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**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

1. **Нижнекамск**
2. **2016**
3. **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 : учебное пособие / Э.Г. Гарайшина. – Нижнекамск : НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ», 2016. – 68 с.

1. Рассмотрено содержание дисциплины, примеры решения задач по всем основным разделам дисциплины.
2. Учебное пособие составлено в соответствии с программой курса «Основы электрохимии и защита от коррозии» и предназначена для студентов механических специальностей бакалавриата всех форм обучения.
3. Учебное пособие подготовлено 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**

Введение…………….………………………….…………………………..4

1. Предмет и содержание курса электрохимии. Окислительно-восстановительные реакции…………………….…….………....5
2. Теория электролитической диссоциации……….…….……..…9
3. Электропроводность растворов электролитов…….……....…17
4. Электролиз……………...……………………………………….23
5. Электродвижущие силы электрохимических элементов…....33
6. Ионные равновесия в водных растворах...............................…41
7. Неравновесные явления в растворах электролитов……...….48
8. Химическая термодинамика……… ………..….…………...…53
9. Электрохимическая защита металлов………………...…...….62

Литература………………………………………………………………..67

**ВВЕДЕНИЕ**

В 1791 году итальянский естествоиспытатель Л.Гальвани описал опыты по воздействию внешней среды на поведение живых организмов. Он проводил их с использованием в качестве подопытных лягушек. Когда лягушка лапкой касалась стальной проволоки, ее сотрясало как будто от электрического разряда. Л. Гальвани сделал вывод, что это поведение является следствием наличия «животного электричества» в лягушке. Физик А. Вольта, ознакомившись с этим экспериментом, пришел к иному заключению, а именно, что определяющую роль в реакции лягушки играет присутствие в исследуемых опытах разных металлов: меди и стали, а лягушка только играет роль проводника. Для доказательства своей гипотезы он изготовил «батарею» из пластин меди и цинка, и каждую из пластинок отделил от другой прослойкой из материи, смоченной серной кислотой. На концах такой «батареи» возникла разность потенциалов (напряжение) столь большой величины, что на ее полюсах появлялся искровой разряд. Так был создан первый источник электрического тока. Гиббс (1878 г.) и Гельмгольц (1882 г.) установили связь между максимальной работой, производимой химической системой, и тепловым эффектом химической реакции.

В. Нернстом в 1889 г. была развита осмотическая теория гальванического элемента. В 1887 г. Шведским ученым С.Аррениусом была сформулирована теория электролитической диссоциации.

Наряду с развитием представлений теоретической электрохимии шло накопление опыта практического использования электрохимических явлений.

В 1800 г. при использовании вольтова столба было впервые обнаружено выделение газов при пропускании тока через водные растворы (электролиз). В 1807-08 гг. Г. Дэви, пропуская электрический ток через смоченную водой щелочь, открыл натрий, выделившийся на отрицательном электроде. В 1838 г. русский академик Б.С. Якоби применил электрический ток для получения фигурных металлических изделий путем выделения металла на фигурном электроде.

По мере совершенствования источников электрического тока расширялись сферы применения электролиза.

Электролиз стали использовать для осуществления гидрометаллургических процессов: электроэкстракция ряда металлов из растворов, а также электрорафинирования металлов (метод очистки).

1. **ПРЕДМЕТ И СОДЕРЖАНИЕ КУРСА ЭЛЕКТРОХИМИИ.**

**ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ**

*Электрохимия* представляет собой область химии, которая изучает реакции, протекающие с подводом и отводом электрической энергии; такие процессы называются *электрохимическими*.

При электрохимических реакциях происходит превращение химической энергии в электрическую и наоборот, электрической энергии в химическую. Так, в свинцовом аккумуляторе, представляющем собой емкость, заполненную серной кислотой, в которую помещены две свинцовые пластины – электроды, одна из которых покрыта губчатым свинцом, а другая – двуокисью свинца PbO2, при работе происходит следующая химическая реакция:

Pb + PbO2 + 2 H2SO4 = 2 PbSO4 + 2 H2O

представляющая сумму двух реакций:

Pb + SO42- = PbSO4 + 2e

протекающей на электроде, покрытом губчатым свинцом, и

PbO2 + 4H+ + SO42- = PbSO4 + 2H2O– 2e

протекающей на электроде, покрытом двуокисью свинца.

Электроны, участвующие в электродных реакциях, переходят с одного электрода на другой через внешнюю цепь, создавая в ней электрический ток. Происходит процесс разрядки аккумулятора.

В свинцовом аккумуляторе электрическая энергия вырабатывается за счет расходования свинца и двуокиси свинца и накапливания на электродах сульфата свинца. Процесс разрядки свинцового аккумулятора прекратится, когда вся двуокись свинца будет израсходована и на обоих электродах будет находиться только сульфат свинца.

При зарядке аккумулятора через него пропускают электрический ток от внешнего источника. При этом на электродах протекают реакции, обратные приведенным выше:

2 PbSO4 + 2 H2O = Pb + PbO2 + 2 H2SO4

Курс основ электрохимии и защиты от коррозии включает разделы, в которых рассматриваются свойства растворов электролитов и процессы, происходящие в растворах при протекании электрохимических реакций; строение приэлектродного слоя раствора; кинетические особенности электродных процессов; методы защиты от коррозии.

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

*Окислительно-восстановительными реакциями* называются химические реакции, в ходе которых происходит изменение степеней окисления атомов.

**Пример 1:**

Zn + CuSO4 = ZnSO4 + Cu

Zn0 – 2e = Zn2+; Zn0 - восстановитель, окисляется,

Cu2+ + 2e = Cu0; Cu2+ - окислитель, восстанавливается

*Правила уравнивания окислительно-восстановительных реакций:*

1. В молекуле сумма степеней окисления атомов, связанных между собой, равна нулю, то есть молекула электронейтральна.
2. Если молекула состоит из одинаковых атомов (Н2, О2), то степень окисления каждого из них равна нулю.
3. Степень окисления водорода во всех соединениях, кроме гидридов, равна плюс единице, в гидридах она равна минус единице.
4. Степень окисления кислорода равна минус двум.

**Пример 2:**

Н+Сl+5O3-2, К3+Р+5О4-2.

Метод полуреакций удобен при расстановке коэффициентов в ионных окислительно-восстановительных уравнениях.

*Окислители:*

1. Hal2 → 2Hal-;
2. PbO2 → Pb2+;
3. [O2]2- → 2O2-;

в кислой среде: H2O2 → 2H2O

в нейтральной и щелочной среде: H2O2 → 2ОН-

1. в кислой среде: MnO4- → Mn2+

в щелочной среде: MnO4- → MnO42-

в нейтральной среде: MnO4- → MnO2

1. Cr2O72- → Cr3+;
2. CrO42- → Cr3+;
3. Fe3+ → Fe2+.

*Восстановители:*

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

в щелочной среде: Cr3+ → CrO42-

1. Fe2+ → Fe3+;
2. SO32- → SO42-;
3. MnO20 → MnO42-;
4. Sn2+ → Sn4+

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

**Пример 3:** Рассмотрим реакцию взаимодействия сульфит- и перманганат-ионов в кислой среде:

KMnO4 + К2SO3 + H2SO4 = MnSO4 + K2SO4 + H2O

Окислитель - MnO4-; восстановитель - SO32- .Суммируя полученные полуреакции, получаем сокращенное ионное уравнение реакции:

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

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

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

Дополняя левую и правую части уравнения одинаковыми количествами одноименных ионов можно легко перейти к молекулярному уравнению:

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

В окислительно-восстановительных реакциях наблюдается перенос электронов (присоединение в процессе восстановления и отдача при окислении). В связи с этим они играют определяющую роль в электрохимических процессах.

При замыкании электродов через внешнюю цепь на медном электроде пойдет процесс восстановления меди: Cu2+ + 2e = Cu0

а на цинковом – процесс окисления цинка: Zn0 + Cu2+ = Zn2+ + Cu0.

Если поместить в один сосуд, заполненный раствором цинка, пластинку металлического цинка, а в другой с раствором соли меди медную и соединить эти два раствора трубкой с раствором поваренной соли, то измерительный прибор, подключенный к пластинам, покажет наличие в системе электрического тока. Такие системы называются гальваническими элементами.

Вывод:

1. В окислительно-восстановительных реакциях происходит перенос электронов.
2. С помощью описанного явления мы получили источник электроэнергии (источник электрического тока).
3. Используя физические принципы, заложенные в данном явлении, можно осаждать металл из раствора, модифицировать поверхность, придавать ей новые свойства. Что касается анода, то вследствие того, что анод растворяется, можно осуществлять его обработку.

Применение электрохимических процессов:

1. Химические источники тока:батареи (первичные источники тока);аккумуляторы ( вторичные, возобновляемые, источники тока); топливные элементы.
2. Электролиз: электроосаждение; получение водорода и кислорода; получение чистых металлов из растворов; электрохимическая размерная обработка; получение чистых металлов из расплавов; электроанализ.

Другие приложения: коррозия и методы защиты от нее; биоэлектрохимия; электрохимические методы защиты окружающей среды; электрохимические датчики информации (хемотроника).

**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**

*Растворами электролитов* называют растворы, проводящие электрический ток.

*Электролитами* называют электропроводные растворы.

Электропроводность растворов электролитов обусловливается тем, что при растворении электролитов в воде или другом растворителе молекулы электролитов распадаются на *ионы* – частицы, несущие электрический заряд. Ионы способны перемещаться под действием электрического поля, что и определяет электропроводность электролитов. Особенности поведения разбавленных растворов электролитов получили объяснение на основании теории электролитической диссоциации Аррениуса.

*Теория электролитической диссоциации Аррениуса основывается на положениях:*

- молекулы электролитов распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы. Процесс распада электролитов на ионы называется электролитической диссоциацией;

- при растворении только определенная часть молекул распадается на ионы. Доля молекул, распавшихся на ионы, зависит при определенной температуре от природы вещества и его концентрации.

Одной из основных характеристик вещества в растворе является *степень его диссоциации*, представляющая собой отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул растворенного вещества: , где n1 – число молекул, распавшихся на ионы; n2 – общее число молекул растворенного вещества в растворе.

Степень диссоциации зависит от природы растворенного вещества и растворителя, концентрации раствора и температуры.

Для диссоциации, так же как и для любой другой химической реакции, существует константа равновесия, называемая *константой диссоциации:*

CH3COOH ↔ CH3COO- + H+

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

где с – концентрация частиц в растворе.

Константа диссоциации зависит от температуры раствора.

**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 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.

Для диссоциации одно-одновалентного электролита (CH3COOH):

с(CH3COO-) = c(H+) = αc

Концентрация недиссоциированных молекул будет равна:

с(CH3COOH) = c – αc = c(1 – α)

Подставив значения концентраций в (1), получим:

(2.2)

Если степень диссоциации очень мала, то

(2.3)

При постоянной температуре величина Кд остается постоянной, не зависящей от разведения раствора.

Все электролиты можно разделить на две группы:

- слабые, имеющие низкую степень диссоциации, составляющую 0,01-0,02 (Н2СО3, Н3ВО3, NH4OH);

- сильные, имеющие степень диссоциации, близкую к единице (HNO3, HCl, NaOH).

Поведение слабых электролитов в разбавленных растворах описывается теорией электролитической диссоциации Аррениуса.

*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)

Введение изотонического коэффициента в уравнения, описывающие свойства идеальных растворов неэлектролитов, позволяет применить эти уравнения для вычисления свойств разбавленных растворов электролитов:

* парциальное давление пара растворителя над идеальным раствором электролита:

(2.7)

(2.8)

где р0 – давление пара над чистым растворителем; М0 – молекулярная масса растворителя; с – моляльная концентрация раствора.

* увеличение температуры кипения или уменьшение температуры замерзания раствора электролита по сравнению с чистым растворителем пропорционально концентрации раствора, выражаемой числом молей растворенного вещества на 1000 г растворителя:

(2.9)

* осмотическое давление раствора электролита при постоянной температуре пропорционально концентрации растворенного вещества:

или (2.10)

Уравнения (2.7), (2.8), (2.9). (2.10) позволяют рассчитать изотонический коэффициент.

**Пример 2.** Определить относительное понижение пара над раствором, содержащим 4,5 г аскорбиновой кислоты С6Н8О6 в 50 г воды.

Решение: Относительное понижение пара

∆р / р0 = N N = n2 / (n1 + n2)

Количества веществ воды и аскорбиновой кислоты равны

n1 = n(H2O) = m/M = 50/18 = 2,778 моль

n2 = n(С6Н8О6) = m/M = 4,5/176 = 0,026 моль

N = 0,026 / (0,026 + 2,778) = 0,0093

Ответ: ∆р / р0 = 0,0093.

**Пример 3.**Кажущаяся степень диссоциации раствора, содержащего 2,925 г NaCl в 50 г воды, равна 0,80. Найти температуру замерзания раствора. Криоскопическая постоянная воды равна 1,86.

Решение: Изменение температуры замерзания равна:

∆Т = i ∙ k ∙ c

Находим изотонический коэффициент: i = 1 + α ∙ (ν – 1)

ν = 2 – коэффициент, показывающий количество частиц, на которое диссоциирует данная молекула, NaCl = Na+ + Cl-

i = 1 + 0,80 ∙ (2 – 1) = 1,80

Находим моляльную концентрацию раствора – количество вещества соли, приходящийся на 1000 г воды, из пропорции

2,925 г соли - 50 г воды,

х г соли – 1000 г воды

х = 2,925 ∙ 1000 / 50 = 58, 5 г

Моляльная концентрация NaCl равна

с = mВ ∙ 1000 / (МВ ∙ mН2О) = х / МВ = 58,5 / 58,5 = 1 моль / 1000г Н2О.

Отсюда ∆Т = 1,8 ∙ 1,86 ∙ 1 = 3,35 0С

Температура замерзания воды равна 00С, значит температура замерзания воды равна Тзам.= 0 – 3,35 = -3,350С.

Ответ: Тзам.= -3,350С.

**Механизмы образования растворов**

Наиболее распространенным в природе растворителем является вода. Она обладает высокой диэлектрической проводимостью, ε = 83. Диэлектрическая проницаемость (ε) – это отношение напряженности электрического поля в вакууме к напряженности поля в однородной изотропной среде при неизменных зарядах, создающих поле. Она показывает, во сколько раз уменьшается сила взаимодействия электрических зарядов при переносе их из вакуума в однородную изотропную среду, если расстояние между зарядами остается неизменным.

Например, для эфира ε = 4,3, что ниже, чем в случае воды, т.е. при переносе заряда из вакуума в среду (воду), сила взаимодействия уменьшается в 83 раза, а из вакуума в эфир лишь в 4,3 раза.

Высокая диэлектрическая проницаемость воды является причиной разложения на ионы. При диссоциации происходит химическая реакция взаимодействия иона с молекулой растворителя (воды). Этот процесс называется сольватацией (гидратацией). Если при растворении в воде или другом растворителе энергия гидратации (сольватации) окажется равной или близкой к энергии связей кристаллической решетки, то в этом случае произойдет разрушение кристаллической решетки вещества и начнется процесс растворения и образования гидратированных (сольватированных) ионов.

С другой стороны, например, в случае с хлористым водородом происходит его взаимодействие с молекулой воды с образованием соляной кислоты и дальнейшей диссоциацией на ионы:

HCl + H2O = H3O+ + Cl-

Таким образом, возможны два механизма образования растворов с одновременной диссоциацией на ионы:

- если ионы существуют в кристаллической решетке, тогда при растворении в воде (растворителе) гидратная (сольватная) оболочка, стабилизирует существование ионов в растворе;

- если в веществе, находящемся в газообразном, жидком или твердом состоянии ионы отсутствуют, гидратация обеспечивает их диссоциацию и последующую стабилизацию ионов.

Подобный механизм образования ионов позволяет утверждать, что они образуются не под действием электрического тока, а уже при растворении. Рассмотренный механизм объясняет их устойчивость в растворах электролитов. Теория гидратации (сольватации), основанная на ион-дипольном взаимодействии, объясняет поведение разбавленных растворов электролитов. Для описания поведения концентрированных растворов введено понятие об активности ионов.

*Активность* – это такая величина, подстановка которой в уравнения, описывающие свойства идеальных систем, позволяет использовать их для описания реальных систем.

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 4.** 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 5.**  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.

В электростатической теории сильных электролитов доказывается, что многие свойства растворов зависят от ионной силы, в частности электропроводность растворов и коэффициенты активности.

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.

*Теория Дюбая-Гюккеля и ион-ионное взаимодействие в растворах электролитов.*

В концентрированных растворах электролитов необходимо учитывать взаимодействие ионов друг с другом. Именно это приводит к тому, что как бы снижается их концентрация. П. Дебаю и независимо от него Х. Гюккелю удалось на основе учета ион-ионного взаимодействия рассчитать средний коэффициент активности

(2.22)

где (2.23)

уравнение верно для одно-одновалентного электролита. Для более сложных случаев была получена эмпирическая формула Я. Бренстеда:

(2.24)

В некоторых случаях можно использовать формулу Х. Гютельберга

(2.25)

Теория Дебая-Гюккеля описывает ион-ионное взаимодействие в сильных электролитах и часто носит название 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. Раствор 1,7 г ZnCl2 в 250 г воды замерзает при температуре – 0,240С. Вычислить степень диссоциации соли.
15. Определить, уксусная кислота сильный или слабый электролит, если раствор, содержащий 0,57 г кислоты в 100 г воды, замерзает при температуре – 0,1810С.
16. **ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

Электрическая проводимость растворов электролитов, то есть их способность проводить электрический ток, зависит от природы электролита и растворителя, концентрации и некоторых других факторов. Различают удельную и молярную электрические проводимости.

Удельная электрическая проводимость (κ) – электрическая проводимость объема раствора, заключенного между двумя параллельными электродами площадью 1 м2, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга.

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 (λ) – электрическая проводимость объема раствора электролита, содержащего 1 моль-экв. растворенного вещества, находящегося между двумя параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга.

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.

Уравнение (3.3) называется законом независимого движения ионов Кольрауша.

Метод кондуктометрии или электрической проводимости используют для определения некоторых физико-химических констант.

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 рассчитывается по уравнению:

(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 |

Из таблицы следует, что константа диссоциации электролита не зависит от его концентрации.

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 –* процесс, в котором химические реакции происходят под действием электрического тока.

Электролиз имеет большое промышленное значение для получения ряда продуктов, например алюминия, натрия и фтора. Электролиз применяется для получения металлов из водных растворов их солей или расплавленных сред, для электрохимической металлообработки (электролитическое полирование металлов, анодная шлифовка, сверление и анодно-механическая обработка) и ряда других процессов.

Показатели процесса электролиза: напряжение электролиза; выход по току; выход по энергии.

*Напряжение электролиза* слагается из разности электродных потенциалов при плотности тока электролиза и падении напряжения в растворе электролита:

Uэл.= φа – φк + ∆Uэл. + ∆Uэлектр (4.1)

где φа – потенциал поляризованного анода, В; φк – потенциал поляризованного катода, В; ∆Uэл. – падение напряжения в растворе электролита; ∆Uэлектр – падение напряжения на электродах.

Учитывая, что φа = φа.р. + ∆φа (где φа.р.- равновесный потенциал анода; ∆φа – величина анодной поляризации) и φк = φк.р. + ∆φк (где φк.р.- равновесный потенциал катода; ∆φк – величина катодной поляризации), вместо уравнения (4.1) можно записать

Uэл.= φа.р.– φк.р + ∆φа - ∆φк + ∆Uэл. + ∆Uэлектр  (4.2)

Падение напряжения в электролите, если в нем отсутствуют газовые пузырьки, может быть оценено по закону Ома:

(4.3)

где i – плотность тока в электролите, А/см2; ρ – удельное сопротивление электролита, Ом ∙ см; δ – расстояние между электродами, см.

*Выходом по току* называется отношение количества вещества, фактически образовавшегося на электроде в результате пропускания через раствор постоянного электрического тока, к количеству вещества, которое должно было бы образоваться в соответствии с законами Фарадея.

Выход по току может быть выражен в долях единицы или в процентах:

(4.4)

или

(4.5)

где Рпракт.- фактическое количество вещества, образовавшегося на электроде; Ртеор.- теоретическое количество вещества.

*Выход по току* целевых продуктов, получаемых на аноде и катоде, может быть различным. Так при электролизе СuCl на катоде выделяется медь, а на аноде – хлор. Кроме того, на катоде могут иметь место побочные процессы: выделение водорода, растворение меди и другие, а на аноде – выделение кислорода, окисление одновалентной меди до двухвалентной и др.

*Выход по энергии* равен отношению минимально возможного расхода энергии на получение данного целевого продукта к реальному расходу электроэнергии.

Если Кэ = электрохимический эквивалент вещества [в г/(А∙ч)], Uтеор = φа.р.– φк.р – теоретическое (минимальное) напряжение электролиза, I – сила тока (в А), то теоретический расход электроэнергии составит (в Вт ∙ ч/г):

(4.6)

Практический выход электроэнергии равен:

(4.7)

где Uэл. – напряжение электролиза; А – выход по току, в долях единицы.

Выход по энергии Аэ с учетом уравнений (4.6) и (4.7) может быть представлено в виде:

Выход по энергии вычисляется либо в долях от единице, либо в процентах.

*Электролиз расплавов.* Электролиз расплавленных сред используется для получения продуктов, которые не могут быть получены электролизом водных растворов. Так, электролизом расплавленного криолитоглиноземного расплава получают алюминий. Из электролитов, содержащих хлористые соли натрия, кальция и бария, получают металлический натрий. Электролизом расплавленных сред получают цирконий, торий, ряд редких и редкоземельных металлов. Как правило, большинство этих металлов получают электролизом расплавов на твердом катоде. Электролиз расплавленных сред используется также для получения фтора из расплавленных электролитов, содержащих KF ∙ HF или KF ∙ 2HF.

**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.* Получение металлов электролизом водных растворов их солей осуществляется по двум направлениям.

Первое направление – электролиз растворов, полученных после выщелачивания соответствующего металла из руд или концентратов, с использованием нерастворимых анодов. Этот способ используется для получения, например цинка, меди, кадмия, олова, марганца, хрома, железа и других металлов, одновременно можно извлекать ценные побочные металлы, находящиеся в виде примесей в рудах (кадмий, индий, галлий, германий и др.).

Второе направление электролиза водных растворов с получением металлов заключается в электролитическом рафинировании металлов. В этом случае подлежащий рафинированию так называемый черновой металл используется в качестве анода, а на катоде осаждается чистый металл. При электролитическом рафинировании чернового металла в качестве побочных продуктов получают находящиеся в нем драгоценные металлы: золото, серебро и металлы платиновой группы.

*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:

SO42–+2e → не идет, E0=2,01 В.

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:

**Пример 4.**

Запишите уравнения электрохимических реакций при электролизе водного раствора сульфата натрия Na2SO4 и суммарную электродную реакцию на: а) Pt-электродах; б) Cd-электродах.

Решение: а) Pt-электроды:

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

На катоде(–):

Так как щелочные металлы на катоде не выделяются из-за высокого потенциала разложения, идет выделение водорода из воды по реакции:

На аноде (+):

Так как кислосодержащие анионы на аноде не разряжаются, то идет выделение кислорода из воды по реакции:

Суммарная реакция на электродах при электролизе водного раствора сульфата натрия на Pt-электродах – электролиз воды:

б) Cd-электроды:

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

На катоде(–):

Так как щелочные металлы на катоде не выделяются из-за высокого потенциала разложения, идет выделение водорода из воды по реакции:

На аноде (+):

Так как кислородсодержащие анионы на аноде не разряжаются, потенциал окисления материала анода по абсолютному значению меньше потенциала выделения кислорода из воды, то происходит растворение материала анода по реакции:

Суммарная реакция на электродах при электролизе водного раствора сульфата натрия на Cd-электродах:

**Пример 5.**

Запишите уравнения электрохимических реакций при электролизе водного раствора хлорида меди CuCl2 и суммарную электродную реакцию на: а) Pt-электродах; б) Cu-электродах.

Решение:

а) Pt-электроды.

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

На катоде(–):

Так как потенциал выделения меди меньше потенциала выделения водорода из воды, то на катоде будет выделяться медь по реакции:

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 хлорида меди на Pt-электродах:

б) Cu-электроды.

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

На катоде(–):

Так как потенциал выделения меди меньше потенциала выделения водорода из воды, то на медном катоде будет выделяться медь по реакции:

На аноде (+):

Так как потенциал растворения медного анода меньше потенциала выделения хлора и кислорода, то медный анод будет растворяться по реакции:

Суммарная реакция на электродах при электролизе хлорида меди на Cu-электродах – медь с анода переходит в раствор и выделяется на катоде:

**Пример 6.**

Запишите уравнения электрохимических реакций при электролизе водного раствора гидроксида калия KOH и суммарную электродную реакцию на: а) Pt-электродах; б) Pb-электродах.

Решение: а) Pt-электроды.

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

На катоде(–):

Так как щелочные металлы на катоде не выделяются из-за высокого потенциала разложения, идет выделение водорода из воды по реакции:

На аноде (+):

Так как потенциал выделения кислорода из гидроксид-ионов меньше потенциала выделения кислорода из воды, то на Pt-аноде будет протекать реакция:

Суммарная реакция на электродах при электролизе водного раствора гидроксида калия – электролиз воды:

б) Pb-электроды.

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

На катоде(–):

Так как щелочные металлы на катоде не выделяются из-за высокого потенциала разложения, идет выделение водорода из воды по реакции:

На аноде (+):

Так как потенциал выделения кислорода из гидроксид-ионов по абсолютному значению больше потенциала растворения материала анода, то происходит растворение материала анода по реакции:

Суммарная реакция на электродах при электролизе водного раствора гидроксида калия:

.

**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**

Условным электродным потенциалом (и ) или просто электродным потенциалом называют ЭДС гальванического элемента, составленного из данного электрода и второго электрода, электродный потенциал которого условно принят за нуль.

В настоящее время для вычисления условных электродных потенциалов пользуются водородной шкалой, в которой при всех температурах за нуль выбран потенциал стандартного водородного электрода с активностью водородных ионов в растворе равной единице и давлением водорода, равным 1,013∙105 Па.

При работе электрохимического элемента на каждом из электродов протекает электрохимическая реакция, и устанавливается равновесие между окисленной (Ox) и восстановленной (Red) формами вещества.

Ox + z= Red.

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.

Комбинация констант часто встречается в электрохимических уравнениях; она имеет размерность напряжения. При использовании натуральных логарифмов она обозначается через *b0*; с учетом модуля перехода к десятичным логарифмам – через *b*.

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

При других температурах значения постоянных *b0* и *b* должны быть рассчитаны.

Значение стандартного равновесного электродного потенциала (*Е0*) является константой, свойственной каждому электроду, и приведено в справочных таблицах физико-химических величин.

*Типы электродов.* Электрод в электрохимическом элементе представляет собой двух- или трехфазную систему, состоящую из окисленной или восстановленной форм одного и того же вещества, находящихся в равновесии.

Различают несколько типов электродов: электроды первого рода, электроды второго рода, газовые электроды, окислительно-восстановительные и др. (таблица 5.1).

Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента определяется как разность двух условных электродных потенциалов, каждый из которых вычисляется по уравнению Нернста *E* = *E*(+) – *E*(–).

Основу работы всякого электрохимического элемента составляют окислительно-восстановительные реакции, проходящие параллельно: на отрицательном электроде – окисление, на положительном – восстановление. Соединение электродов внешним проводником приводит к появлению в цепи электрического тока.

**Таблица 5.1**

**Электродные реакции уравнения Нернста**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Тип электрода | Пояснение, условное обозначение | Электродные реакции  уравнение Нернста |
| Первого рода | Металлические электроды – электроды, состоящие из металла, погруженного в раствор, содержащий катионы этого металла. Схематическая запись: Zn2+/Zn0 | Электродная реакция:  Уравнение Нернста:  = |
| Неметаллические электроды – электроды, состоящие из неметалла, погруженного в раствор, содержащий анионы этого неметалла.  Схематическая запись: Se2–/Se0 | Электродная реакция:  Уравнение Нернста:  = |
| Газовые электроды – электроды, состоящие из инертного металла (обычно Pt), находящегося в одновременном контакте с газом и с раствором, содержащим растворы этого газа.  Схематическая запись: H+/H2(Pt) | Электродная реакция:  Уравнение Нернста: |
| Второго рода | Электрод, состоящий из металла, покрытый малорастворимым соединением этого металла и погруженный в раствор соли, содержащей анионы малорастворимого соединения.  Схематическая запись: Cl–/AgCl, Ag | Электродная реакция:  Уравнение Нернста: |
| Окислительно-восстановительные | Электроды, состоящие из инертного металла, погруженного в раствор, содержащий ионы вещества в окисленной и восстановленной формах.  Схематическая запись: Fe3+, Fe2+/Pt | Электродная реакция:  Уравнение Нернста: |

*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**

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 1**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 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 электроде – восстановление (+)

4. Запишем уравнение Нернста для каждого электрода.

, т.к. ;

, т.к. .

5. Запишем выражение для ЭДС электрохимического элемента.

.

1. Рассчитаем ЭДС элемента.

**Вариант 2**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Электрод | *а*, моль/л | Е0, В |
| H+ / H2(Pt) | 0,1 | 0 |
| Cl- / Hg2,Cl2,Hg | 1,0 | +0,268 |

Решение:

1. Определим тип электродов

Первый электрод представляет собой инертный металл (Pt), находящийся в контакте одновременно с газообразным водородом и ионами водорода – газовый (водородный) электрод; второй электрод представляет собой металл (ртуть), покрытый малорастворимым соединением (каломелью), погруженный в раствор, содержащий хлорид-ионы, следовательно, это электрод второго рода (каломельный).

2. Составим гальванический элемент.

Так как , то водородный электрод запишем слева, а каломельный электрод – справа:

(–) H2 / H+ || Cl– / Hg2, Cl2, Hg (+)

3. Запишем уравнения электрохимических реакций.

На отрицательном электроде – окисление (–)

на положительном электроде – восстановление (+)

4. Запишем уравнение Нернста для каждого электрода.

, т.к.

5. Запишем выражение для ЭДС электрохимического элемента.

1. Рассчитаем ЭДС элемента.

**Вариант 3**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Электрод | *а*, моль/л | Е0, В |
| S2- / PbS, Pt | 0,2 | –0,93 |
| Sn4+, Sn2+/Pt |  | +0,15 |

Решение:

1. Определим тип электродов

Первый электрод представляет собой металл (свинец), покрытый малорастворимым соединением (сульфидом свинца), погруженный в раствор, содержащий сульфид-ионы, следовательно, это электрод второго рода – свинец-сульфидный; второй электрод представляет собой инертный металл (Pt), погруженный в раствор, содержащий окисленную и восстановленную формы ионов олова, следовательно, этот электрод – окислительно-восстановительный (оловянный).

2. Составим гальванический элемент.

Так как , то свинец-сульфидный электрод запишем слева, а оловянный электрод – справа:

(–) Pb,PbS / S2- || Sn2+, Sn4+ / Pt (+)

3. Запишем уравнения электрохимических реакций.

На отрицательном электроде – окисление

(–) ,

на положительном электроде – восстановление

(+) .

4. Запишем уравнение Нернста для каждого электрода.

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**

Из теории электролитической диссоциации следует, что *кислота* – это химическое соединение, которое в водном растворе диссоциирует с образованием ионов гидроксония (*H3O+* – гидратированных ионов водорода, которые в дальнейшем будут обозначаться просто *H+*). *Основание* – это соединение, диссоциирующее в водном растворе с образованием гидроксил-ионов.

(6.1)

(6.2)

Отсюда следует, что в зависимости от того, что преобладает в растворе, ионы гидроксония или ионы гидроксила, раствор будет кислотой или щелочью соответственно.

По определению Бренстеда кислота – это донор протонов, а основание – акцептор. Например, в реакции (6.1) HClO3 – кислота, а H2O – основание.

Из реакции (6.3) очевидна относительность понятия кислоты и основания. В реакции (6.3) CH3COOH является основанием, а при взаимодействии с водой будет кислотой.

CH3COOH + H2OH3O+ +CH3COOH- (6.4)

Из вышеизложенного видно, что необходимо количественная характеристика силы кислоты и основания. Для получения этих характеристик рассмотрим для примера только водные растворы.

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)

Если константа ионизации кислоты стремится к бесконечности, то есть кислота полностью диссоциирует, то pK - . Для сильных кислот pKa отрицательно и чем больше его отрицательное значение, тем выше сила кислоты.

**Таблица 6.1**

**Значения pKa некоторых кислот**

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

Значения Ka и Kb приводятся в справочниках. По уравнениям (6.16) и (6.17) можно рассчитывать pH слабых кислот и оснований. Для сильных кислот и оснований необходимо использовать уравнения (6.8) – (6.10).

**Гидролиз солей**

Гидролиз солей – это взаимодействие солей с водой. В зависимости от природы соли, т.е. какой кислотой и основанием (по силе) она образована, при растворении соль будет давать разную pH среды (кислотную, щелочную или нейтральную).

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 всегда 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 всегда 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)

Рассмотрим свойства уравнений (6.24) и (6.25)

1. рН раствора не зависит от разбавления (уменьшения концентрации). При разбавлении в одинаковой степени будет меняться концентрация соли и кислоты, а, следовательно, рН раствора остается постоянным;

2. если взять высокую концентрацию соли и кислоты, то небольшое изменение кислотности не будет сказываться на величине рН. Аналогично для уравнения (6.25) при высокой концентрации основания и его соли, изменение основности раствора не будет сказываться на значении рН.

Растворы, рН которых мало зависят от вносимых изменений концентраций ионов водорода (гидроксила), называются буферными растворами. Они представляют собой смеси слабой кислоты и ее соли, образованной сильным основанием или смесь слабого основания и его соли, образованной сильной кислотой.

Существуют буферные растворы, позволяющие поддерживать постоянство практически любых значений рН (как кислых, так и щелочных).

**Ионные равновесия при растворении. Произведение растворимости**

Ниже на основе теории электролитической диссоциации будет осуществлена количественная трактовка процессов растворения различных соединений. 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 (достигнуто произведение растворимости). Чем ниже произведение растворимости, тем труднее растворимо вещество.

Значения произведения растворимости находятся в справочных таблицах.

**Таблица 6.2**

**Значения произведения растворимости для некоторых труднорастворимых соединений**

|  |  |
| --- | --- |
| Уравнение диссоциации | ПР |
|  | 1∙10-10 |
|  | 2∙10-12 |
|  | 8∙10-12 |
|  | 1∙10-34 |
|  | 3∙10-14 |

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)

Таким образом, можно из значения произведения растворимости рассчитать растворимость любого соединения.

**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**

Если в растворе электролита наблюдаются ионные равновесия, то они тоже носят динамический характер.

Рассмотрим реакцию:

ABA-+B+ (7.1)

Это вовсе не означает, что в состоянии равновесия реакция не идёт. Просто скорость этой реакции в прямом направлении (диссоциация) равна скорости реакции в обратном направлении (рекомбинация) так, что средняя концентрация ионов и недиссоциированных молекул не изменяется во времени. Это основное условие равновесия. Вывести систему из состояния равновесия можно тремя путями:

1. изменением концентрации (точнее активности) растворенного вещества в одной части раствора по отношению к другой без изменения состава раствора;
2. приложением электрического поля, которое вызывает направленное перемещение частиц;
3. изменением состава раствора по отношению к равновесной концентрации для данной системы веществ.

Как и для обычных металлических проводников, сопротивление 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, определив значение Rx 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).

Удельная электропроводность – это электропроводимость раствора, заключённого между двумя параллельными электродами, имеющими площадь 1м2 и расположенными на расстоянии 1 м друг от друга.

При максимальном разбавлении раствора величина его удельной электропроводности чистой воды (~ 10-5 См/м).

Зависимость электропроводности от концентрации, как правило, имеет максимум. Вследствие ион – ионного взаимодействия ее величина снижается при высоких концентрациях. Наличие такой аномальной зависимости делает неудобным использование величин удельной электропроводности, поэтому 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. Она представляет собой электропроводность объема электролита, содержащего 1г – эквивалент растворенного вещества, находящегося между двумя параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1м друг от друга (размерность м2/Ом∙г-экв.).

Если бы потоки миграции не зависели от ион-ионного взаимодействия, то λ сохраняло бы постоянство при всех концентрациях. Однако при высоких концентрациях эквивалентная электропроводность не постоянна. При бесконечном разбавлении раствора, она стремится к своему постоянному значению.

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.

Из приведенных в таблице 7.1 значений подвижностей ионов следует, что наблюдается:

1. увеличение подвижности ионов с увеличением температуры (в отличие от металлов);
2. увеличение подвижности ионов с ростом кристаллографических радиусов ионов, однако, разветвленное строение иона приводит к ее снижению.

**Таблица 7.1**

**Предельные подвижности ионов воде при различных температурах**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Ион | λ0i10-4 (См∙м2/г-экв.) | | | | |
| 0°C | 18°C | 25°C | 45°C | 100°C |
| Li+  Na+  K+  [(СН3)4N]+  [(С2Н5)4N]+ | 19,4  26,5  40,7  24,4  16,4 | 32,8  42,8  63,9  40-  28,2 | 38,7  50,1  73,5  44,9  32,7 | 58  73,7  103,5  -  - | 115  145  195  -  - |
| F¯  Cl¯  Br¯  I¯  CH3COO- | -  41  42,6  41,4  20,1 | 47,3  66  68  66,5  35 | 65,4  76,4  78  76,8  40,9 | -  108,9  110,7  108,6  - | -  212  -  -  - |

Противоречие между увеличением подвижности иона и величиной его кристаллографического радиуса чисто кажущееся. Если рассматривать поведение гидратированного иона по аналогии с шаром в жидкости, то согласно закону Стокса скорость его движения обратно пропорциональна радиусу:

(7.9)

где P – давление; η – динамическая вязкость и r – радиус шара.

Кроме того, чем меньше радиус иона, тем большее поле он создает, а, следовательно, больше гидратирован. Таким образом, совместное влияние уравнения (7.9) и гидратации иона имеет в качестве своего следствия наличие максимальной электропроводности у ионов большего кристаллографического радиуса. Для многих растворов характерно эмпирическое правило Вальдена – Писаржевского:

(7.10)

**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**

*Термодинамика* – это наука, которая изучает взаимные переходы различных форм энергии: механической, тепловой, электрической и т.д. Раздел термодинамики, изучающий переходы энергии при химических процессах, носит название *химической термодинамики*.

Одним из основных законов, на которых базируется термодинамика, является закон сохранения энергии, который можно записать в виде:

δQ=dU+pdυ+δAпол  (8.1.)

Такая запись означает, что малое количество теплоты δQ, подведенное к какой-либо системе, расходуется на увеличение ее внутренней энергии на величину dU, совершение системой работы расширения pdυ (где p – внешнее давление, dυ – изменение объема системы) и совершение системой полезной работы δAпол, т.е. химической, электрической и т.д.

В выражении (8.1) dU и dυ являются полными дифференциалами. Это значит, что если в системе протекает процесс, в результате которого она переходит из одного состояния в другое, то изменения внутренней энергии и объема системы не зависят от способа (пути) перехода, а определяются только ее начальным и конечным состояниями. Величины же δQ и δAпол, т.е. теплота, поглощенная системой, и произведенная системой полезная работа, зависят от пути перехода системы из начального состояния в конечное.

Помимо внутренней энергии в термодинамике применяются другие функции, изменение которых определяется только начальным и конечным состояниями системы: *энтропия S* и *энтальпия*, равная *H=U+ pυ*. Приращение энтропии dS= δQ/T, где T – температура. С использованием энтропии закон сохранения энергии можно представить в следующем виде:

TdS=dU+ pdυ+ δAпол (8.2)

**Обратимые и необратимые процессы**

*Обратимым термодинамическим процессом* называют процесс, допускающий возможность возвращения системы в первоначальное состояние без того, чтобы в окружающей среде остались какие-либо изменения. В противном случае процесс является *необратимым*.

Обратимые термодинамические процессы являются равновесными, т.е. система в таких процессах проходит целый ряд равновесных состояний. При этом полезная работа, выполняемая системой, максимальна, так как какие-либо потери, например, тепловые, отсутствуют.

Ниже будут рассмотрены только обратимые процессы. Поскольку равновесные процессы являются бесконечно медленными, реальные процессы могут только в той или иной мере приближаться к ним.

**Понятие о термодинамических потенциалах**

При определенных ограничениях, наложенных на систему, полезная работа, совершаемая системой, будет максимальна, не будет зависеть от пути перехода и будет определяться только начальным и конечным состояниями системы. Рассмотрим некоторые случаи. Перепишем уравнение (8.2) в виде:

δAпол= TdS-(dU+ pd) (8.3)

Пусть при протекании процесса, например химической реакции, давление и температура поддерживаются постоянными, т.е. p*=const, T=const*. Тогда, внеся в уравнение (8.3) постоянные под знак дифференциала, получим:

δAпол= d[TS-(U+ pυ)]= -d(U+ pυ- TS) (8.4)

Мы видим, что при постоянных p и T малое изменение полезной работы определяется дифференциалом функции в скобках. Эта функция обозначается буквой G и называется *изобарно-изотермическим потенциалом* (сокращенно *изобарным потенциалом*), или *энергией Гиббса:*

G=U+pυ-TS (8.5)

Или учитывая, что U+pυ=H, можно записать:

G=H-TS (8.6)

При этом из уравнения (8.4) следует:

δAпол p,T = -dG и Aпол p,T=G1-G2

Если постоянными являются T и υ, то, учитывая, что при υ=const dυ=0, вместо уравнения (8.3) получим:

δAпол T, υ = -d(U-TS) (8.7)

Функция, стоящая в скобках, обозначается буквой F:

F=U-TS (8.8)

и называется *изохорно-изотермическим потенциалом* (сокращенно *изохорным потенциалом*), или *энергией Гельмгольца*. Тогда из уравнения (8.7) следует:

δAпол T, υ = -dF и Aпол T, υ =F1-F2

При постоянных S и υ бесконечно малое изменение максимальной полезной работы процесса будет равно дифференциалу внутренней энергии:

δAпол S, υ = -dU и Aпол S, υ =U1-U2

Внутренняя энергия системы называется также *изохорно-изоэнтропийным потенциалом*.

При постоянных S и p

δAпол S, p = -d(U+pυ) = -dH и Aпол S, p =H1-H2

Энтальпия H=U+ pυ называется также *изобарно-изоэнтропийным потенциалом*.

Функция состояния системы, изменение которых при определенных условиях определяет совершаемую системой максимальную полезную работу, называются *термодинамическими потенциалами*.

**Уравнения Гиббса-Гельмгольца**

Связь между изобарно-изотермическим и изохорно-изотермическим потенциалами и их температурным коэффициентом дается уравнениями Гиббса-Гельмгольца:

ΔG=ΔH+T( ΔG/ T)P  (8.9)

ΔF=ΔU+T( ΔF/ T)υ (8.10)

где ΔG, ΔF, ΔH, ΔU – конечные приращения соответствующих функций состояния.

**Химический потенциал**

Максимальная полезная работа химической реакции в изобарно-изотермических или изохорно-изотермических процессах может быть выражена через величину химического потенциала μi, характеризующего запас энергии отдельных составляющих (компонентов) системы (раствора):

dGp,T=∑ μidNi (8.11)

или

dFT,υ=∑ μidNi (8.12)

где dNi – изменение в процессе реакции числа молей i - го компонента.

Химический потенциал в идеальных системах (идеальных растворах или идеальных газах) зависит от концентрации:

μi=μi0+RT lnci (8.13)

где ci – концентрация компонента; μi0 – химический потенциал при ci=1, называемый *стандартным химическим потенциалом* и являющийся функцией температуры (при постоянном давлении).

Использование понятия химического потенциала особенно удобно при рассмотрении состояния равновесия. При равновесии для всех частей системы, например жидкой и газообразной, должно выполняться равенство химических потенциалов одного и того же компонента, присутствующего в разных фазах:

μiж=μiг (8.14)

**Связь активности и коэффициента активности с химическим потенциалом**

Количество растворенного вещества в растворах характеризуется его концентрацией, которая может быть использована для описания свойств достаточно разбавленных растворов, так как предполагается, что эти растворы обладают свойствами идеальных газов. Так, работа разбавления таких растворов может быть записана в виде:

Aразб=RT ln (c/c0) (8.15)

где c и c0  - концентрации раствора до и после разбавления.

Химический потенциал какого-либо компонента сильно разбавленного раствора может быть записан в виде уравнения (8.13). Однако, как уже говорилось, более или менее концентрированные растворы из-за взаимодействия их компонентов между собой ее могут рассматриваться как идеальные, и использование простых термодинамических закономерностей, полученных для идеальных растворов, в случае реальных растворов возможно только при замене концентраций на экспериментально получаемые *активности*.

Так, для работы разбавления реального раствора мы будем иметь:

Aразб=RT ln (a/a0) (8.16)

где a и a0 – активности раствора до и после разбавления.

При использовании активности выражение для химического потенциала будет иметь вид:

μi=μi0+RT lnai; μi=μi0+RT lnciγi (8.17)

где γi – коэффициент активности i-го компонента.

**Связь термодинамических функций и ЭДС**

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

Из справочника «Краткий справочник физико-химических величин» выпишем значения температурного коэффициента электродвижущей силы.

**Таблица 8.1**

**Температурные коэффициенты электродвижущей силы**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Гальванический элемент | t0, C | E, В | (dE/dT)∙104, В/К |
| Zn‌‌‌‌|ZnCL2(0,555m)|AgCL| Ag | 0 | 1,015 | -4,02 |
| Pb‌‌‌‌|PbI2|KI(a=1,0)|AgI| Ag | 25 | 0,21069 | -1,38 |
| Cd‌‌‌‌|CdCL2∙2,5H2O|CdCL2| PbCL2|Pb насыщ. | 25 | 0,18801 | -4,8 |
| Pb‌‌‌‌|Pb(C2H3O2)2(0,555m)|Cu(C2H3O2)2| Cu насыщ. | 25 | 0,4764 | +3,85 |
| Ag‌‌‌‌|AgCL|KCL (a=1,0)| Hg2CL2 | 5-38  38-70 | 0,2680-0,2647  0,2647-0,2477 | -2,39  -2,37 |

**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.

Переход электронов от восстановителя к окислителю можно осуществить как при сливании вместе растворов KMnO4, K2SO3 в щелочной среде (растворе KOH), так и через внешнюю цепь. 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. Ее отличие от процесса в растворе: переход электронов от восстановителя к окислителю осуществляется через внешнюю цепь, а не непосредственно; окисление и восстановление протекают в разных сосудах, разделенных друг от друга диафрагмой.

**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.

**Пример 3.**

Составьте схему работы гальванического элемента, образованного двумя данными металлами, погруженными в растворы солей с известными активностями ионов, рассчитайте ЭДС этого элемента и изменение энергии Гиббса.

Дано: Zn, Pb, растворы ZnSO4, Pb(NO3)2, a(Zn2+)=0,01 M, a(Pb2+)=0,001 M.

Решение:

Равновесие для первого электрода Zn | ZnSO4 (0,01 М). Токообразующая реакция Zn0=Zn2+ + 2е.

φZn2+/Zn0= φ0 Zn2+/Zn0 +0,059/2∙lg aZn2+= -0,763+0,059/2∙lg0,01

Аналогично, для второго электрода Pb | Pb(NO3)2 (0,001М). Токообразующая реакция Pb0=Pb2+ + 2е.

φPb2+/Pb0= φ0 Pb2+/Pb0 +0,059/2∙lg aPb2+= -0,126+0,059/2∙lg0,001= -0,2145 В

При составлении гальванического элемента более отрицательным электродом будет система Zn | Zn2+, более положительным – Pb | Pb2+. Схема гальванического элемента примет следующий вид:

(-) Zn | ZnSO4 (0,01 М) || Pb(NO3)2 (0,001М) | Pb (+).

При наличии внешней цепи на электродах протекают следующие реакции:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | Zn0=Zn2++ 2е | Окисление | Восстановитель | Анод |
| 2 | Pb2++2е=Pb0 | Восстановление | Окислитель | Катод |

Реакция в элементе в целом Zn0+ Pb2+= Zn2++ Pb0

2е

Электродвижущая сила этого элемента может быть рассчитана как по ранее определенным потенциалам, так и непосредственно.

1 вариант

E298=φкат – φан= φ Pb2+/Pb0 - φ Zn2+/Zn0= -0,2145-(-0,822)=0,6075 В.

2 вариант

E298= φ Pb2+/Pb0 - φ Zn2+/Zn0= φ0 Pb2+/Pb0 + 0,059/2∙lg a Pb2+ - φ0 Zn2+/Zn0 -0,059/2∙lg a Zn2+= (φ Pb2+/Pb0 - φ Zn2+/Zn0)+0,059/2∙lg a Pb2+/a Zn2+ = (-0,126-(-0,763))+0,059/2∙lg0,001/0,01=0,6075 В.

Если бы в условии были заданы металлы в разных степенях окисления, то следовало бы использовать величины количеств электронов z1, z2.

**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**

|  |  |
| --- | --- |
| Вариант | 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 |  | 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. Наибольшее распространение нашла так называемая катодная защита металлов, которая может осуществляться присоединением защищаемой металлической конструкции или к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока (т. е. в качестве катода), или к металлу, имеющему более отрицательный потенциал. Первый способ защиты металлов, осуществляемый подачей постоянного тока от внешнего источника, получил название катодной защиты, а второй, осуществляемый путем присоединения защищаемой конструкции к электроду, обладающему потенциалом, более отрицательным, чем защищаемая поверхность,— протекторной защиты.

Электрохимическая защита путем анодной поляризации состоит в том, что защищаемый металл присоединяют к положительному полюсу внешнего источника постоянного тока или контактируют с металлом, имеющим более положительный потенциал. Защищаемая металлическая конструкция при анодной защите и в первом и во втором случае становится анодом, но уменьшение скорости ее коррозии имеет место только при условии перевода конструкции в пассивное состояние. По этой причине анодная защита применима только для защиты тех конструкций, которые изготовлены из легкопассивирующихся металлов или сплавов и подвергающихся воздействию, главным образом, окислительных сред при отсутствии депассиваторов. Электрохимическая защита, независимо от способа ее осуществления, применима только для защиты металлов от действия коррозионных сред, обладающих хорошей электропроводностью. Электрохимическая катодная защита наиболее широко применя­ется при борьбе с морской, а также с грунтовой коррозией метал­лов. В последние годы катодная защита находит широкое при­менение и для предохранения от коррозии теплосилового обору­дования и заводской аппаратуры на предприятиях химической промышленности.

Материалом протекторов обычно являются цинк, магний, магниевые сплавы МЛ-4 и МЛ-5, алюминиевоцинковые сплавы.

Металл протектора выбирают с учетом технико-экономических показателей. Так, расход металла протектора на 1 a в год составляет 5,9 кг для алюминия, 6,7 кг для магния и 11,9 кг для цинка.

Соответственно число рабочих ампер-часов составляет для алюминиевых электродов 1400—1500, для магниевых 1200— 1300 и для цинковых 700—800 на 1 кг.

К числу недостатков цинкового протектора относится возрастание при некоторых условиях переходного сопротивления между протектором и окружающей его средой, вследствие чего действие протектора ослабевает. Объясняется это тем, что поверхность цинка в процессе работы покрывается слоем нерастворимых в воде продуктов коррозии, которые изолируют протектор от окружающего электролита. Чтобы снизить переходное сопротивление между протектором и грунтом создают вокруг протектора определенную искусственную среду, которая повышает эффективность его работы. Это достигается погружением протектора в специальную смесь солей, называемую наполнителем. Непосредственное погружение протектора в грунт менее эффективно, чем в наполнитель.

Основными компонентами наполнителей применительно к магниевым сплавам являются гипс, глина и др. Для алюминиевых протекторов наполнителем служит Са(ОН)2, для цинковых — глина с гипсовым порошком и др.

Для осуществления протекторной защиты к конструкции присоединяют протектор, обычно в виде пластины или цилиндра, который в данной среде обладает более электроотрицательным потенциалом, чем любой участок защищаемой конструкции.

Катодная защита внешним током, осуществляемая с помощью подачи постоянного тока от внешнего источника, к отрицательному полюсу которого (т. е. в качестве катода) присоединяется защищаемая конструкция, а к положительному полюсу (т. е. в качестве анода) присоединяется дополнительный электрод.

От отрицательного полюса источника тока I через провод отрицательные заряды поступают в пункте дренажа на защищаемую трубу и текут по ней, попадая через дефектные места изолирующего покрытия в грунт. Из грунта ток переходит на анодное заземление, откуда по проводу возвращается к положительному полюсу своего источника. Поверхность металлической трубы при этом поляризуется катодно и защищается от коррозионного разрушения, а анодное заземление, для которого обычно применяются ненужные стальные балки, рельсы или другой металлический лом, активно разрушается.

Катодная защита применяется главным образом для предохранения металлических конструкций от коррозии в условиях не очень агрессивных сред. Обязательным является наличие вокруг защищаемого металлического сооружения электролита. Электролит должен окружать конструкцию толстым слоем, чтобы ток мог равномерно распределяться по всей металлической поверхности. Поэтому электрохимическая защита неэффективна в условиях периодического заполнения и опоражнивания аппарата и атмосферной коррозии.

В последнее время в ряде работ показана возможность применения анодной защиты металлов и сплавов, если только они склонны к пассивации.

С помощью анодной поляризации можно запассивировать, в частности, легированные стали и поддерживать их пассивное состояние малыми токами в условиях действия серной кислоты. В области потенциалов от -0,1 до +1,2в в растворах серной кислоты сталь марки Х18Н9Т будет находиться в пассивном состоянии. При более высоких потенциалах может иметь место перепассивация стали и скорость коррозии может увеличиться. Известно, что упомянутая сталь в 30—60%-ной  совершенно не обладает коррозионной стойкостью, а при анодной поляризации наблюдается снижение скорости коррозии стали в сотни и даже тысячи раз.

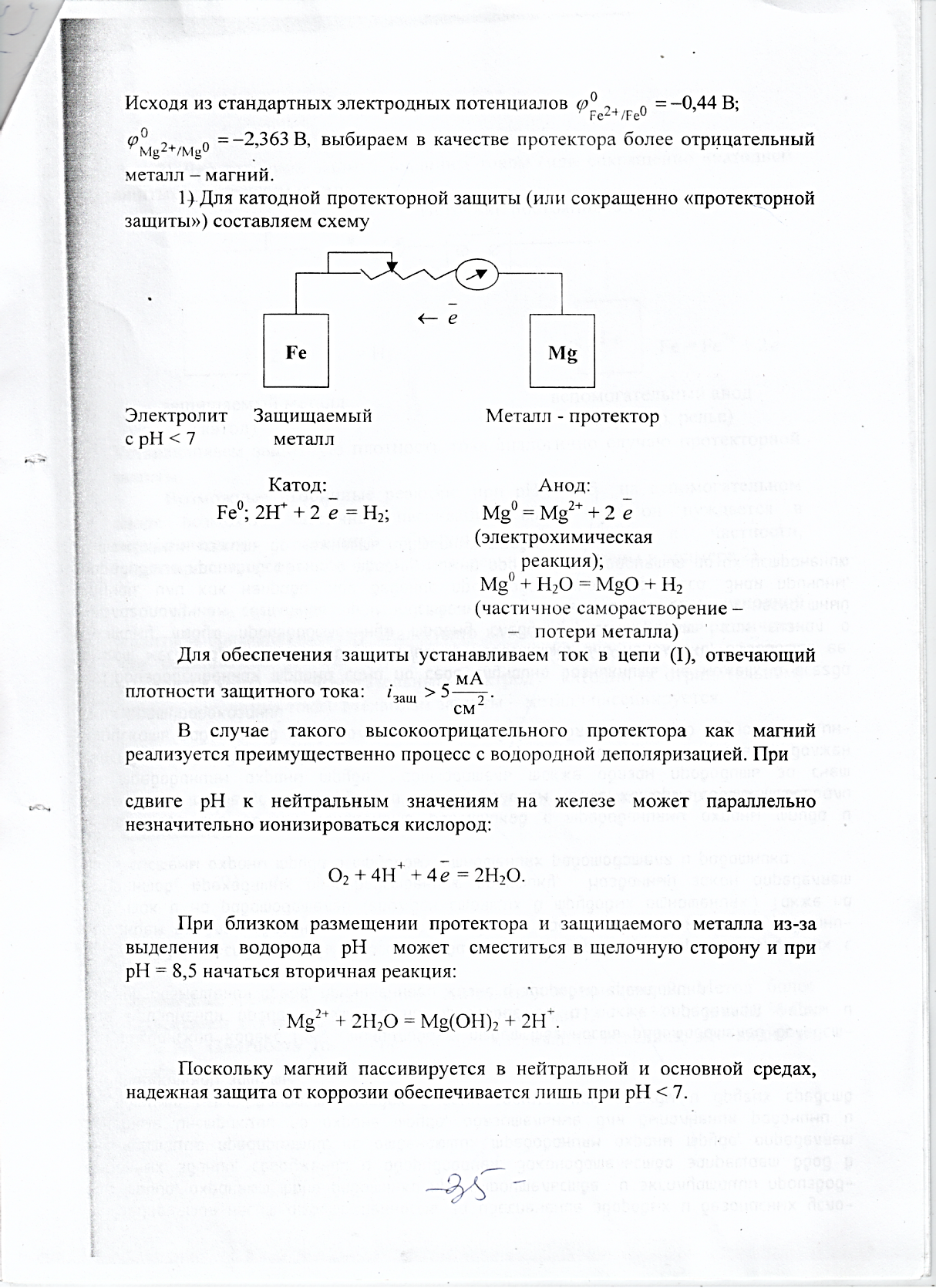
**Пример 1.**

Выберите условия для защиты железа 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.

Решение: Исходя из стандартных электродных потенциалов

φ°Fe²+/Fe° = -0,44 B; φ°Mg²+/Mg° = -2,363 B, выбираем в качестве протектора более отрицательный металл - магний.

1. Для катодной протекторной защиты (или сокращенно «протекторной защиты») составляем схему:

Для обеспечения защиты устанавливаем ток в цепи (I),отвечающий плотности защитного тока: iзащ> 5 .

В случае такого высокоотрицательного протектора как магний реализуется преимущественно процесс с водородной деполяризацией. При сдвиге рН к нейтральным значениям на железе может параллельно незначительно ионизироваться кислород:

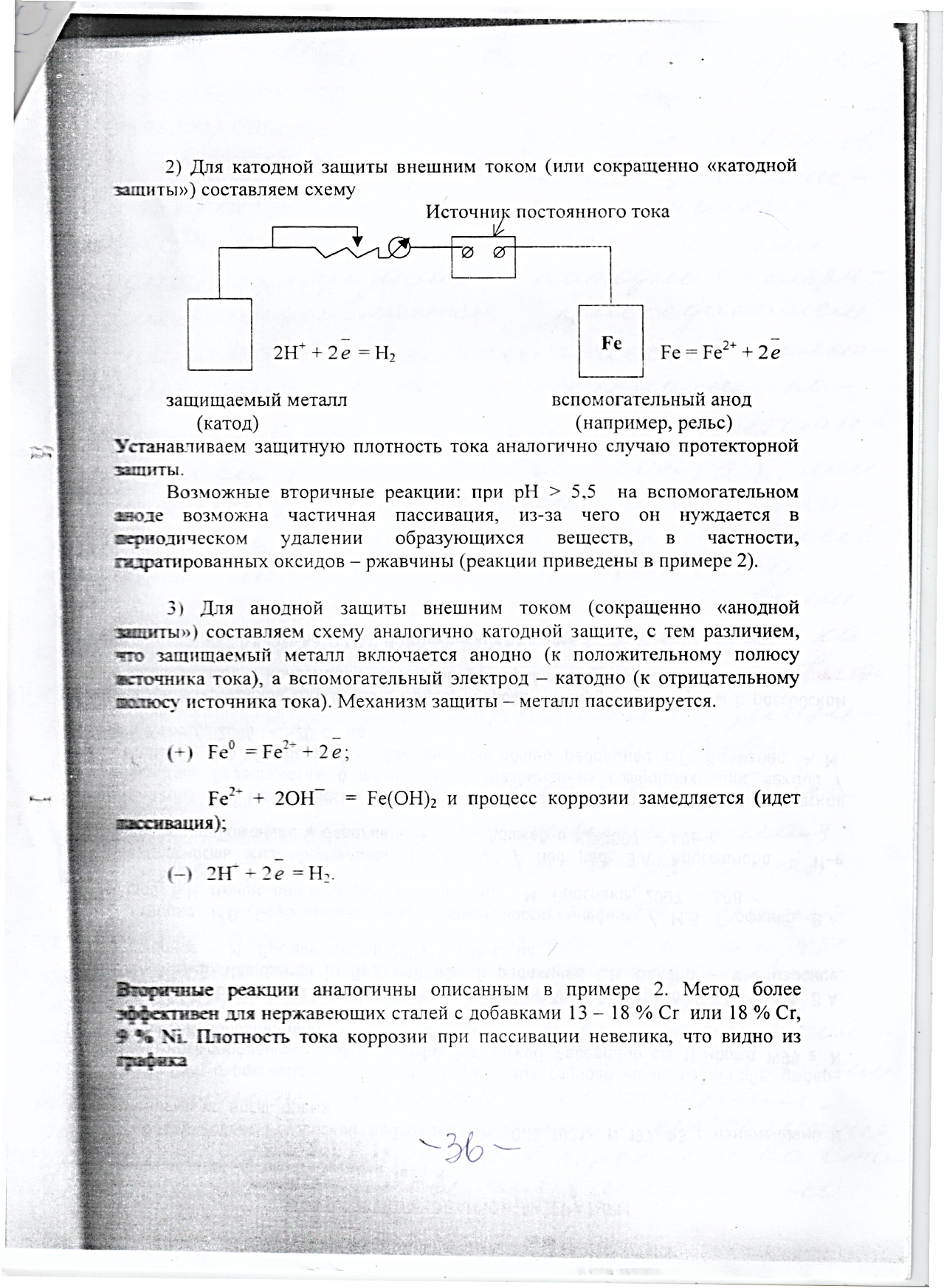
O₂ + 4Н+ + 4ē = 2Н₂O.

При близком размещении протектора и защищаемого металла из-за выделения водорода рН может сместиться в щелочную сторону и при рН= 8,5 начаться вторичная реакция:

Мg2+ + 2Н₂O = Mg(ОН)₂ + 2Н+.

Поскольку магний пассивируется в нейтральной и основной средах, надежная защита от коррозии обеспечивается лишь при рН < 7.

2) Для катодной защиты внешним током (или сокращенно «катодной защиты») составляем схему



Устанавливаем защитную плотность тока аналогично случаю протекторной зашиты.

Возможные вторичные реакции: при рН > 5,5 на вспомогательном аноде возможна частичная пассивация, из-за чего он нуждается в периодическом удалении образующихся веществ, в частности, гидратированных оксидов - ржавчины (реакции приведены в примере 2).

3) Для анодной защиты внешним током (сокращенно «анодной защиты») составляем схему аналогично катодной защите, с тем различием, что защищаемый металл включается анодно (к положительному полюсу источника тока), а вспомогательный электрод - катодно (к отрицательному полюсу источника тока). Механизм защиты - металл пассивируется.

(+) Fe° = Fe2+ + 2ē;

Fe2+ + 2OH¯= Fe(ОН)₂ и процесс коррозии замедляется (идет пассивация);

(-) 2H+ + 2ē = H₂;

Вторичные реакции аналогичны описанным в примере 2. Метод более эффективен для нержавеющих статей с добавками 13 - 18 % Cr, или 9% Ni. Плотность тока коррозии при пассивации невелика.

**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**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

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. 4,25. Тираж 100 экз.

Заказ №14.

НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ»,

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