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

**«Электрохимические процессы. Гальванический элемент.**

**Электролиз. Коррозия».**

**14 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:** Zn/Cl2.

**Решение.**

1. В соответствии с правилам ИЮПАК условная запись гальванического элемента осуществляется в порядке возрастания потенциалов. Следовательно, в заданном ГЭ цинковый электрод – анод, хлорный – катод. Значения стандартных электродных потенциалов металлов:

φ0Zn2+/Zn = -0,763 В; φ0Сl2/2Cl-= + 1,36 В;

φ0Zn2+/Zn < φ0Сl2/2Cl-.

Схема гальванического элемента:

A (-): Zn | Zn2+ || Cl- | Cl2, Pt (+) K

2.На аноде протекают реакции окисления, на катоде – восстановления.

Электродные процессы:

1 | А (-): Zn – 2e = Zn2+, окисление;

1 | К (+): Сl2 + 2e = 2Cl-, восстановление.

ТОР:

Zn + Cl2 = Zn2+ + 2Cl-.

3. 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 (Равдель А.А. Краткий справочник физико-химических величин.):

∆fG0298 (Cl2) = ∆fG0298 (Zn) = 0; ∆G0298 (Cl- (aq)) = -131,2 кДж/моль; ∆G0298 (Zn2+) = -147,16 кДж/моль.

Расчет по закону Гесса:

∆rG0298 = (∆fG0298 (Zn2+) + 2\*∆fG0298(Cl- (aq)) = -147,16 – 2\*131,2 = - 409,56 кДж/моль.

Аmax = 409,56 кДж.

Величина ЭДС связана с энергией Гиббса выражением:

ЭДС = -$\frac{∆Gхр}{nF}$;

ЭДС = -$\frac{-409560}{2\*96500}$ = 2,122 В.

Рассчитаем ЭДС как разность потенциалов:

ЭДС = ∆φ = φкат – φан;

ЭДС = 1,36 – (-0,763) = 2,12 В.

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

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

φZn2+/Zn = φ0Zn2+/Zn + $\frac{0,059}{n}$\*lg$ $а(Zn2+) = -0,763 + $\frac{0,059}{2}$\*lg 0,01 = -0,822 В.

Потенциал хлорного электрода определяется не только активностью потенциалоопределяющих ионов, но и парциальным давлением газа:

φCl2/2Cl- = φ0Cl2/2Cl- + $\frac{0,059}{2}$lg$\frac{P(Cl\_{2})}{a(Cl^{-})^{2}}$ = φ0Cl2/2Cl- + 0,0295 lg$\frac{P(Cl\_{2})}{a(Cl^{-})^{2}}$ = φ0Cl2/2Cl- + 0,0295\*lgPCl2 – 0,059\*lg a(Cl-).

Допустим, парциальное давление газообразного хлора равно 1 атм (стандартное давление хлора):

φCl2/2Cl- = 1,36 + 0,0295\*lg 1 – 0,059\*lg 0,01 = 1,478 В.

ЭДС2 = φкат – φан = 1,478 – (-0,822) = 2,3 В.

В данном случае ЭДС увеличится.

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

-на обоих электродах изменяется активность потенциалоопределяющих ионов, и возникает концентрационная поляризация. Диффузия ионов к поверхности/от поверхности электродов замедляется;

-уменьшается/увеличивается концентрация продуктов реакции на поверхности электродов, в данном случае, хлора. Формируется обратный гальванический элемент с ЭДС, направленной в противоположную сторону внешней ЭДС – т.н. электрохимическая поляризация;

- существуют омические потери.

Т.о. теоретическая величина ЭДСгэ всегда больше практической. Со временем катод становится менее положительным, анод – менее отрицательным. График поляризационных кривых:



6. Меры по увеличению напряжения ГЭ:

1.Снижение поляризации электродов: отводить образующиеся продукты реакции, использовать перемешивание раствора. Поддерживать концентрации исходных веществ путем насыщения хлором. Увеличить площадь электродов, применять специальные катализаторы.

2.Повысить парциальное давление хлора.

3.Уменьшить расстояние между электродами для снижения тепловых потерь.

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

5.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 11 по 20

Определите время электролиза … г (п.2.7) 5% раствора током … (п.2.5) при выходе по току … % (п.2.4).

**Исходные данные**:

электролиз водного раствора NiCl2 на Ni электродах. Замена анода на Pt. Масса 5%-ного раствора 200 г. Выход по току 60%, сила тока 0,35 А.

**Решение**.

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

NiCl2 ↔ Ni2+ + 2Cl-

Ni2+ + H2O = NiOH+ + H+, среда исходного раствора кислая.

Ионы перемещаются к соответствующим электродам:

|  |  |
| --- | --- |
| Катод (-), Ni | Анод (+), Ni |
| Ni2+, H3O+ | Cl-, OH- (Н2О) |
|  |  |

На течение катодных процессов материал катода не влияет. Никель относится к металлам со средним значением электродных потенциалов, его катионы разряжаются на катоде наряду с реакцией восстановления воды с выделением водорода и образованием основания в околокатодном пространстве.

На аноде протекает реакция растворения никелевого анода:

φ0Ni2+/Ni = -0,250 В; φ0Сl2/2Cl-= + 1,36 В;

φ0Ni2+/Ni < φ0Сl2/2Cl-.

Электродные процессы:

К(-): 2Н2О + 2е = Н2↑ + 2ОН-,

 Ni2+ + 2e = Ni↓;

 Ni2+ + 2ОН- = Ni(OH)2↓.

A(+): Ni - 2e = Ni2+.

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

На аноде происходит окисление анода, рН среды остается равным рН исходного раствора.

3. Ход поляризационных кривых.

При наложении внешнего электрического поля при электролизе потенциалы электродов изменяются, возникает электродная поляризация. Причины:

1) омические потери;

2) изменение концентраций ионов в околоэлектродных пространствах, возникает концентрационная поляризация;

3) выделение водорода на катоде. Газ будет адсорбироваться на поверхности катода и изменять его потенциал. Образуется водородно-никелевый гальванический элемент с ЭДС, направленной против ЭДС внешней цепи.

Поэтому к ванне электролизера прикладывают добавочное напряжение. Примерный ход поляризационных кривых:



4. Заменим растворимый никелевый анод на инертный платиновый.

На аноде будет протекать реакция окисления хлорид-ионов, φ0Cl-/Cl2 = +1,36 В.

 Электродные процессы:

К(-): 2Н2О + 2е = Н2↑ + 2ОН-,

 Ni2+ + 2e = Ni↓;

 Ni2+ + 2ОН- = Ni(OH)2↓.

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

5. Задача.

|  |  |
| --- | --- |
| Дано:m(NiCl2)р-ор = 200 г;W(NiCl2) = 5%;I = 0,35 А;η = 60% | Решение:1)Расчет времени электролиза производится в соответствии с законом Фарадея:m = Mэкв\*$\frac{I\*τ}{F}$, гдеF – постоянная Фарадея, 96500 Кл/моль; Mэкв – молярная масса эквивалента вещества. |
| Найти:τ = ? |

Mэкв= $\frac{М}{n}$;

τ = $\frac{m\*F}{I\*Mэкв}$.

Выход по току η:

η = $\frac{m\_{пр}}{m\_{т}}$\*100% => mт = $\frac{m\_{пр}}{η}$\*100%.

τ = $\frac{m\_{пр}\*100\*F}{η\*I\*Mэкв}$.

2. Рассчитаем массу ионов металла:

W = $\frac{m\_{в-тва}}{m\_{р-ра}}$\*100% => mв-тва = $\frac{W\*m\_{р-ра}}{100}$;

m(NiCl2)= $\frac{5\*200}{100}$ = 10 г.

Составим пропорцию:

В 129,6 г SnCl2 содержится 58,7 г Sn;

В 10 г – х.

Х = $\frac{10\*58,7}{129,6}$ = 4,53 г.

3. Mэкв (Ni) = $\frac{58,7}{2}$ = 29,35 г-экв/моль.

Время электролиза составит:

τ = $\frac{4,53\*100\*96500}{60\*0,35\*29,35}$ = 70925 сек = 19,7 ч.

Ответ: потребуется 19,7 ч.

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 Mg-Ni, рН среды = 12.

**Решение:**

1. Выпишем значения стандартных электродных потенциалов металлов сплавов:

φ0Mg2+/Mg = -2,363 В; φ0Ni2+/Ni = -0,250 В.

Так как φ0Mg2+/Mg < φ0Ni2+/Ni, то возникает гальванический элемент, в котором магний, как наиболее активный металл, будет выступать анодом и окисляться. Никелевые участки будут выступать катодами, на которых будут протекать реакции восстановления.

По условию задачи среда аэрирована и имеет рН=12. Оценим возможность коррозии данного сплава: рассчитаем потенциал кислородного электрода (в условиях достаточного содержания кислорода при рН>7 коррозия с водородной деполяризацией идти не будет).

Уравнение процесса:

О2 + 4е + 2Н2О = 4ОН-,

φО2/ОН- = φ0О2/ОН- + 0,0147lg PO2 – 0,059рН = 1,23 + 0,0147lg PO2 – 0,059рН;

При парциальном давлении кислорода 0,21 атм:

φО2/ОН- = 1,229 + 0,0147lg 0,21 – 0,059\*12 = 0,511 В.

Так как φО2/ОН-> φ0Ni2+/Ni > φ0Mg2+/Mg, то окислительно-восстановительная реакция в указанной среде и деполяризаторе кислород, возможна; сплав будет корродировать.

1. Электродные процессы:

А(-): Mg – 2e = Mg2+, окисление;

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

ТОР: 2Mg + О2 + 2Н2О = 2Mg(ОН)2.

Первичные продукты коррозии сплава: Mg2+ и ОН-.

Схема микрогальванических элементов:

А(-): Mg | Mg2+ || 4OH- | O2, H2O Ni (+) K.

3. В качестве анодного покрытия выбирают металл с наиболее электроотрицательным потенциалом. Для магниевого сплава сложно подобрать более активный защитный металл, обычно применяют анодирование фтористое, хроматирование и др.

Допустим, кальций:

φ0Ca2+/Ca = -2,866 В.

Электродные процессы, протекающие в случае целостности покрытия в указанных коррозионных условиях:

А(-): Сa – 2e = Ca2+, окисление;

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

ТОР: 2Ca + О2 + 2Н2О = 2Ca(ОН)2↓.

Если сплошность покрытия будет нарушена, процессы не изменятся: окисляться будет металл покрытия.

1. Для катодного покрытия выбирают металл, обладающий бóльшим электрохимическим потенциалом.

Применим серебро, φ0Ag+/Ag = +0,799 В. Металл покрытия окисляться О2 при рН = 12 не будет. При нарушении сплошности покрытия коррозия сплава будет протекать таким же образом, как и без покрытия.