соль сильной кислоты и слабого основания при гидролизе будет создавать кислую среду.

Рассмотрим другой пример – соль, образованная сильным основанием и слабой кислотой:

CH3COONaCH3COO-+Na+

H2OH++

++Na+

 (малодиссоциирующее соединение) (pH > 7)

То есть соль слабой кислоты и сильного основания будет давать при растворении щелочную реакцию.

Соль же сильной кислоты и сильного основания, слабой кислоты и слабого основания при своем растворении будет давать среду, зависящую от соотношения силы кислоты и силы основания.

pH при гидролизе можно рассчитать для:

соли сильной кислоты и слабого основания

 (6.18)

соли слабой кислоты и сильного основания

 (6.19)

соли слабой кислоты и слабого основания

 (6.20)

где *Cab* – концентрация растворенной соли.

Согласно (6.20), рН при гидролизе соли слабой кислоты и слабого основания зависит только от константы диссоциации (ионизации) кислоты и основания, и не зависит от концентрации соли.

**Буферные растворы**

Рассмотрим смесь слабой кислоты и ее соли, образованной сильным основанием. Например, смесь водных растворов уксусной кислоты и ацетата натрия. Запишем реакцию диссоциации кислоты:

CH3COOHCH3COO- + H+ (6.21)

Тогда

 (6.22)

откуда

 (6.23)

Обозначим [CH3COOH] = C1(1 – α) ≈ C1 (α << 1, слабая кислота) и концентрацию ацетат-ионов через С2, тогда . Подставляя полученное уравнение в (6.8), получаем:

 (6.24)

Аналогично для слабого основания и его соли, образованной сильной кислотой, получим:

 (6.25)

**Ионные равновесия при растворении. Произведение растворимости.**

Запишем уравнение электролитической диссоциации малорастворимого соединения, например сульфата бария

BaSO4(тв.) (6.26)

Тогда

Учитывая, что величина [BaSO4] практически постоянна, можно записать

,

то есть, произведение постоянно. Чем оно меньше, тем меньше растворимость соответствующего соединения.

Эта константа носит название произведения растворимости (ПР).

 (6.27)

В общем случае можно записать, что для реакции

 (6.28)

величина произведения растворимости может быть выражена соотношением

 (6.29)

Если произведение [An–]m[Bm+]n < ПР, то вещество будет находиться в растворе. Если же [An–]m[Bm+]n ≥ ПР, то вещество будет выпадать в осадок до тех пор, пока не будет установлено равновесие.

Из значения произведения растворимости легко вычислить растворимость (S) соответствующего соединения

 (6.30)

Запишем для Ag2CrO4 произведение растворимости , тогда . Откуда получаем уравнение для растворимости Ag2CrO4:

 (6.31)

Аналогичным образом можно рассчитать произведение растворимости для Al(OH)3:

 (6.32)

**Задачи для самостоятельного решения**

1. рН раствора сильной кислоты равно 4,4. Определить концентрацию ионов водорода.
2. Вычислить рН 0,01М раствора гидроксида серебра.
3. Вычислить рН 0,01М раствора азотной кислоты.
4. Определить рН 0,1М раствора натриевой соли синильной кислоты.
5. Вычислить рН 0,1М раствора метаборнокислого натрия (формула метаборной кислоты HBO2)
6. Вычислить рН 0,1М раствора синильной кислоты.
7. Вычислить концентрацию ионов водорода и гидроксила раствора сильной кислоты, если его рН равно 0,3.
8. Вычислить концентрацию ионов водорода и гидроксила в 1∙10-3М растворе КОН.
9. Электроосаждение цинка происходит из водного раствора сульфата цинка при рН = 10. Что необходимо добавлять в раствор этой соли, чтобы достичь требуемого значения рН?
10. При электрохимической обработке меди скорость обработки ограничивается растворимостью образующейся при этом соли. Раствор какой соли целесообразно использовать, чтобы достичь максимальной скорости обработки?
11. Пользуясь табличными данными, определить, какая соль в большей степени растворима в воде: AgCl или Ag2CrO4?
12. Растворимость гидроксида цинка составляет 2,2∙10-5 г в 100 г воды. Вычислить .
13. Произведение растворимости гидроксида кальция . Вычислить рН раствора, содержащего 0,01 моль/л Ca(OH)2.
14. Рассчитать растворимость карбоната серебра ().
15. **НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

Cопротивление растворов можно рассчитать по формуле:

 (7.2)

где- удельное сопротивление материала; *l* – длина проводника; S – площадь поперечного сечения. В случае измерения электропроводности растворов S – площадь электродов, а *l* – расстояние между ними.

Таким образом, можно рассчитать величину удельного сопротивления электролита. Обычно в справочниках приводится обратная величина κ – удельная электропроводимость электролита.

 (7.3)

Из 7.3 и 7.4 получаем:

 (7.4)

Размерность удельной электропроводности Ом-1∙см или См ∙м-1 (См – сименс).

Целесообразно ввести понятие эквивалентной электропроводности, которое обозначается буквой λ и определяется соотношением:

 (7.5)

Согласно (7.5) эквивалентная электропроводность является удельной электропроводностью отнесенной к единице концентрации раствора.

Существует связь между эквивалентной электропроводностью λ и абсолютной скоростью движения ионов Ui.

 (7.6)

где – степень диссоциации и λ+ = FU+; λ- = FU-, а U+ и U- – абсолютные подвижности катиона и аниона.

Величины λ+ и λ- носят названия *подвижностей ионов*. Для сильных электролитов (α = 1):

λ = λ+ + λ- (7.7)

При бесконечном разбавлении:

λ0 = λ0+ + λ0-, (7.8)

где λ0+ и λ0- – предельные подвижности ионов.

**Пример 1.**

Удельная электропроводность 0,135 моль/л раствора пропионовой кислоты C2H5COO- равна 4,79∙10-2 См/м. Рассчитать эквивалентную электропроводность раствора, константу диссоциации кислоты и рН раствора, если предельные подвижности Н+ и C2H5COO- равны 349,8 См∙см2/моль и 37,2 См∙см2/моль соответственно.

Решение.

λ0 = 349,8 + 37,2 = 387 См∙см2/моль

 4,79∙10-2 См/см / (0,135 моль/л·1000) = 3,55 См∙см2/моль

= 3,55 / 387,0 = 0,009

(моль/л)

[H+] = αC = 1,24·10-3 (моль/л)

pH = -lg[H+] = 2,91

Ответ: λ = 3,55 См∙см2/моль; α = 0,009; K = 1,15∙10-5 (моль/л); pH = 2,91.

**Пример 2.**

Удельная электропроводность 5% раствора Mg(NO3)2 при 18°С равна 4,38 См/м, а его плотность – 1,038 г/см3. Рассчитать эквивалентную электропроводность раствора и кажущуюся степень диссоциации соли в растворе. Подвижность ионов Mg2+ и NO-3 при 18°С равны соответственно 44,6 и 62,6 См∙см2/г-экв.

Решение:

λ0 = 44,6 + 62,6 = 107,2 (См∙см2/г-экв)

= 62,5/107,2 = 0,583

Ответ: λ = 6,25 См∙см2/г-экв; α = 0,583

**Задачи для самостоятельного решения**

1. Рассчитать удельную электропроводность дистиллированной воды про 25°С.
2. Эквивалентные электропроводности бесконечно разбавленных растворов KCl, KNO3 и AgNO3 при 25°С равны соответственно 149,9; 145,0 и 133,4 См∙м2/моль. Какова эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленного раствора AgCl при той же температуре.
3. Удельная электропроводность 4% водного раствора H2SO4 при 18°С равна 0,168 См/см плотность раствора – 1,026 г/см3. Рассчитать эквивалентную электропроводность раствора.
4. Удельная электропроводность насыщенного раствора AgCl в воде при 25°С равна 2,28·10-4 См/м, а удельная электропроводность воды 1,16·10-4 См/м. Рассчитать растворимость AgCl в воде при 25°С в моль/л.
5. Эквивалентная электропроводность водного раствора сильного электролита при 25°С равна 109,9 См∙м2/моль при концентрации 6,2·10-3 моль/л и 106,1 См∙м2/моль при концентрации 1,5·10-2 моль/л. Какова эквивалентная электропроводность раствора при бесконечном разбавлении.
6. **ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА**

Термодинамические функции (ΔrG, ΔrH, ΔrS) для гальванического элемента рассчитываются по формулам:

ΔrG= -ZFE (8.18)

ΔrH= ZF(T∙dE/dT-E) (8.19)

ΔrS=ZF∙dE/dT (8.20)

где ΔrG – изменение энергии Гиббса, ΔrH – изменение энтальпии, ΔrS – изменение энтропии, Z – число электронов, dE/dT – температурный коэффициент ЭДС. Работа равна убыли энергии Гиббса:W= - ΔrG=ZFE

**Пример 1.**

Для данного окислительно-восстановительного процесса:

а) составьте реакции окисления и восстановления;

б) укажите окислитель и восстановитель;

в) составьте сокращенное и полное молекулярное уравнения ионно-электронным методом;

 г) рассчитайте ЭДС и изменение энергии Гиббса;

д) укажите возможное направление протекания реакции;

е) составьте гальванический элемент на основе данной реакции.

Дана схема окислительно-восстановительного процесса:

K2MnO4+K2SO4+H2O=KMnO4+K2SO3+KOH

Решение:

Сравним значения стандартных электродных потенциалов:

φ0(SO42-/SO32-) = -0,93 В < φ0(MnO4-/MnO42-) = 0,564 В, значит KMnO4–окислитель, K2SO3–восстановитель, реакция протекает слева направо:

MnO4- + e = MnO42- - окислитель, восстановление;

SO32- + 2 OH- - 2e = SO42- + H2O – восстановитель, окисление.

Составляем сокращенное ионное уравнение процесса:

2MnO4- + SO32- + 2OH- = 2MnO42- + SO42- + H2O

Полное молекулярное уравнение:

2K2MnO4+K2SO4+H2O=2KMnO4+K2SO3+2KOH

Рассчитываем значения ЭДС и изменение энергии Гиббса:

E0298=φ0окислителя - φ0восстановителя=0,564-(-0,93)=1,494 В

ΔG0298= -ZFE0298= -2∙96500∙1,494∙10-3= -288,31 кДж/моль.

Составим гальванический элемент с инертными, например, графитовыми электродами:

(-) C | K2SO3, KOH, H2O || KMnO4, KOH, H2O | (+)

При наличии внешней цепи начнется составленная выше окислительно-восстановительная реакция.

**Пример 2.**

Покажет ли амперметр ток во внешней цепи гальванического элемента (-) Pb | Pb2+ || Cu2+ | Cu (+), для реакции**,** лежащей в основе работы гальванического элемента, рассчитайте значения ΔrG, ΔrH, ΔrS и W.

Решение: Катодом в этом гальваническом элементе является медный электрод, анодом – свинцовый, так как φ0(Cu2+/Cu) = 0,338 В, φ0(Pb2+/Pb) = -0,126 В. Следовательно, φ0(Cu2+/Cu)> φ0(Pb2+/Pb).

E0= φ0(Cu2+/Cu) - φ0(Pb2+/Pb) = 0,338 – (-0,126) = 0,464 В.

Электродные процессы описываются уравнениями:

(-) А: Pb→ Pb2+ + 2е

(+) К: Cu2+ + 2е→ Cu

Рассчитаем электродвижущую силу. Если ЭДС гальванического элемента равна нулю, то ток во внешней цепи отсутствует, и стрелка амперметра отклоняться не будет.

E= φк-φА = φ(Cu2+/Cu) - φ(Pb2+/Pb) = φ0(Cu2+/Cu) - φ0(Pb2+/Pb)+0,059/2∙lg(а(Cu2+)/а(Pb2+)) = 0,464+0,0295=0,494 В≠0.

Следовательно, амперметр ток покажет. Токообразующая реакция получается сложением электродных реакций:

Pb + Cu2+ = Pb2+ + Cu

Термодинамические функции рассчитаем по уравнениям:

ΔrG= -ZFE= -2∙96500∙0,494= -95,342 кДж/моль,

ΔrH= ZF(T∙dE/dT-E)=2∙96500(298∙3,85∙10-4 – 0,494)= -73,19 кДж/моль,

ΔrS=ZF∙dE/dT=2∙96500∙3,85∙10-4 =74,29 Дж/К,

где ΔrG – изменение энергии Гиббса, ΔrH – изменение энтальпии, ΔrS – изменение энтропии, Z – число электронов, dE/dT – температурный коэффициент ЭДС (находим по справочнику «Краткий справочник физико-химических величин»). Работа равна убыли энергии Гиббса.

W= - ΔrG= -ZFE= 2∙96500∙0,494= 95,342 кДж/моль.

Ответ: ΔrG= -95,342 кДж/моль, ΔrH= -73,19 кДж/моль, ΔrS=74,29 Дж/К и W=74,29 Дж/К.

**Задачи для самостоятельного решения**

1. Для данного окислительно-восстановительного процесса:

а) составьте реакции окисления и восстановления;

б) укажите окислитель и восстановитель;

в) составьте сокращенное и полное молекулярное уравнения ионно-электронным методом;

г) рассчитайте ЭДС и изменение энергии Гиббса;

д) укажите возможное направление протекания реакции;

е) составьте гальванический элемент на основе данной реакции.

Таблица 8.2

**Схемы окислительно-восстановительного процесса**

|  |  |
| --- | --- |
| Вар. | Реакция |
| 1 | H2O2+KMnO4+H2SO4→MnSO4+K2SO4+O2+H2O |
| 2 | NaNO2+NaI+H2SO4→NO+I2+Na2SO4+H2O |
| 3 | NaI+H2SO4+MnO2→NaHSO4+I2+H2O+MnSO4 |
| 4 | MnSO4+S+K2SO4+H2O→KMnO4+H2S+ H2SO4 |
| 5 | K2SO4+Cr2(SO4)3+ Fe2(SO4)3+H2O→K2Cr2O7+ H2SO4+FeSO4 |
| 6 | KCL+ Fe2(SO4)3+H2O→KCLO3+FeSO4+H2SO4 |
| 7 | FeCl3+MnCL2+KCL+H2O→FeCL2+KMnO4+HCL |
| 8 | K2SO4+Cr2(SO4)3+H2O→K2Cr2O7+ H2SO4+SO2 |
| 9 | K2Cr2O7+H2S+ H2SO4→ Cr2(SO4)3+S+ K2SO4+ H2O |
| 10 | K2SO4+ I2+ NO2+ H2O→KI+HNO3+ H2SO4 |
| 11 | Fe2(SO4)3+NO+ H2O→ FeSO4+HNO3+ H2SO4 |
| 12 | MnSO4+Br2+Na2SO4+ K2SO4+ H2O→ KMnO4+NaBr+ H2SO4 |
| 13 | HMnO4+Pb(NO3)+ H2O→PbO2+Mn(NO3)2+HNO3 |
| 14 | KCl+NaCl+ H2O+CO2→KCLO3+Na2C2O4+HCL |
| 15 | Na2C2O4+KMnO4+H2SO4→MnSO4+K2SO4+Na2SO3+H2O+CO2 |

 2. Составьте схему гальванического элемента, образованного двумя данными металлами, погруженными в раствор солей с известной активностью ионов; рассчитайте ЭДС этого элемента и изменение энергии Гиббса.

Таблица 8.3

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Вариант | Металлы | Соли | Активности |
| 1 | Cr, Al | CrCL3, AlI3 | aZn2+=0,1 M; aAl3+=0,01 M |
| 2 | Mn, Co | MnCL2, CoCL2 | aMn2+=0,05 M; aCo2+=0,01 M |
| 3 | Fe, Cd | FeCL2, CdBr2 | aFe2+=0,1 M; aCd2+=0,3 M |
| 4 | Cu, Ag | CuSO4, AgNO3 | aCu2+=0,1 M; aAg+=0,01 M |
| 5 | Sn, Al | SnBr2, AlCl3 | aSn2+=0,1 M; aAl3+=0,01 M |
| 6 | Au, Fe | AuCl3, FeCl2 | aAu3+=0,1 M; aFe2+=0,05 M |
| 7 | Cd, In | CdBr2, In(NO3)3 | aCd2+=0,02 M; aIn3+=0,01 M |
| 8 | Sb, Co | SbF3, CoCl2 | aSb3+=0,12 M; aCo2+=0,2 M |
| 9 | Cd, Ni | CdCl2, NiSO4 | aCd2+=0,2 M; aNi3+=0,4 M |
| 10 | Re, Co | ReCl3, Co(NO3)2 | aRe3+=0,2 M; aCo2+=0,05 M |
| 11 | Pd, Cd | PdSO4, CdI2 | aPd2+=0,1 M; aCd2+=0,03 M |
| 12 | Sb, Co | SbCl3, CoSO4 | aSb3+=0,01 M; aCo2+=0,1 M |
| 13 | Cr, Sn | CrBr3, SnCl4 | aCr3+=0,05 M; aSn4+=0,1 M |
| 14 | Nd, Mn | NdCL3, MnSO4 | aNd3+=0,1 M; aMn2+=0,02 M |
| 15 | Sn, Cd | SnBr2, CdSO4 | aSn2+=0,02 M; aCd2+=0,1 M |

1. **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ**

Электрохимическая защита металлов от коррозии основана на уменьшении скорости коррозии металлических конструкций путем их катодной или анодной поляризации.

**Задачи для самостоятельного решения**

Выберите условие для защиты данного металла следующими способами: 1) катодной протекторной защитой; 2) катодной защитой внешним током; 3) анодной защитой внешним током. Для каждого случая составьте уравнения реакций на электродах с указанием вторичных процессов, рН<7. Металл выберите в соответствии с вариантом задания.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Вариант | металл | Вариант  | Металл  |
| 1 | Ni | 8 | V |
| 2 | Cd | 9 | Cu |
| 3 | Со | 10 | Sn |
| 4 | Fe | 11 | Pb |
| 5 | Тi | 12 | Bi |
| 6 | Cr | 13 | Mn |
| 7 | Zn | 14 | Mg |

**Литература**

1. Кубасов В.Л., Зарецкий С.А., Основы электрохимии. М.: «Химия», 1976. – 184 с.
2. Антропов Л.И., Теоретическая электрохимия. М.: «Высшая школа», 1969. – 512 с.
3. Герц Г., Электрохимия. М.: «Мир», 1983. – 231 с.
4. Дикусса А.И., Бобанова Ж.И., Ющенко С.П., Основы электрохимии и электрохимических технологий. Учебное пособие для вузов. Тирасполь: «Химия», 2005. – 188 с.
5. Справочник по электрохимии / ред. А.М.Сухотин. Л.: «Химия», 1981. – 288 с.
6. Равдель, А. А. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономарева /С. П-б.: Иван Федеров, 2002. – 240 с.
7. Амирханова, Н. А. Задачник по химии / И. А. Амирханова. Л. С. Беляева, В. А. Белоногов и др. – Уфа: ООО «ДизайнПолигрфСервис», 2002. – 112 с.
8. Черкина, М. В. Химия. Задания и алгоритмы решения. Учебное пособие для вузов. – Казань: Издательство ООО «Инновационно - издательский дом/ Бутлеровское наследие», 2005. – 252 с.
9. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.
10. Нафиков, Г.Ф. Хиимческое сопротивление материалоа и защита от коррозии: учебное пособие в 2-х ч./ Г.Ф. Нафиков, Э.Г. Гарайшина. – Нижнекамск: НХТИ (филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ», 2012г. – 208 с.

**Учебное издание**

**Гарайшина Эльмира Гаптелахатовна**

кандидат педагогических наук, доцент

1. **ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ И ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ**

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Корректор Белова И.М.

Худ. редактор Фёдорова Л.Г.

Сдано в набор 27.10.16.

Подписано в печать 31.10.16.

Бумага писчая. Гарнитура Таймс.

Усл. печ. л. 2,1. Тираж 100 экз.

Заказ №15.

НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ»,

г. Нижнекамск, 423570, ул. 30 лет Победы, д. 5а.