

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

ГОУВПО «АЛТАЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. И. И. ПОЛЗУНОВА»

**М.С. Христенко, И.Н. Охтеменко,
Н.С. Дозорцева**

**Методические указания к самостоятельной работе по теме
«Электрохимия»
для студентов 1 курса
строительных специальностей**

Изд-во АлтГТУ
Барнаул • 2009

УДК 546:681.3.06+536.7+541.124 (075.5)

Христенко М.С. Методические указания к самостоятельной работе по теме «Электрохимия» для студентов 1 курса строительных специальностей/ М.С. Христенко, И.Н. Охтенко, Н.С. Дозорцева; Алт. гос. техн. ун-т им. И.И.Ползунова. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2009. – 23 с.

Методические указания содержат варианты заданий для самостоятельной работы, которые могут быть использованы для промежуточного контроля успеваемости студентов, с примерами их выполнения. Задания и примеры их выполнения охватывают основные разделы темы “Электрохимия”: гальванические элементы; электролиз; коррозия металлов.

Рассмотрено и одобрено на заседании кафедры общей химии. Протокол № 2 от 13.10.2009г.

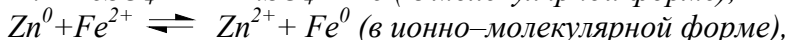
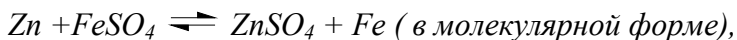
1 ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

1.1 Примеры решения задач

Пример 1. Составить схему гальванического элемента, в основе которого лежит реакция, протекающая по уравнению $Zn + FeSO_4 \rightleftharpoons ZnSO_4 + Fe$. Записать электронные уравнения электродных процессов. Рассчитать ЭДС гальванического элемента ($T = 298\text{ K}$), если концентрации катионов металлов в растворах у анода и катода $[Me^{n+}]_A = 10^{-2}$ моль/л и $[Me^{n+}]_K = 1$ моль/л соответственно.

Дано: $Zn + FeSO_4 \rightleftharpoons ZnSO_4 + Fe$; $[Me^{n+}]_A = 10^{-2}$ моль/л и $[Me^{n+}]_K = 1$ моль/л:

Решение: Из уравнения реакции, лежащей в основе работы гальванического элемента:



следует, что цинк окисляется (растворяется) и переходит в раствор, а ионы железа восстанавливаются из раствора, следовательно, цинковый электрод является анодом, а железный – катодом.

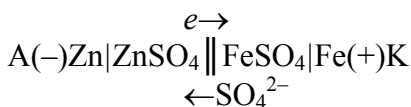
Электродные процессы:

Анод (-): $Zn^0 - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+}$ – окисление;

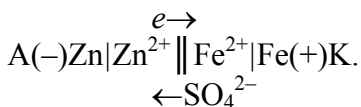
Катод (+): $Fe^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Fe^0$ – восстановление.

Гальванический элемент состоит из железного электрода $Fe|FeSO_4$ или $Fe|Fe^{2+}$ и цинкового электрода $Zn|ZnSO_4$ или $Zn|Zn^{2+}$.

Схема гальванического элемента:



или



Расчет электродных потенциалов:

Стандартные значения электродных потенциалов:

$$\varphi^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ В}; \varphi^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ В}.$$

$$[\text{Me}^{n+}]_{\text{A}} = [\text{Zn}^{2+}] = 10^{-2} \text{ моль/л и } [\text{Me}^{n+}]_{\text{K}} = [\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ моль/л}.$$

Значения потенциала в заданных условиях рассчитываем по уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi^{\circ}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + (0,059/n) \lg [\text{Me}^{n+}], \text{ где}$$

$\varphi^{\circ}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ – значение стандартного электродного потенциала, В;

$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ – значение потенциала в заданных условиях, В;

n – число отданных или принятых в окислительно–восстановительном процессе электронов;

$[\text{Me}^{n+}]$ – концентрация ионов металла в растворе, моль/л.

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + (0,059/2) \lg [\text{Zn}^{2+}] = \\ = -0,76 + (0,059/2) \lg 10^{-2} = -0,819 \text{ В}.$$

$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = \varphi^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ В, т.к. } [\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ моль/л}.$$

Расчет ЭДС:

ЭДС находится как разность электродных потенциалов катода (φ_{K}) и анода (φ_{A}):

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{K}} - \varphi_{\text{A}} = \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \\ = -0,44 - (-0,819) = 0,379 \text{ В}.$$

Пример 2. Гальванический элемент состоит из стандартного водородного электрода и кадмиевого электрода. Составить схему гальванического элемента. Записать электродные процессы. Рассчитать ЭДС гальванического элемента ($T=25^{\circ}\text{C}$), если концентрация ионов кадмия в растворе 10^{-4} моль/л.

Дано: $[\text{Cd}^{2+}] = 10^{-4}$ моль/л; схемы электродов: $\text{Pt}, \text{H}_2 | 2\text{H}^{+}$ или $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{H}_2\text{SO}_4$ – водородный электрод; $\text{Cd} | \text{Cd}^{2+}$ – металлический электрод.

Решение:

Расчет электродных потенциалов:

Поскольку концентрация ионов кадмия в растворе $[Cd^{2+}] \neq 1$ моль/л, необходимо рассчитать значение электродного потенциала металлического электрода по уравнению Нернста.

Стандартные значения электродных потенциалов: $\varphi^{\circ}_{2H^+/H_2} = 0$, $\varphi^{\circ}_{Cd^{2+}/Cd} = -0,40$ В.

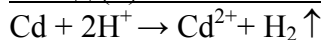
$$\varphi_{Cd^{2+}/Cd} = \varphi^{\circ}_{Cd^{2+}/Cd} + (0,059/2) \lg[Cd^{2+}] = -0,40 + (0,059/2) \lg 10^{-4} = -0,518 \text{ В.}$$

$\varphi_{Cd^{2+}/Cd} < \varphi^{\circ}_{2H^+/H_2}$, следовательно, кадмиевый электрод является анодом, а водородный – катодом.

Электродные процессы:

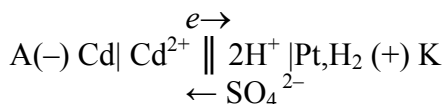
Анод (-): $Cd^0 - 2\bar{e} \rightarrow Cd^{2+}$ – окисление;

Катод (+): $2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2$ – восстановление.



$Cd + H_2SO_4 \rightarrow CdSO_4 + H_2 \uparrow$ – уравнения реакции, лежащей в основе работы гальванического элемента, в ионно-молекулярной и молекулярной форме.

Схема гальванического элемента:



Расчет ЭДС:

$$\text{ЭДС} = \varphi_K - \varphi_A = \varphi^{\circ}_{2H^+/H_2} - \varphi_{Cd^{2+}/Cd} = 0 - (-0,518) = 0,518 \text{ В.}$$

Пример 3. Составить схему, написать электронные уравнения электродных процессов и вычислить ЭДС концентрационного гальванического элемента ($T = 298$ К), состоящего из ртутных электродов, один из которых погружен в раствор хлорида ртути (II) с концентрацией 1 моль/л, а другой – 10^{-4} моль/л.

Дано: $[Hg^{2+}]_1 = 1$ моль/л; $[Hg^{2+}]_2 = 10^{-4}$ моль/л; схема электрода: $Hg|Hg^{2+}$ или $Hg|HgCl_2$.

Решение:

Расчет электродных потенциалов:

Стандартное значение электродного потенциала: $\varphi^{\circ}_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} = 0,79 \text{ В}$.

Электрод с концентрацией $[\text{Hg}^{2+}]_1 = 1 \text{ моль/л}$ является стандартным. Для электрода с концентрацией $[\text{Hg}^{2+}] = 10^{-4} \text{ моль/л}$ необходимо рассчитать значение потенциала по уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} = \varphi^{\circ}_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} + (0,059 / 2) \lg[\text{Hg}^{2+}] = 0,79 + (0,059 / 2) \lg 10^{-4} = 0,67 \text{ В}.$$

$\varphi_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} = 0,67 \text{ В} < 0,79 \text{ В}$, следовательно, электрод с большей концентрацией электролита является катодом, а с меньшей – анодом.

Расчет ЭДС:

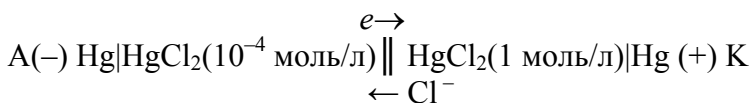
$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{К}} - \varphi_{\text{А}} = \varphi^{\circ}_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} - \varphi_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} = 0,79 - 0,67 = 0,12 \text{ В}.$$

Электродные процессы:

Анод (-): $\text{Hg}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Hg}^{2+}$ – окисление;

Катод (+): $\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Hg}^0$ – восстановление.

Схема гальванического элемента:



1.2 Варианты для самостоятельной работы

1.2.1 Варианты заданий №№ 1 – 14

Составить схему гальванического элемента, написать уравнения электродных процессов и рассчитать ЭДС при температуре 25 °С. Уравнение окислительно–восстановительной реакции, протекающей в гальваническом элементе, и концентрации катионов металлов в растворе у анода $[Me^{n+}]_A$ и у катода $[Me^{n+}]_K$ приведены в таблице 1.

Таблица 1

| № | Уравнение ОВР | $[Me^{n+}]_A$, моль/л | $[Me^{n+}]_K$, моль/л |
|----|-------------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 1 | $Al^0 + Cr^{3+} = Al^{3+} + Cr^0$ | 10^{-3} | 1 |
| 2 | $Cu^{2+} + Ni^0 = Cu^0 + Ni^{2+}$ | 10^{-2} | 1 |
| 3 | $2Ag^+ + Zn^0 = 2Ag^0 + Zn^{2+}$ | 10^{-4} | 10^{-1} |
| 4 | $2Ag^+ + Ni^0 = 2Ag^0 + Ni^{2+}$ | 10^{-3} | 10^{-1} |
| 5 | $Fe^0 + Cu^{2+} = Fe^{2+} + Cu^0$ | 10^{-2} | 1 |
| 6 | $Zn^0 + Cd^{2+} = Zn^{2+} + Cd^0$ | 10^{-1} | 1 |
| 7 | $3Mg^0 + 2Fe^{3+} = 3Mg^{2+} + 2Fe$ | 10^{-2} | 1 |
| 8 | $Mg^0 + Zn^{2+} = Mg^{2+} + Zn^0$ | 10^{-2} | 1 |
| 9 | $Fe^0 + Pb^{2+} = Fe^{2+} + Pb^0$ | 10^{-4} | 1 |
| 10 | $Mn^0 + Cu^{2+} = Mn^{2+} + Cu^0$ | 10^{-2} | 1 |
| 11 | $Cr^0 + Bi^{3+} = Cr^{3+} + Bi^0$ | 10^{-3} | 1 |
| 12 | $Be^0 + Pd^{2+} = Be^{2+} + Pd^0$ | 10^{-2} | 1 |
| 13 | $Ni^0 + Hg^{2+} = Ni^{2+} + Hg^0$ | 10^{-4} | 10^{-2} |
| 14 | $Sn^0 + Pd^{2+} = Sn^{2+} + Pd^0$ | 10^{-2} | 1 |

1.2.2 Варианты заданий №№ 15 – 24

Гальванический элемент состоит из стандартного водородного электрода ($\text{Pt, H}_2|2\text{H}^+$ или $\text{Pt, H}_2|\text{H}_2\text{SO}_4$) и металлического электрода ($\text{Me}|\text{Me}^{n+}$ или $\text{Me}|\text{Me}_2(\text{SO}_4)_n$). Составить схему гальванического элемента, написать уравнения электродных процессов, рассчитать ЭДС ($T=298\text{ K}$). Материалы электродов и концентрации катионов металлов в электролите приведены в таблице 2.

Таблица 2

| № | Электрод | $[\text{Me}^{n+}]$, моль/л |
|----|--|-----------------------------|
| 15 | $\text{Al} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ | $[\text{Al}^{3+}]=10^{-3}$ |
| 16 | $\text{Cr} \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ | $[\text{Cr}^{3+}]=10^{-3}$ |
| 17 | $\text{Cu} \text{CuSO}_4$ | $[\text{Cu}^{2+}]=10^{-4}$ |
| 18 | $\text{Ni} \text{NiSO}_4$ | $[\text{Ni}^{2+}]=10^{-2}$ |
| 19 | $\text{Zn} \text{ZnSO}_4$ | $[\text{Zn}^{2+}]=10^{-4}$ |
| 20 | $\text{Fe} \text{FeSO}_4$ | $[\text{Fe}^{2+}]=10^{-2}$ |
| 21 | $\text{Mg} \text{MgSO}_4$ | $[\text{Mg}^{2+}]=10^{-4}$ |
| 22 | $\text{Pd} \text{PdSO}_4$ | $[\text{Pd}^{2+}]=10^{-2}$ |
| 23 | $\text{Be} \text{BeSO}_4$ | $[\text{Be}^{2+}]=10^{-4}$ |
| 24 | $\text{Bi} \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ | $[\text{Bi}^{3+}]=10^{-3}$ |
| 25 | $\text{Mn} \text{MnSO}_4$ | $[\text{Mn}^{2+}]=10^{-2}$ |

1.2.3 Варианты заданий №№ 26 – 33

Составить схему концентрационного гальванического элемента, написать электронные уравнения электродных процессов и уравнение реакции, лежащей в основе работы гальванического элемента, рассчитать ЭДС при $T=298\text{ K}$. Материалы электродов и концентрации катионов металлов в электролитах приведены в таблице 3.

Таблица 3

| № | Металл | $[\text{Me}^{n+}]_1$, моль/л | $[\text{Me}^{n+}]_2$, моль/л |
|----|--------|-------------------------------|-------------------------------|
| 26 | Cu | 10^{-2} | 10^{-4} |
| 27 | Ag | 10^{-1} | 10^{-3} |
| 28 | Pb | 10^{-4} | 10^{-2} |
| 29 | Cd | 10^{-2} | 10^{-4} |
| 30 | Ti | 10^{-3} | 10^{-4} |
| 31 | Zr | 10^{-1} | 10^{-3} |
| 32 | Co | 1 | 10^{-2} |
| 33 | Al | 1 | 10^{-3} |

2 ЭЛЕКТРОЛИЗ

2.1 Примеры решения задач

Пример 1. Составить электронные уравнения процессов, которые протекают на графитовых электродах при электролизе раствора хлорида бария $BaCl_2$, определить продукты электролиза. Рассчитать массы продуктов, выделяющихся на электродах (для газов – объемы при н.у.) при пропускании через раствор 48250 Кл электричества. Определить массы веществ, образующихся в растворе.

Дано: Электролит – раствор $BaCl_2$, $Q = 48250$ Кл, материал анода – графит.

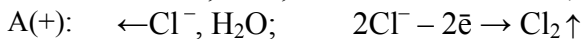
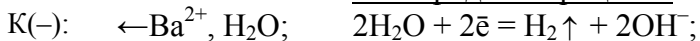
Решение: $BaCl_2$ в растворе находится в виде ионов:



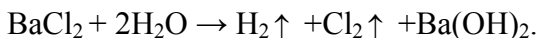
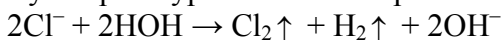
Катионы Ba^{2+} перемещаются к отрицательно поляризованному катоду, а Cl^- перемещаются к положительно поляризованному аноду.

На катоде протекает восстановление водорода из воды, т.к. катионы активных металлов (Ba^{2+}) из растворов не восстанавливаются. В прикатодном пространстве накапливаются ионы OH^- и Ba^{2+} , образующие гидроксид бария $Ba(OH)_2$. На аноде протекает окисление анионов Cl^- в результате которого образуется молекулярный газообразный хлор. В ходе электролиза получают продукты: $H_{2(g)}$, $Cl_{2(g)}$, $Ba(OH)_{2(p-p)}$.

Электродные процессы



Суммарное уравнение электролиза:



Расчет массы (объема) продуктов электролиза $m(\text{Ba}(\text{OH})_2)$, $V(\text{Cl}_2)$ и $V(\text{H}_2)$:

Расчет массы $m(X)$ и объема $V(X)$ продуктов электролиза проводится по закону Фарадея:

$$m(X) = \frac{M(X)It}{zF}, \quad \text{или} \quad V(X) = \frac{V_m(X)It}{zF}, \quad \text{где}$$

I – сила тока, А;

$M(X)$ – молярная масса вещества X , г/моль;

$V_m(X)$ – молярный объем газа X (22,4 л/моль при н.у.);

z – число отданных или принятых в окислительно–восстановительном процессе электронов;

F – постоянная Фарадея, 96500 Кл/моль;

t – время, с.

Соотношения $\frac{M(X)}{z}$ и $\frac{V_m(X)}{z}$ представляют собой молярную массу $M(1/zX)$ и молярный объем $V(1/zX)$ эквивалента вещества X [1]:

$$M(1/z X) = \frac{M(X)}{z} \quad \text{и} \quad V(1/z X) = \frac{V_m(X)}{z},$$

где z – эквивалентное число.

Молярные объемы эквивалента выделившихся газов:

$$V_m(1/z \text{Cl}_2) = V_m(1/2\text{Cl}_2) = 22,4/2 = 11,2 \text{ л/моль};$$

$$V_m(1/z \text{H}_2) = V_m(1/2\text{H}_2) = 22,4/2 = 11,2 \text{ л/моль}.$$

Молярная масса эквивалента $\text{Ba}(\text{OH})_2$

$$M(1/z \text{Ba}(\text{OH})_2) = M(1/2 \text{Ba}(\text{OH})_2) = 171/2 = 85,5 \text{ г/моль};$$

По закону Фарадея:

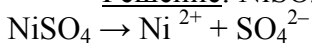
$$V(\text{Cl}_2) = V(\text{H}_2) = \frac{V(1/z\text{H}_2) \cdot Q}{F} = \frac{11,2 \cdot 48250}{96500} = 5,6 \text{ л},$$

$$m(\text{Ba}(\text{OH})_2) = \frac{M(1/z\text{Ba}(\text{OH})_2) \cdot Q}{F} = \frac{85,5 \cdot 48250}{96500} = 42,7 \text{ г}.$$

Пример 2. Составить электронные уравнения процессов, которые протекают на электродах при электролизе раствора сульфата никеля NiSO_4 с никелевым анодом, определить продукты электролиза. Рассчитать массы продуктов, выделяющихся на электродах (для газов – объем при н.у.) при пропускании 10F электричества через этот раствор, если выход по току составляет 65 %.

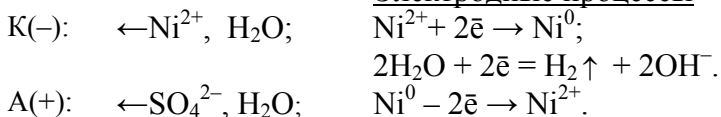
Дано: Электролит – раствор NiSO_4 , $Q = 10F$, материал анода – никель, выход по току $\eta=65\%$.

Решение: NiSO_4 в растворе находится в виде ионов:



Ионы Ni^{2+} и SO_4^{2-} перемещаются к поляризованным от внешнего источника постоянного тока электродам. На катоде восстанавливаются катионы металла средней активности одновременно с катионами водорода из воды. Металлический анод является растворимым.

Электродные процессы



В ходе электролиза на электродах выделяются : $\text{H}_{2(\text{г})}$ и $\text{Ni}_{(\text{мв})}$.

Расчет массы и объема продуктов электролиза $m(\text{Ni})$ и $V(\text{H}_2)$:

$$M(1/2\text{Ni}) = 59/2 = 29,5 \text{ г/моль};$$

$$m(\text{Ni}) = \frac{M(1/z\text{Ni}) \cdot Q}{F} = \frac{29,5 \cdot 10F}{F} = 295 \text{ г}.$$

$$V_{\text{м}}(1/2\text{H}_2) = 22,4/2 = 11,2\text{л/моль};$$

$$V(\text{H}_2) = \frac{V(1/z\text{H}_2) \cdot Q}{F} = \frac{11,2 \cdot 10F}{F} = 112 \text{ л}.$$

По закону Фарадея рассчитываются теоретически возможные значения массы и (или) объемы (m^T, V^T) продуктов электролиза. Такие количества веществ могут быть получены

только в том случае, если выход по току $\eta = 100\%$ ($\eta = 1$). В реальных процессах, как правило, $\eta < 100\%$ ($\eta < 1$), а массы и (или) объемы продуктов электролиза (m^n , V^{np}) меньше теоретически возможных значений. Так, в данном примере $\eta=65\%$, следовательно, только 65 % потребляемой энергии расходуется на выделение никеля, остальные 35 % расходуются на конкурирующий процесс – выделение водорода.

$$\eta (\%) = \frac{m^{id}}{m^o} 100\%, \text{ или } \eta = \frac{m^{id}}{m^o}.$$

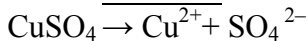
$$m(\text{Ni})^{pp} = m(\text{Ni})^T \cdot \eta = 295 \cdot 0,65 = 192 \text{ г.}$$

$$V(\text{H}_2)^{pp} = V(\text{H}_2)^T \cdot (100-\eta) = 112 \cdot 0,35 = 40 \text{ л.}$$

Пример 3. Составить электронные уравнения процессов, которые протекают на графитовых электродах при электролизе раствора сульфата меди CuSO_4 , определить продукты электролиза. Рассчитать массы продуктов, выделяющихся на электродах (для газов – объемы при н.у.), если электролиз проводили в течение 1 ч 40 мин при силе тока 2 А. Определить массы веществ, образующихся в растворе.

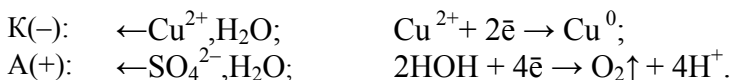
Дано: Электролит – раствор CuSO_4 , материал анода – графит, сила тока 2А, время электролиза $t = 1\text{ч } 40\text{мин} = 6000\text{с}$

Решение: CuSO_4 в растворе находится в виде ионов:

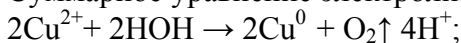


Ионы Cu^{2+} и SO_4^{2-} перемещаются к поляризованным от внешнего источника постоянного тока электродам. На катоде выделяется медь (малоактивный металл). На аноде – O_2 за счет окисления воды, анионы кислородсодержащих кислот не окисляются в присутствии молекул H_2O . В прианодном пространстве накапливаются ионы H^+ и SO_4^{2-} , образующие серную кислоту H_2SO_4 . В ходе электролиза получают продукты: O_2 (г), Cu (тв.), H_2SO_4 (р-р).

Электродные процессы



Суммарное уравнение электролиза:



Расчет массы и объема продуктов электролиза $m(\text{Cu})$.

$V(\text{O}_2)$ и $m(\text{H}_2\text{SO}_4)$:

$$M(1/2\text{Cu}) = 64/2 = 32 \text{ г/моль};$$

$$M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 98/2 = 49 \text{ г/моль};$$

$$V_m(1/4\text{O}_2) = 22,4/4 = 5,6 \text{ л/моль}.$$

$$m(\text{Cu}) = \frac{M(1/z\text{Cu})It}{F} = \frac{32 \cdot 2 \cdot 6000}{96500} = 3,98 \text{ г},$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{M(1/z\text{H}_2\text{SO}_4)It}{F} = \frac{49 \cdot 2 \cdot 6000}{96500} = 6,09 \text{ г};$$

$$V(\text{O}_2) = \frac{V_i(\text{O}_2)It}{F} = \frac{5,6 \cdot 2 \cdot 6000}{96500} = 0,70 \text{ л}.$$

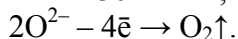
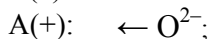
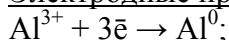
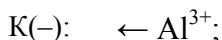
Пример 4. Составить электронные уравнения процессов, которые протекают на графитовых электродах при электролизе расплава оксида алюминия Al_2O_3 , определить продукты электролиза. Рассчитать массы продуктов (для газов – объем при н.у.), выделяющихся на электродах, если электролиз проводили в течение 3 часов при силе тока 10 А.

Дано: Электролит – расплав Al_2O_3 , $I = 10\text{А}$, $\tau = 3 \text{ ч} = 10800 \text{ с}$, материал анода – графит.

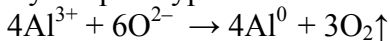
Решение: В расплаве происходит диссоциация молекул Al_2O_3 :
 $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + 3\text{O}^{2-}$

Ионы Al^{3+} и O^{2-} перемещаются к поляризованным от внешнего источника постоянного тока электродам.

Электродные процессы



Суммарное уравнение электролиза:



В ходе электролиза получают продукты: O_2 (г) и Al (мг).

Расчет массы и объема продуктов электролиза $m(Al)$ и $V(O_2)$:

$$M(1/3Al) = 27/3 = 9 \text{ г/моль};$$

$$V(1/4O_2) = 22,4/4 = 5,6 \text{ л/моль}.$$

$$m(Al) = \frac{M(1/zAl)It}{F} = \frac{9 \cdot 10 \cdot 10800}{96500} = 10,1 \text{ г};$$

$$V(O_2) = \frac{V(1/zO_2)It}{F} = \frac{5,6 \cdot 10 \cdot 10800}{96500} = 6,3 \text{ л}.$$

2.2 Варианты для самостоятельной работы №№ 1 – 33

Записать уравнение электродных процессов, которые протекают при электролизе растворов (расплавов) электролитов, определить продукты электролиза. Рассчитать массы продуктов, выделяющихся на электродах (для газов – объемы при н.у.). Определить массы веществ, образующихся в растворе. Условия электролиза приведены в таблице 4.

Таблица 4

| № | Электролит | Материал анода | Сила тока, I, А | Время τ , час | Кол-во эл-ва Q, Кл | Выход по току η , % |
|---|------------|----------------|-----------------|--------------------|--------------------|--------------------------|
|---|------------|----------------|-----------------|--------------------|--------------------|--------------------------|

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|----|---|----|----|---|--------|----|
| 1 | K ₂ S (расплав) | C | 15 | 4 | – | – |
| 2 | Cr ₂ (SO ₄) ₃ (раствор) | Cr | – | – | 5F | 60 |
| 3 | AgNO ₃ (раствор) | C | 2 | 2 | | |
| 4 | K ₂ S (раствор) | C | 5 | 2 | – | – |
| 5 | MgCl ₂ (расплав) | C | 50 | 1 | – | – |
| 6 | K ₂ CrO ₄ (раствор) | C | – | – | 17170 | – |
| 7 | Zn(NO ₃) ₂ (раствор) | Zn | – | – | 2F | 80 |
| 8 | Bi(NO ₃) ₃ (раствор) | C | – | – | 9650 | – |
| 9 | MgCl ₂ (раствор) | C | – | – | 28950 | – |
| 10 | CuCl ₂ (раствор) | C | 10 | 2 | – | – |
| 11 | TiCl ₂ (расплав) | C | 20 | 2 | – | – |
| 12 | Na ₃ PO ₄ (раствор) | C | – | – | 19300 | – |
| 13 | MnSO ₄ (раствор) | Mn | – | – | 4F | 52 |
| 14 | Hg(NO ₃) ₂ (раствор) | C | 2 | 4 | – | – |
| 15 | TiCl ₂ (раствор) | Ti | – | – | 3F | 70 |
| 16 | H ₂ SO ₄ (раствор) | C | 30 | 3 | – | – |
| 17 | FeSO ₄ (раствор) | Fe | – | – | 5F | 60 |
| 18 | SbCl ₃ (раствор) | C | 6 | 5 | – | – |
| 19 | K ₂ CO ₃ (раствор) | C | – | – | 48250 | |
| 20 | KJ (расплав) | C | 25 | 2 | – | – |
| 21 | SnCl ₂ (раствор) | Sn | – | – | 10F | 65 |
| 22 | PdSO ₄ (раствор) | C | – | – | 386000 | – |

Продолжение таблицы 4

| | | | | | | |
|----|---|----|-----|---|--------|----|
| 23 | PbCl ₂ (расплав) | C | 30 | 1 | – | – |
| 24 | CdSO ₄ (раствор) | Cd | – | – | 4F | 90 |
| 25 | Al(NO ₃) ₃ (раствор) | C | – | – | 96500 | – |
| 26 | NiCl ₂ (раствор) | Ni | 45 | 2 | – | 60 |
| 27 | MgSO ₄ (раствор) | C | – | – | 193000 | – |
| 28 | AlF ₃ (расплав) | C | 200 | 2 | – | – |
| 29 | CaJ ₂ (раствор) | C | – | – | 28950 | – |
| 30 | NaOH (расплав) | C | 500 | 2 | – | – |
| 31 | Fe ₂ (SO ₄) ₃ (раствор) | C | 50 | 5 | – | – |
| 32 | Na ₂ SO ₄ (раствор) | C | – | – | 20F | – |
| 33 | MnO ₂ (расплав) | C | 40 | 2 | – | – |

3 КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ.

3.1 Примеры решения задач.

Пример 1. Цинковое изделие покрыли никелем. Какое это покрытие – анодное или катодное? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении покрытия во влажном воздухе и в соляной кислоте. Укажите продукты коррозии и составьте схему коррозионного элемента.

Дано: Контактуют Zn | Ni в нейтральной (pH = 7) и кислой (pH < 7) средах.

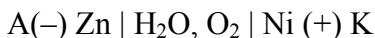
Решение: При нарушении целостности покрытия возникает коррозионный гальванический элемент, в котором роль анода выполняет более активный металл, который подвергается коррозии (окислению), на менее активном металле – катоде происходит процесс деполяризации (восстановления), который зависит от состава окружающей среды.

Стандартные значения электродных потенциалов:

$$\varphi^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ В}, \varphi^{\circ}_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25 \text{ В}.$$

$\varphi^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} < \varphi^{\circ}_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}$, следовательно, Zn является анодом, а Ni – катодом и покрытие из никеля в данном случае является катодным.

Схема коррозионного элемента и электродные процессы в нейтральной среде:



На анодном участке (-): $\text{Zn} - 2\text{e} = \text{Zn}^{2+}$ (коррозия);

На катодном участке (+): $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e} = 4\text{OH}^-$ (кислородная деполяризация).

Продукт коррозии – $\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Zn}(\text{OH})_2$.

Схема коррозионного элемента и электродные процессы в кислой среде:



На анодном участке (-): $\text{Zn} - 2\text{e} = \text{Zn}^{2+}$ (коррозия);

На катодном участке (+): $2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$ (водородная деполяризация).

Продукт коррозии – $\text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{ZnCl}_2$.

3.2 Варианты для самостоятельной работы

3.2.1 Варианты заданий №№ 1 – 16

Составить схему коррозионного гальванического элемента для приведенных ниже гальванопар (таблица 5). Записать уравнения процессов, протекающих на анодном и катодном участках с учетом реакции среды, указать продукт коррозии.

Таблица 5

| № варианта | Коррозионная пара | pH коррозионной среды |
|------------|-------------------|-----------------------|
| 1 | Bi – Fe | 7 |
| 2 | Cu – Cd | < 7 |
| 3 | Ag – Sn | < 7 |
| 4 | Cd – Bi | 7 |
| 5 | Fe – Sb | < 7 |
| 6 | Al – Ni | 7 |
| 7 | Mg – Cu | 7 |
| 8 | Cd – Ag | < 7 |
| 9 | Mn – Ni | 7 |
| 10 | Zn – Cu | 7 |
| 11 | Cr – Ag | < 7 |
| 12 | Pb – Fe | 7 |
| 13 | Co – Hg | < 7 |
| 14 | Au – Sn | < 7 |
| 15 | Ni – Sn | 7 |
| 16 | Al – Cr | 7 |

3.2.2 Варианты заданий №№ 17 – 33

Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при нарушении целостности покрытия. Записать уравнения электродных процессов, указать продукт коррозии и определить тип покрытия. Защищаемый металл, металл покрытия и реакция среды приведены в таблице 6.

Таблица 6

| № | Основной | Металл | pH |
|---|----------|--------|----|
|---|----------|--------|----|

| варианта | металл | покрытия | коррозионно й среды |
|----------|--------|----------|------------------------|
| 17 | Fe | Mn | 7 |
| 18 | Fe | Cr | <7 |
| 19 | Fe | Au | <7 |
| 20 | Cu | Sn | 7 |
| 21 | Cu | Au | 7 |
| 22 | Fe | Pt | <7 |
| 23 | Fe | Pb | 7 |
| 24 | Cu | Cr | <7 |
| 25 | Fe | Ag | <7 |
| 26 | Cu | Ag | 7 |
| 27 | Al | Cu | 7 |
| 28 | Fe | Cd | 7 |
| 29 | Sn | Ag | <7 |
| 30 | Fe | Cu | <7 |
| 31 | Al | Mn | 7 |
| 32 | Cu | Mn | <7 |
| 33 | Co | Ag | 7 |

Приложение

Стандартные электродные потенциалы металлов

| Me^{n+}/Me | $\varphi (\text{Me}^{n+}/\text{Me}), \text{В}$ | Me^{n+}/Me | $\varphi (\text{Me}^{n+}/\text{Me}),$ |
|----------------------------|--|----------------------------|---------------------------------------|
| 1 | 2 | 1 | 2 |
| Li^+/Li | - 3,05 | Cd^{2+}/Cd | - 0,40 |
| K^+/K | - 2,95 | Co^{2+}/Co | - 0,28 |
| Cs^+/Cs | - 2,92 | Ni^{2+}/Ni | - 0,25 |
| Ba^{2+}/Ba | - 2,90 | Mo^{3+}/Mo | - 0,20 |
| Sr^{2+}/Sr | - 2,89 | Sn^{2+}/Sn | - 0,14 |
| Ca^{2+}/Ca | - 2,87 | Pb^{2+}/Pb | - 0,13 |
| Na^+/Na | - 2,71 | W^{6+}/W | - 0,12 |
| Mg^{2+}/Mg | - 2,37 | Fe^{3+}/Fe | - 0,04 |
| Sc^{2+}/Sc | - 2,08 | $2\text{H}^+/\text{H}_2$ | - 0,00 |
| Be^{2+}/Be | - 1,85 | Sb^{3+}/Sb | 0,02 |
| Al^{3+}/Al | - 1,66 | Bi^{3+}/Bi | 0,22 |
| Ti^{2+}/Ti | - 1,63 | Cu^{2+}/Cu | 0,34 |
| Mn^{2+}/Mn | - 1,18 | Hg^{2+}/Hg | 0,79 |
| V^{2+}/V | - 1,17 | Ag^+/Ag | 0,80 |
| Nb^{3+}/Nb | - 1,10 | Pd^{2+}/Pd | 0,99 |
| Zn^{2+}/Zn | - 0,76 | Ir^{3+}/Ir | 1,15 |
| Cr^{3+}/Cr | - 0,74 | Pt^{2+}/Pt | 1,19 |
| Fe^{2+}/Fe | - 0,44 | Au^{3+}/Au | 1,50 |

ЛИТЕРАТУРА

1. Охтеменко И.Н. Химический эквивалент. Методические указания к самостоятельной работе для студентов первого курса нехимических специальностей всех форм обучения/ И.Н.Охтеменко, М.С.Христенко; Алт. гос. техн. ун-т им. И.И.Ползунова. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2009. – 30 с.
2. Глинка Н.Л. Задачи упражнения по общей химии: Учебное пособие для вузов/ Под ред. В.А.Рабиновича. – М.:Интеграл–Пресс, 2002. – 240 с.
3. Глинка Н.Л. Общая химия: Учебное пособие для вузов/ Под ред. А.И.Ермакова. – М.:Интеграл–Пресс, 2000. – 728 с.
4. Левант Г.Е. Практикум по общей химии/ Г.Е.Левант, Г.А.Райцын.– М.: Высшая школа, 1986. – 336 с.

Марина. Сергеевна Христенко,
Ирина Николаевна Охтеменко
Наталья Серафимовна Дозорцева

Методические указания к самостоятельной работе по теме
«Электрохимия»
для студентов 1 курса специальностей

Подписано в печать 11.2009. Формат 60×84 1/16.
Печать –цифровая. Усл. п.л. 1,86.
Тираж 60 экз. Заказ 2009 –

Издательство Алтайского государственного технического
университета им. И.И.Ползунова, 656038,
г. Барнаул, пр–т Ленина, 46.

Лицензия на издательскую деятельность
ЛР № 020822 от 21.09.98.

Отпечатано в типографии АлтГТУ,
656038, г. Барнаул, пр–т Ленина, 46.

Лицензия на полиграфическую деятельность
ПЛД № 28-35 от 15.07.97.

