**Типовой расчет по разделам курса «Химия»**

**«Электрохимические процессы. Гальванический элемент.**

**Электролиз. Коррозия»**

**6 вариант.**

**ЗАДАНИЕ №1. Дан гальванический элемент (ГЭ) … (1.1)**

1. Объясните, какой из двух электродов в ГЭ будет катодом, а какой анодом?
2. Напишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции.
3. Рассчитайте максимальную электрическую работу и ЭДС ГЭ.
4. Как изменится ЭДС ГЭ, если активность потенциалопределяющих ионов катода уменьшить в 100 раз.
5. Покажите графически как меняется значение электродных потенциалов катода и анода при работе ГЭ. Объясните, почему напряжение ГЭ не равно ЭДС?
6. Предложите условия, которые позволили бы увеличить напряжение ГЭ.

Исходные данные: Fe/Cu.

Решение.

1. Для определения анода и катода выпишем значения стандартных электродных потенциалов металлов:

φ0Fe2+/Fe = -0,447 В; φ0Сu2+/Cu = + 0,342 В;

φ0Fe2+/Fe < φ0Сu2+/Cu.

Так как железо обладает наиболее электроотрицательным потенциалом, оно проявляет восстановительные свойства и будет выступать в данном ГЭ анодом; медь проявляет окислительные свойства и будет выступать катодом.

1. На аноде протекают реакции окисления, на катоде – восстановления. Электродные процессы:

А (-): Fe0 – 2e = Fe2+, окисление;

К (+): Cu2+ + 2e = Cu0, восстановление.

ТОР: Fe0 + Cu2+ = Fe2+ + Cu0.

1. Максимальная электрическая работа элемента может быть рассчитана по изменению стандартной энергии Гиббса химической реакции для стандартных условий. Стандартные условия: Т = 298 К, количества веществ 1 моль.

Аmax = - ∆Gхр;

Величину ∆Gхр рассчитаем по следствию из закона Гесса, значения стандартной энергии Гиббса образования ионов и веществ возьмем из справочной литературы:

∆rG0298 (Fe) = ∆rG0298 (Cu) = 0,

∆rG0298 (Fe2+ (aq)) = -78,9 кДж/моль; ∆rG0298 (Cu2+) = 65,5 кДж/моль.

∆Gхр = (∆rG0298 (Fe2+) + ∆rG0298 (Cu)) – (∆rG0298 (Fe) + ∆rG0298(Cu2+) = (0+ (-78,9)) – (65,5 + 0) = -144,4 кДж/моль.

Аmax = 144,4 кДж.

Рассчитаем ЭДС как разность потенциалов:

ЭДС = ∆φ = φкат – φан;

ЭДС = 0,342 – (-0,447) = 0,789 В.

ЭДС можно рассчитать, исходя из значения энергии Гиббса:

ЭДС = -$\frac{∆Gхр}{nF}$;

ЭДС = -$\frac{-144400}{2\*96485}$ = 0,75 В.

1. Рассчитаем потенциалы электродов в зависимости от активности потенциалоопределяющих ионов по уравнению Нернста при 298К:

φ = ϕ0 + $\frac{0,059}{n}$\*lg$\frac{a\_{ox}}{a\_{red}}$;

φFe2+/Fe = φ0Fe2+/Fe + $\frac{0,059}{n}$\*lg$ $а(Fe2+) = -0,447 + $\frac{0,059}{2}$\*lg 0,01 = -0,506 В;

φCu2+/Cu = φ0Cu2+/Cu + $\frac{0,059}{n}$\*lg$ $а(Cu2+) = 0,342 + $\frac{0,059}{2}$\*lg 0,01 = 0,283 В;

ЭДС2 = φкат – φан = 0,283 + 0,506 = 0,789 В.

ЭДС в данном случае не изменится.

1. Реальное значение ЭДС гальванического элемента отличается от теоретически рассчитанного по следующим причинам:

-в ходе работы ГЭ происходит изменение активностей и концентраций потенциалоопределяющих ионов на обоих электродах, возникает концентрационная поляризация. При этом диффузия ионов к поверхности/от поверхности электродов замедляется;

-изменяется концентрация продуктов реакции на поверхности электродов. Формируется обратный гальванический элемент с ЭДС, направленной в противоположную сторону внешней ЭДС – т.н. электрохимическая поляризация;

-есть омические потери или потери в связи с наличием сопротивления металлов.

То есть практическая ЭДСгэ меньше теоретической.

По мере работы ГЭ потенциал катода снижается, анода – увеличивается. Поляризационные кривые электродов графически представляются так:



1. Условия увеличения напряжения в ГЭ:

1. Снизить поляризацию электродов интенсивным перемешиванием раствора, поддерживать исходные концентрации ионов меди; увеличить площадь электродов, применять специальные катализаторы.

2.Снизить омические потери, уменьшив расстояние между электродами.

3.ввести специальные вещества-деполяризаторы, уменьшающие деполяризацию электродов.

4.Снизить плотность тока, сопротивление раствора электролита и электродов за счет введения веществ-добавок, снижающих удельное сопротивление электролита и повышающих электропроводность.

**ЗАДАНИЕ №2. Рассмотрите электролиз водного раствора …(п.2.1) на …(п.2.2) электродах.**

1. Напишите уравнения электродных процессов.
2. Как меняется реакция среды у электродов в процессе электролиза.

3.Покажите графически предполагаемый ход поляризационных кривых.

4.Как изменятся электродные процессы, если заменить анод на … электрод (п.2.3). Напишите уравнения электродных процессов.

5. Решите задачу:

* Для вариантов с 1 по 10

Какой газ и в каком объеме выделится на катоде, если выход металла равен …% (п.2.4), сила тока … (п.2.5), время электролиза … (п.2.6). Газ измерен при 298К над водой при давлении 99950 Па (давление водяных паров при 298 К равно 3172,6 Па).

Исходные данные: электролиз водного раствора CdCl2 на Cd электродах. Замена анода на угольный. Выход металла 50%, сила тока 0,9А, время 0,4 часа.

**Решение**.

1. В водном растворе соль находится в виде ионов вследствие электролитической диссоциации:

CdCl2 ↔ Cd2+ + 2Cl-;

Соль гидролизуется по катиону: Cd2+ + H2O = CdOH+ + H+, среда исходного раствора кислая (для 1М р-ра рН ≈ 3,5).

Ионы перемещаются к соответствующим электродам:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| А (+) | Cl-, H2O (OH-) | Cd2+; H2O (H+) | (-) К |
| CdВозможны следующие электродные процессы:1)2Cl- -2e = Cl2;φ0Cl2/2Cl- = +1,36 В.2)2H2O – 4e = O2↑ + 4H+φ02H2O/O2 = 0,805 B.ηO2/Cd  = 1,38 В.φ'2H2O/O2 (Cd) = φ02H2O/O2 + ηO2/Cd  = 0,805 + 1,38 = +2,185 В.2)Cd0 – 2e = Cd2+φ0Cd2+/Cd = - 0,403В.Наименьшим электродным потенциалом обладает процесс окисления металла анода. Следовательно, анодный процесс:Cd0 – 2e = Cd2+.Таким образом, на аноде происходит растворение кадмия электрода и перенос его в катодное пространство с последующим восстановлением.  | CdВозможны следующие электродные процессы:1)Cd+ + 2e = Cd0φ0Cd2+/Cd = - 0,403 В.2)2H2O + 2e = H2↑ + 2OH-φ0H2O/H2 = -0,228 В.ηH2/Cd =0,48 В.φ'H2O/H2 (Cd) = φ0H2O/H2 – ηH2/Cd = -0,228 – 0,48 = -0,708 В.Кадмий относится к металлам со средним значением электродных потенциалов, его катионы разряжаются на катоде наряду с реакцией восстановления молекул воды с выделением водорода и образованием основания в околокатодном пространстве. Катодные процессы:Cd+ + 2e = Cd0;2H2O + 2e = H2↑ + 2OH-. |

1. На катоде при разложении молекул воды происходит образование гидроксид-ионов. Соответственно, в процессе электролиза в околокатодном пространстве рН раствора будет повышаться.

На аноде происходит окисление металла электрода и перенос его на катод, рН среды ≈ рН исходного раствора.

1. По ряду причин при электролизе потенциалы электродов изменяются, возникает электродная поляризация. Происходит это из-за:

1) концентрационная поляризация (изменение концентраций ионов в околоэлектродных пространствах);

2) выделение водорода на катоде. Пузырьки водорода адсорбируются на поверхности катода и изменяют потенциал;

3) омические потери.

Вследствие поляризации к ванне электролизера прикладывают добавочное напряжение.

Предполагаемый ход поляризационных кривых:



1. Заменим кадмиевый анод на инертный угольный.

Тогда, исходя из выше приведенных потенциалов возможных анодных процессов следует, что будут разряжаться хлорид-ионы, потенциал окисления которых меньше потенциала окисления молекулы воды (φ'2H2O/O2 (C) = φ02H2O/O2 + ηO2/C  = 0,805 + 1,1 = +1,905 В).

Электродные процессы:

К(-): 2Н2О + 2е = Н2↑ + 2ОН-;

 Cd2+ + 2e = Cd↓;

A(+):2Cl- - 2e = Cl2.

Суммарное уравнение электролиза:

CdCl2 + 2H2O = Cd + H2 + Cl2 + 2OH-.

1. Задача.

|  |  |
| --- | --- |
| Дано:τ = 0,4 часа = 24 мин;I = 0,9А;η = 50%;Т = 298 К;Р = 99950 Па;РН2О= 3172,6 Па. | Решение:1) Вышеприведенные рассуждения показывают, что на катоде выделится водород: 2H2O + 2e = H2↑ + 2OH-.Очевидно, что выход металла равен выходу газа и равен 50%.Расчет производится в соответствии с законом Фарадея:V(H2) = Vэкв(H2)\*$\frac{I\*τ}{F}$, гдеF – постоянная Фарадея, 96500 Кл/моль; Vэкв – молярный объем эквивалента вещества. |
| Найти:V(H2) = ? |

Vэкв= $\frac{V\_{m}}{n}$; где Vm – молярный объем газа при ну, .

Выход по току η:

η = $\frac{V\_{пр}}{V\_{т}}$\*100% => Vпр = η\*Vтеор\*100%.

2) Рассчитаем практический объем газа, измеренный при указанных условиях:

V(H2) = $\frac{22,4}{2}$\*$\frac{0,9\*24\*60}{96500}$ = 0,1504 л.

Vпр (Н2) = 0,5\*0,1504 = 0,0752 л.

3) Определим объем газа при нормальных условиях, исходя из следствия закона Менделеева-Клайперона:

$\frac{P\_{1}V\_{1}}{T\_{1}}$ = $\frac{PV}{T}$ => V1 = $\frac{PV}{T}$\*$\frac{Т\_{1}}{Р\_{1}}$;

Т1 = 273 К; Р1 = 101300 Па.

Давление, создаваемое водородом:

Р(Н2) = Робщ – РН2О = 99950 - 3172,6 = 96777,4 Па.

V1 = $\frac{96777,4\*0,0752}{298}$\*$\frac{273}{101300}$ = 0,0658 л.

Ответ: объем собранного водорода при н.у составил бы 0,0658 л.

**ЗАДАНИЕ №3. Дан сплав … (п.3.1)**

1. Определите, возможна ли коррозия данного сплава в среде с рН….. (п.3.2) при контакте с воздухом.
2. Напишите уравнения реакций электродных процессов.
3. Предложите для данного сплава анодное покрытие. Изменятся ли коррозионные процессы при нарушении сплошности покрытия? Если да, напишите новые процессы.
4. Предложите для данного сплава катодное покрытие. Изменятся ли коррозионные процессы при нарушении сплошности покрытия? Если да, напишите новые процессы.

Исходные данные: сплав Fe-Ni, рН среды = 8.

Решение.

1. Выпишем значения стандартных электродных потенциалов металлов сплавов:

φ0Fe2+/Fe = -0,447 В; φ0Ni2+/Ni = -0,257 В.

Так как φ0Fe2+/Fe < φ0Pb2+/Pb, то в сплаве возникают микрогальванические элементы, где зерна железа, как наиболее активного металла, будет выступать анодными участками и окисляться. Никелевые участки будут выступать катодами, на которых будут протекать реакции восстановления.

Среда аэрирована и имеет рН=8 (слаюощелочная). Возможность коррозии сплава оценим, рассчитав потенциал кислородного электрода (в условиях достаточного содержания кислорода при рН>7 коррозия с водородной деполяризацией идти не будет).

Уравнение реакции:

О2 + 4е + 2Н2О = 4ОН-,

φО2/ОН- = φ0О2/ОН- + 0,0147lg PO2 – 0,059рН;

φО2/ОН- = 1,23 + 0,0147lg PO2 – 0,059рН;

При парциальном давлении кислорода воздуха 0,21 атм имеем:

φО2/ОН- = 1,23 + 0,0147lg 0,21 – 0,059\*8 = 0,748 В.

Так как φО2/ОН-> φ0Ni2+/Ni> φ0Fe2+/Fe, то электрохимическая коррозия протекает. Кислород выступает окислителем.

1. Электродные процессы:

А(-): Fe – 2e = Fe2+, окисление;

K(+) Ni: О2 + 4е + 2Н2О = 4ОН-, восстановление.

ТОР: 2Fe + О2 + 2Н2О = Fe(ОН)2.

Первичные продукты коррозии сплава: Fe2+ и ОН-, вторичный Fe(ОН)2 (дальнейшее окисление Fe2+ до Fe3+ не затрагивем).

Схема возникающих микрогальванических элементов:



1. Для анодного покрытия пригоден более активный металл (с более электроотрицательным потенциалом). Экономически выгодна оцинковка.

φ0Zn2+/Zn = -0,762 В.

Электродные процессы, который будут протекать при целостности покрытия:

А(-): Zn – 2e = Zn2+, окисление;

K(+) Ni: О2 + 4е + 2Н2О = 4ОН-, восстановление.

ТОР: 2Zn + О2 + 2Н2О = Zn(ОН)2.

Если целостность цинкового покрытия будет нарушена, процессы не изменятся: окисляться будет металл покрытия (так как φ0Zn2+/Zn < φ0Fe2+/Fe < φ0Ni2+/Ni < φО2/ОН-).

1. В качестве катодного покрытия выбирают металл с бóльшим электрохимическим потенциалом.

Удобно использовать серебрение: φ0Ag+/Ag = +0,799 В. Металл покрытия окисляться О2 не будет. При нарушении сплошности покрытия коррозия сплава будет протекать таким же образом, как и без покрытия.