

12-3-03
13-3-07
14-3-14

№438

Кафедра химии

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Методические указания
к самостоятельной внеаудиторной работе по химии
для студентов 1-го курса всех специальностей

Воронеж 2008

Составители: Г.Г. Кривнева, Л.Г. Барсукова, Г.Ю. Вострикова

УДК 54.00
ББК 24.00

Закономерности химических процессов. Электрохимические процессы [Текст]: метод. указания к самост. внеаудиторн. работе по химии для студ. 1-го курса всех спец. / Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т; сост.: Г.Г. Кривнева, Л.Г. Барсукова, Г.Ю. Вострикова. – Воронеж, 2008. – 39 с.

Содержат теоретические вопросы по каждой теме лабораторных работ, подробные решения типовых заданий, задания для самостоятельного решения и типовые варианты контрольной работы.

Предназначены для самостоятельной подготовки студентов к лабораторным занятиям, выполнению лабораторных и контрольных работ по разделам курса химии «Закономерности химических процессов», «Окислительно-восстановительные реакции и электрохимические процессы».

Предназначены для студентов первого курса всех специальностей.

Ил. 3. Табл. 8. Библиограф.: 2 назв.

Рецензенты – Н.В. Соцкая, канд. хим. наук, доцент кафедры физической химии Воронежского государственного университета;

В.В. Шаталова, канд. хим. наук, доцент кафедры химии Воронежского архитектурно-строительного университета

ВВЕДЕНИЕ

Успешное проведение лабораторных занятий во многом определяется уровнем самостоятельной подготовки студентов к данному занятию. Научить работать студента самостоятельно – одна из основных задач. С этой целью предпринято издание данных методических указаний, в которых рассматривается один из важнейших разделов химии «Закономерности протекания химических процессов», они будут полезны студентам с различным уровнем школьной подготовки по химии.

По каждой рассматриваемой теме предлагаются вопросы для подготовки, даётся очень краткое теоретическое введение и подробное решение типовых задач, приводятся задания для самостоятельного решения и варианты контрольных работ.

Методические указания к работам 6, 7, 8 составлены Г.В. Востриковой и Г.Г. Кривневой, к работе 10 – Л.Г. Барсуковой, к работам 13, 14, 15 – Г.Г. Кривневой.

Тема 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ САМОПРОИЗВОЛЬНОГО ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССОВ

1.1. Вопросы для подготовки к лабораторной работе

1. Сущность понятий: термодинамические системы (гомогенные и гетерогенные; изолированные, закрытые и открытые); термодинамические параметры системы - внутренняя энергия U , энтальпия H , энтропия S и изобарно-изотермический потенциал G .
2. Термохимия, термохимические уравнения. Закон Гесса и следствия из него, расчет тепловых эффектов химических реакций при стандартных условиях.
3. Критерий направленности процессов в изолированных и неизолрированных системах.

Литература: [1 – работа 6, 8]; [2 - §§ 5.1 -5.4].

Термохимия раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций и фазовых превращений. Тепловой эффект реакций в изобарных условиях равен энтальпии (ΔH).

Закон Гесса – основной закон термохимии: тепловой эффект химической реакции не зависит от пути протекания процесса, т.е. от числа и характера промежуточных стадий, а зависит от природы и состояния

исходных веществ и продуктов реакции. Закон Гесса строго соблюдается для процессов, протекающих в изобарно- и изохорно-изотермических условиях ($V = \text{const}$ или $P = \text{const}$).

Согласно следствию из закона Гесса тепловой эффект химической реакции равен сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции:

$$\Delta H_{\text{реакц.}}^0 = \sum \nu \cdot \Delta H_{\text{обр.}}^0 (\text{продукт.}) - \sum \nu \cdot \Delta H_{\text{обр.}}^0 (\text{исх. в-в}), \quad (1.1)$$

где $\Delta H_{\text{обр.}}^0$ – стандартная энтальпия образования веществ;

ν – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Стандартной энтальпией образования $\Delta H_{\text{обр.}}^0$ называют тепловой эффект реакции образования 1 моля сложного вещества из простых в стандартных условиях (стандартные условия – температура 298 К, давление 101 кПа).

Значения $\Delta H_{\text{обр.}}^0$ различных веществ приводятся в справочной литературе.

Для реакции $aA + bB \rightarrow dD + fF$, протекающей в стандартных изобарно-изотермических условиях, тепловой эффект рассчитывается по формуле

$$\Delta H_{\text{реакц.}}^0 = (d \cdot \Delta H_{\text{обр.}}^0 D + f \cdot \Delta H_{\text{обр.}}^0 F) - (a \cdot \Delta H_{\text{обр.}}^0 A + b \cdot \Delta H_{\text{обр.}}^0 B).$$

Процесс называют эндотермическим, если теплота в ходе процесса поглощается, т.е. $\Delta H_{\text{реакц.}}^0 > 0$. Процесс – экзотермический, если в ходе его протекания теплота выделяется ($\Delta H_{\text{реакц.}}^0 < 0$).

Процессы, которые протекают без затраты работы извне и в ходе которых совершается работа, называются самопроизвольными. Критерием самопроизвольного прохождения процессов в изолированных системах является энтропия S .

Энтропия – это энергетическая мера беспорядка в системе, которая создается за счет хаотического движения частиц.

Изменение энтропии $\Delta S_{\text{реакц.}}^0$ в ходе процесса рассчитывается по формуле

$$\Delta S_{\text{реакц.}}^0 = \sum \nu \cdot S^0 (\text{кон. в-в}) - \sum \nu \cdot S^0 (\text{нач. в-в}), \quad (1.2)$$

где S^0 – стандартная энтропия веществ;

ν – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

В изолированных системах самопроизвольно идут процессы, энтропия которых возрастает, т.е. если $\Delta S_{\text{реакц.}}^0 > 0$, то процесс протекает самопроизвольно. Если в ходе процесса энтропия уменьшается ($\Delta S_{\text{реакц.}}^0 < 0$), то в заданных условиях процесс невозможен в прямом направлении, $\Delta S_{\text{реакц.}}^0 = 0$ – система находится в состоянии термодинамического равновесия.

Критерием возможности протекания процесса в неизолированных системах в изобарно-изотермических условиях выступает энергия Гиббса

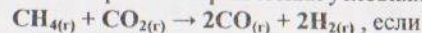
($\Delta G_{\text{реакц.}}^0$). Изменение энергии Гиббса в ходе процесса рассчитывается $\Delta G_{\text{реакц.}}^0$ по формуле

$$\Delta G_{\text{реакц.}}^0 = \Delta H_{\text{реакц.}}^0 - T \cdot \Delta S_{\text{реакц.}}^0. \quad (1.3)$$

Если $\Delta G_{\text{реакц.}}^0 < 0$, то возможно самопроизвольное протекание процесса; $\Delta G_{\text{реакц.}}^0 > 0$ – самопроизвольно процесс протекать не может; $\Delta G_{\text{реакц.}}^0 = 0$ – система находится в состоянии термодинамического равновесия.

1.2. Решения типовых заданий

Задание 1. Определите тепловой эффект химической реакции, протекающей в стандартных изобарно-изотермических условиях, по уравнению



$$\Delta H_{\text{обр.}}^0 \text{CH}_4 = -74,8 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta H_{\text{обр.}}^0 \text{CO}_2 = -394,0 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{\text{обр.}}^0 \text{CO} = -110,5 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta H_{\text{обр.}}^0 \text{H}_2 = 0 \text{ кДж/моль}.$$

Укажите, какая это реакция экзо- или эндотермическая.

Решение. Тепловой эффект химической реакции $\Delta H_{\text{реакц.}}^0$, протекающей в стандартных изобарно-изотермических условиях, рассчитаем, пользуясь следствием из закона Гесса (формула 1.1):

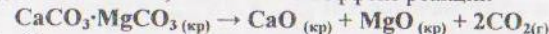
$$\Delta H_{\text{реакц.}}^0 = (2 \cdot \Delta H_{\text{обр.}}^0 \text{CO}_{(\text{г})} + 2 \cdot \Delta H_{\text{обр.}}^0 \text{H}_{2(\text{г})}) - (\Delta H_{\text{обр.}}^0 \text{CH}_{4(\text{г})} + \Delta H_{\text{обр.}}^0 \text{CO}_{2(\text{г})}),$$

$$\Delta H_{\text{реакц.}}^0 = 2 \cdot (-110,5) + 2 \cdot 0 - (-74,8 - 394,0) = -221 + 74,8 + 394$$

$$\Delta H_{\text{реакц.}}^0 = 247,8 \text{ кДж}.$$

Так как $\Delta H_{\text{реакц.}}^0 > 0$, то процесс эндотермический, то есть теплота поглощается.

Задание 2. Вычислите стандартную теплоту образования доломита ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), если известно, что тепловой эффект реакции



равен 303,0 кДж. Стандартные энтальпии образования CaO , MgO и CO_2 равны:

$$\Delta H_{\text{обр.}}^0 \text{CaO}_{(\text{кр})} = -635,0 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta H_{\text{обр.}}^0 \text{MgO}_{(\text{кр})} = -601,2 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{\text{обр.}}^0 \text{CO}_{2(\text{г})} = -394,0 \text{ кДж/моль}.$$

Решение. Согласно следствию из закона Гесса (формула 1.1)

$$\Delta H_{\text{реакц.}}^0 = (\Delta H_{\text{обр.}}^0 \text{CaO}_{(\text{кр})} + \Delta H_{\text{обр.}}^0 \text{MgO}_{(\text{кр})} + 2\Delta H_{\text{обр.}}^0 \text{CO}_{2(\text{г})}) - \Delta H_{\text{обр.}}^0 \text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 (\text{кр}).$$

Выражаем стандартную энтальпию образования $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$

$$\Delta H_{\text{обр.}}^0 \text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 (\text{кр}) = \Delta H_{\text{обр.}}^0 \text{CaO}_{(\text{кр})} + \Delta H_{\text{обр.}}^0 \text{MgO}_{(\text{кр})} + 2\Delta H_{\text{обр.}}^0 \text{CO}_{2(\text{г})} - \Delta H_{\text{реакц.}}^0$$

Подставив известные величины в уравнение, рассчитаем стандартную энтальпию образования доломита $\Delta H_{\text{обр.}}^0 \text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 (\text{кр})$:

$$\Delta H_{\text{обр.}}^0 \text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 (\text{кр}) = (-635,0) + (-601,2) + 2(-394,0) - 303,0;$$

$$\Delta H_{\text{обр.}}^0 \text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 (\text{кр}) = -2327,2 \text{ кДж/моль}.$$

Задание 3. Возможно ли самопроизвольное протекание реакции



в стандартных изобарно-изотермических условиях.

Ответ подтвердите расчетом, пользуясь табличными значениями термодинамических величин (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Термодинамические характеристики некоторых веществ

Вещества	Ca(OH) ₂	CO ₂	CaCO ₃	H ₂ O
ΔH ⁰ _{обр.} , кДж/моль	-988,0	-394,0	-1206,0	-285,0
S ⁰ , Дж/моль·К	83,4	213,6	92,9	70,0

Решение. Критерием самопроизвольного протекания химической реакции в неизолированных системах при постоянных давлении и температуре является изменение **изобарно-изотермического потенциала** (ΔG⁰_{реакц}), которое рассчитаем, пользуясь уравнением (1.3):

$$\Delta G^0_{\text{реакц}} = \Delta H^0_{\text{реакц}} - T \cdot \Delta S^0_{\text{реакц}}$$

Определяем изменение **энтальпии** (ΔH⁰_{реакц}) и **энтропии** реакции (ΔS⁰_{реакц}), используя уравнения (1.1) и (1.2) соответственно:

$$\Delta H^0_{\text{реакц}} = (\Delta H^0_{\text{обр. CaCO}_3(\text{кр})} + \Delta H^0_{\text{обр. H}_2\text{O}(\text{ж})}) - (\Delta H^0_{\text{обр. Ca(OH)}_2(\text{кр})} + \Delta H^0_{\text{обр. CO}_2(\text{г})})$$

$$\Delta H^0_{\text{реакц}} = [(-1206,0) + (-285,0)] - [(-988,0) + (-394,0)] = -1491 + 1382;$$

$$\Delta H^0_{\text{реакц}} = -109 \text{ кДж.}$$

$$\Delta S^0_{\text{реакц}} = (S^0_{\text{CaCO}_3(\text{кр})} + S^0_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})}) - (S^0_{\text{Ca(OH)}_2(\text{кр})} + S^0_{\text{CO}_2(\text{г})})$$

$$\Delta S^0_{\text{реакц}} = (92,9 + 70,0) - (83,4 + 213,6) = 162,9 - 297,0;$$

$$\Delta S^0_{\text{реакц}} = -134,3 \frac{\text{Дж}}{\text{К}} = -0,134 \frac{\text{кДж}}{\text{К}}$$

Подставив значения ΔH⁰_{реакц} и ΔS⁰_{реакц} в формулу (1.3), вычисляем ΔG⁰_{реакц}:

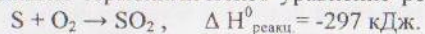
$$\Delta G^0_{\text{реакц}} = -109 - 298 \cdot (-0,134) = -109 + 39,932;$$

$$G^0_{\text{реакц}} = -69 \text{ кДж.}$$

Так как ΔG⁰_{реакц} < 0, то самопроизвольное протекание реакции в прямом направлении в стандартных изобарно-изотермических условиях возможно.

Задание 4. Определите количество теплоты, выделенное при сгорании 16 г серы, если энтальпия образования SO₂ равна -297 кДж/моль.

Решение. Запишем термохимическое уравнение реакции образования SO₂:



Из уравнения реакции следует, что при сгорании 1 моля или 32 г серы (Ms = 32 г/моль) выделяется -297 кДж теплоты.

Количество теплоты, выделенное при сгорании 16 г серы, следовательно, будет в два раза меньше, т.е.

$$\Delta H^0_{\text{реакц}} = -297 : 2 = -148,5 \text{ кДж.}$$

Задание 5. Рассчитайте температуру, при которой наступит состояние термодинамического равновесия в ходе процесса



если тепловой эффект реакции равен 247,8 кДж, а изменение энтропии реакции равно 256,2 $\frac{\text{Дж}}{\text{К}}$.

Решение. Для определения температуры воспользуемся уравнением (1.3):

$$\Delta G^0_{\text{реакц}} = \Delta H^0_{\text{реакц}} - T \cdot \Delta S^0_{\text{реакц}}$$

Условием наступления термодинамического равновесия в системе является достижение минимального значения энергии Гиббса или равенство нулю изменения изобарно-изотермического потенциала (ΔG⁰_{реакц} = 0). Отсюда

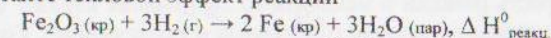
$$0 = \Delta H^0_{\text{реакц}} - T \cdot \Delta S^0_{\text{реакц}} \quad \text{или} \quad \Delta H^0_{\text{реакц}} = T \cdot \Delta S^0_{\text{реакц}}$$

$$\text{Следовательно, } T = \frac{\Delta H^0_{\text{реакц}}}{\Delta S^0_{\text{реакц}}}; \quad T = \frac{247,8}{0,256} = 968 \text{ К.}$$

При температуре 968 К система будет находиться в состоянии термодинамического равновесия.

1.3. Задания для самостоятельного решения

1. Рассчитайте тепловой эффект реакции

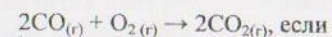


Укажите ее тип (экзо-, эндотермический). Ответ подтвердите расчетом, используя следующие данные:

$$\Delta H^0_{\text{обр. Fe}_2\text{O}_3} = -822,16 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta H^0_{\text{обр. H}_2(\text{г})} = 0,0 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H^0_{\text{обр. Fe}} = 0,0 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta H^0_{\text{обр. H}_2\text{O}(\text{пар})} = -241,82 \text{ кДж/моль.}$$

2. Вычислите изменение энтропии реакции, протекающей по уравнению



$$S^0_{\text{CO}} = 197,4 \text{ Дж/моль·К}, \quad S^0_{\text{O}_2} = 205,0 \text{ Дж/моль·К}, \quad S^0_{\text{CO}_2} = 213,6 \text{ Дж/моль·К.}$$

Решите вопрос о возможности самопроизвольного протекания процесса в изолированной системе.

3. Пользуясь табличными данными (табл. 1.2), рассчитайте изменение энергии Гиббса для процесса



происходящего в стандартных изобарно-изотермических условиях.

Решите вопрос о возможности самопроизвольного протекания этой реакции в неизолированной системе. Определите температуру, при которой в системе наступит состояние термодинамического равновесия.

Таблица 1.2

Термодинамические характеристики некоторых веществ

Вещества	MgCO ₃	CO ₂	MgO
ΔH ⁰ _{обр.} , кДж/моль	-1120,3	-394,0	-601,2
S ⁰ , Дж/моль·К	93,0	213,6	26,9

Тема 2. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.

2.1. Вопросы для подготовки к лабораторной работе

1. Скорость гомогенных и гетерогенных химических процессов.
2. Факторы, влияющие на скорость химических процессов.
3. Закон действия масс.
4. Константа скорости реакций, ее физический смысл.
5. Правило Вант-Гоффа.
6. Энергия активации реакций, понятие об активных молекулах и переходном состоянии (активном комплексе).

Литература: [1 – работа 7, 8]; [2 - §§ 7.1- 7.2].

Скорость реакций и механизм их протекания изучает химическая кинетика. Системы делятся на гомогенные и гетерогенные. Гомогенными реакциями называются реакции, которые протекают в однородной среде (в одной фазе). Гетерогенными реакциями называются такие реакции, которые протекают на границе раздела фаз, например твердой и жидкой, твердой и газообразной.

В химическое взаимодействие вступают только активные молекулы, то есть молекулы, обладающие энергией активации. Энергией активации E_a данной реакции называется минимальная избыточная энергия, которой должны обладать молекулы для того, чтобы их столкновение было результативным, т.е. привело к образованию новых веществ. Скорость реакции тем больше, чем меньше энергия активации процесса.

Важнейшими факторами, влияющими на скорость реакции, являются концентрация, температура, катализатор.

Зависимость скорости реакции от концентрации выражается законом действия масс, открытым К. Гульдбергом и П. Вааге: при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, равные их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакций.

Для гомогенной реакции $aA + bB \rightarrow dD$, протекающей в одну стадию, математическое выражение закона действующих масс - кинетическое уравнение - имеет вид

$$v = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b, \quad (2.1)$$

где k - константа скорости реакции, c_A и c_B - концентрации реагирующих веществ, a и b - стехиометрические коэффициенты.

Константа скорости реакции численно равна скорости реакции при концентрации реагирующих веществ, равных 1 моль/л. Ее величина зависит от природы реагирующих веществ и температуры.

В случае гетерогенной реакции в уравнение закона действия масс входят концентрации веществ, находящихся в газовой фазе или растворе. Концентрация веществ в твердой фазе на единице поверхности является постоянной величиной и входит в константу скорости.

Например, для реакции горения угля $C_{(кр.)} + O_{2(г.)} \rightarrow CO_{2(г.)}$ кинетическое уравнение должно быть записано так:

$$v = k \cdot C_{O_2},$$

то есть скорость реакции пропорциональна только концентрации кислорода.

Давление оказывает влияние на скорость только тех реакций, в которых участвуют вещества, находящиеся в газообразном состоянии. Кинетическое уравнение для таких реакций имеет вид

$$v = k \cdot p_A^a \cdot p_B^b, \quad (2.2)$$

где k - константа скорости реакции, p_A и p_B - парциальные давления реагирующих веществ, a и b - стехиометрические коэффициенты;

Зависимость скорости реакции от температуры выражается правилом Я. Х. Вант - Гоффа, согласно которому при изменении температуры на каждые 10 °С скорость реакции изменяется в 2...4 раза (эту величину называют температурным коэффициентом реакции).

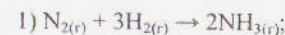
Математически эта зависимость выражается уравнением

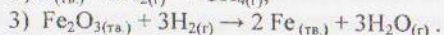
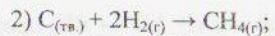
$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \quad (2.3)$$

где t_1 и t_2 - начальная и конечная температура соответственно; v_{t_1} - скорость реакции при t_1 , v_{t_2} - при t_2 ; γ - температурный коэффициент скорости реакции.

2.2. Решения типовых заданий

Задание 1. Напишите кинетические уравнения для приведенных реакций:





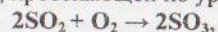
Решение. Реакция $N_{2(r)} + 3H_{2(r)} \rightarrow 2NH_{3(r)}$ является гомогенной. Для неё кинетическое уравнение, согласно закону действия масс, имеет вид

$$v = k \cdot c_{N_2} \cdot c_{H_2}^3$$

В случае гетерогенных реакций в уравнение закона действия масс входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газообразной фазе или растворе, поэтому кинетические уравнения для реакции образования CH_4 (уравнение 2) имеет вид: $v = k \cdot c_{H_2}^2$,

а для реакции восстановления Fe (уравнение 3) - $v = k \cdot c_{H_2}$,

Задание 2. Рассчитайте, во сколько раз изменится скорость реакции образования оксида серы (VI), протекающей по уравнению



а) при увеличении концентрации оксида серы (IV) в 2 раза;

б) при увеличении внешнего давления в 3 раза.

Решение. Согласно закону действующих масс запишем кинетическое уравнение реакции:

$$v_{\text{прям.}} = k \cdot c_{SO_2}^2 \cdot c_{O_2}$$

а) определим скорость реакции при концентрации в два раза больше исходной:

$$v'_{\text{прям.}} = k \cdot (2 \cdot c_{SO_2})^2 \cdot c_{O_2} = 4 \cdot k \cdot c_{SO_2}^2 \cdot c_{O_2}$$

Затем находим отношение скоростей процесса:

$$\frac{v'_{\text{прям.}}}{v_{\text{прям.}}} = \frac{4 \cdot k \cdot c_{SO_2}^2 \cdot c_{O_2}}{k \cdot c_{SO_2}^2 \cdot c_{O_2}} = 4$$

Таким образом, при увеличении концентрации SO_2 в 2 раза скорость реакции возросла в 4 раза;

б) при увеличении давления над системой в 3 раза концентрация каждого из реагирующих веществ на единицу объема увеличится в 3 раза, т.к. все вещества находятся в газообразном состоянии. Скорость реакции станет равной:

$$v'_{\text{прям.}} = k \cdot (3c_{SO_2})^2 \cdot (3c_{O_2}) = 27k \cdot c_{SO_2}^2 \cdot c_{O_2}$$

Следовательно,

$$\frac{v'_{\text{прям.}}}{v_{\text{прям.}}} = \frac{27 \cdot k \cdot c_{SO_2}^2 \cdot c_{O_2}}{k \cdot c_{SO_2}^2 \cdot c_{O_2}} = 27$$

Таким образом, при увеличении давления в 3 раза скорость реакции увеличится в 27 раз.

Задание 3. Во сколько раз возрастет скорость реакции, если температура увеличится на $40^\circ C$? Температурный коэффициент реакции равен 2.

Решение. Согласно уравнению Я.Х. Вант-Гоффа (2.3)

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

Рассчитаем, во сколько раз увеличится скорость химической реакции, подставив в уравнение данные из условия задачи:

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = 2^{\frac{40}{10}} = 2^4 = 16$$

Таким образом, при повышении температуры на $40^\circ C$ скорость данной реакции увеличится в шестнадцать раз.

Задание 4. Какие процессы экономически более выгодны – идущие в системах с высоким или низким значением энергии активации?

Решение. В химическое взаимодействие вступают только активные молекулы, те, которые обладают энергией активации. Чем ниже энергия активации, тем большее число молекул ею обладают и тем больше результативных соударений, приводящих к образованию новых веществ, то есть тем больше скорость реакции.

Чем выше энергия активации процесса, тем меньше скорость реакции. Для того чтобы увеличить скорость реакции, необходимо либо повысить температуру, либо использовать катализатор, а это требует материальных затрат.

Поэтому экономически более выгодными являются процессы, идущие в системах с низким значением энергии активации.

2.3. Задания для самостоятельного решения

1. Рассчитайте, во сколько раз изменится скорость реакции $3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3$ при увеличении концентрации водорода в 2 раза. Каков физический смысл константы скорости, от каких факторов она зависит?

2. Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры с 20 до $60^\circ C$, если температурный коэффициент реакции равен трем.

3. Рассчитайте, во сколько раз изменится скорость реакции образования хлорида железа (III) $2Fe_{(тв.)} + 3Cl_{2(r)} \rightarrow 2FeCl_{3(тв.)}$, если давление в системе увеличить в 5 раз?

Тема 3. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

3.1. Вопросы для подготовки к лабораторной работе

1. Необратимые и обратимые химические реакции.
2. Химическое равновесие, константа равновесия.
3. Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье.

Литература: [1 – работы 7, 8]; [2 - §§ 5.5].

Химические реакции делятся на необратимые и обратимые. **Необратимые реакции** – это процессы, протекающие в одном направлении до полного израсходования одного из реагирующих веществ. **Обратимые химические реакции** протекают как в прямом, так и в обратном направлении. В ходе обратимых реакций, когда скорости прямой и обратной становятся одинаковыми, устанавливается **химическое равновесие**.

Состояние равновесия системы характеризуется **константой равновесия** K_p . Она равна отношению произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам. Для гомогенной реакции общего вида



выражение для константы равновесия имеет вид

$$K_p = \frac{[D]^d \cdot [N]^n}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

В случае гетерогенных реакций в выражение константы равновесия входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газовой и жидкой фазе. **Величина константы равновесия зависит от природы реагирующих веществ и температуры.**

Состояние равновесия может сохраняться сколь угодно долго, если внешние условия остаются постоянными. Изменение внешних условий приводит к смещению химического равновесия. Принцип смещения химического равновесия - принцип Ле Шателье: **если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, воздействовать извне, то равновесие системы сместится в сторону протекания той реакции, которая приведет к ослаблению этого воздействия.**

Основные факторы, влияющие на состояние химического равновесия, - концентрация веществ, температура, давление.

1. Влияние концентрации реагирующих веществ на химическое равновесия

Таблица 3.1

Направление смещения химического равновесия при изменении концентрации

Изменение концентрации		Направление смещения равновесия
исходных веществ	продуктов реакции	
увеличение	уменьшение	в сторону течения прямой реакции \rightarrow
уменьшение	увеличение	в сторону течения обратной реакции \leftarrow

Как видно из табл. 3.1, изменение концентрации любого из участников реакции приводит к смещению равновесия в сторону течения той реакции, которая противодействует этому изменению.

2. Влияние температуры на химическое равновесие.

При **нагревании** системы равновесие смещается в сторону **эндотермического** процесса, процесса идущего с поглощением теплоты, при **охлаждении** – в сторону **экзотермического** процесса, процесса идущего с выделением теплоты.

3. Влияние давления на химическое равновесие.

Внешнее давление влияет только на те равновесные системы, в которых участвует хотя бы одно газообразное вещество и число моль исходных газообразных веществ и газообразных продуктов реакции **неодинаково** (табл. 3.2).

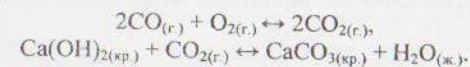
Таблица 3.2

Влияние давления на равновесие системы

Изменение давления	Направление смещения равновесия
увеличение	в сторону меньшего числа моль газообразных веществ
уменьшение	в сторону большего числа моль газообразных веществ

3.2. Решения типовых заданий

Задание 1. Напишите выражение для константы равновесия следующих реакций:



От каких факторов зависит константа равновесия?

Решение. Реакция $2CO_{(г)} + O_{2(г)} \leftrightarrow 2CO_{2(г)}$ гомогенная. Выражение для константы равновесия имеет вид

$$K_p = \frac{[CO_2]^2}{[CO]^2 \cdot [O_2]}$$

Реакция $Ca(OH)_{2(кр.)} + CO_{2(г.)} \leftrightarrow CaCO_{3(кр.)} + H_2O_{(ж.)}$ гетерогенная, поэтому в выражение для константы равновесия не входят концентрации веществ в твердом агрегатном состоянии. Выражение константы равновесия имеет вид

$$K_p = \frac{[H_2O]}{[CO_2]}$$

Константа равновесия зависит от природы реагирующих веществ и температуры, но не зависит от концентрации веществ и давления.

Задание 2. Как следует изменить условия (концентрацию реагирующих веществ, температуру, давление) в экзотермической реакции $C_{(тв.)} + 2H_{2(г.)} \leftrightarrow CH_{4(г.)}$, чтобы увеличить выход метана CH_4 ?

Решение. Для большего выхода метана необходимо сместить равновесие системы вправо, т.е. в сторону течения прямой реакции. Для решения задачи руководствуемся принципом Ле Шателье.

Данная реакция гетерогенная, поэтому сместить равновесие можно, изменяя концентрацию водорода или метана. Повысить выход метана CH_4 можно, **увеличив концентрацию водорода H_2 или уменьшив концентрацию CH_4** , то есть отводя его из сферы реакции (см. табл. 3.1).

Реакция синтеза метана экзотермическая ($\Delta H_{реакц} < 0$), следовательно, для смещения равновесия вправо **температуру необходимо понизить**.

В ходе течения прямой реакции число моль газообразных веществ уменьшается, поэтому внешнее давление над системой **необходимо увеличивать**, т.к. при увеличении давления равновесие смещается в сторону течения той реакции, при которой образуется меньше число моль газообразных молекул (см. табл. 3.2).

3.3. Задания для самостоятельного решения

1. Как следует изменить температуру, давление и концентрацию системы



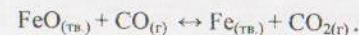
чтобы сместить равновесие вправо? Равновесная концентрация каких веществ при этом увеличится?

2. Напишите выражение константы химического равновесия для реакции



Укажите, изменением каких внешних факторов можно добиться смещения химического равновесия в сторону течения обратной реакции. Ответ поясните.

3. Произойдет ли смещение равновесия в реакции при изменении внешнего давления?



Ответ поясните. Сформулируйте принцип смещения равновесия Ле Шателье.

3.4. Вопросы и типовый вариант контрольной работы

Вопросы

1. Основные термодинамические понятия. Внутренняя энергия и энтальпия как величины, характеризующие энергетическое состояние системы. Тепловые эффекты химических реакций. Закон Гесса и следствие, вытекающее из него.
2. Энтропия и изобарно-изотермический потенциал. Направленность химических процессов. Химическое сродство.
3. Скорость химических реакций. Энергия активации.
4. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Закон действия масс. Константа скорости реакции.
5. Зависимость скорости реакции от температуры, правило Вант-Гоффа. Понятие о катализе.
6. Обратимые и необратимые реакции. Химическое равновесие. Константа равновесия.
7. Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье.

Типовой вариант контрольной работы

1. Возможно ли самопроизвольное протекание реакции в стандартных изобарно-изотермических условиях



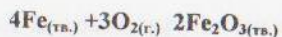
Ответ подтвердите расчетом, пользуясь значениями термодинамических величин, приведенными в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Термодинамические характеристики некоторых веществ

Вещества	$NH_{3(г.)}$	$O_{2(г.)}$	$NO_{(г.)}$	$H_2O_{(ж.)}$
$\Delta H_{обр}^0$, кДж/моль	-46,2	0	-94,4	-285,0
S^0 , Дж/моль·К	192,5	205,0	210,6	70,0

2. Рассчитайте, во сколько раз следует уменьшить концентрацию кислорода, чтобы скорость реакции окисления железа по уравнению



уменьшилась в 27 раз?

От каких факторов зависит константа скорости, каков её физический смысл?

3. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции γ , если при понижении температуры с 80 до 40°C скорость реакции уменьшалась в 16 раз. Что показывает температурный коэффициент скорости реакции? Дайте понятие энергии активации.

4. Какие внешние факторы и как надо изменить, чтобы равновесие реакции



сместилось в сторону получения продуктов реакции?

Запишите кинетическое условие наступления химического равновесия в системе; выражение для K_p и перечислите факторы, от которых она зависит.

Тема 4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

4.1. Вопросы для подготовки к лабораторной работе

1. Сущность понятий: степень окисления, окислитель, восстановитель, процесс окисления, процесс восстановления.
2. Правила определения коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций.
3. Важнейшие окислители и восстановители, вещества с двойственным поведением.
4. Роль среды в окислительно-восстановительных реакциях.
5. Значение окислительно-восстановительных реакций в природе и технике.

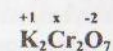
Литература: [1 – работа 10]; [2 – § 9.1].

Реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, называются окислительно-восстановительными. Под степенью окисления понимают тот заряд, который возник бы на атоме в соединении, если бы все связи его были ионными, т.е. когда при образовании химической связи валентные электроны полностью переходят к атому с большей электроотрицательностью.

Сумма степеней окисления всех атомов в соединении равна нулю, степень окисления иона равна его заряду, степень окисления атомов простого вещества равна нулю. У большинства элементов высшая степень окисления имеет положительный знак и равна номеру группы в периодической системе, где расположен элемент. Низшая степень окисления элемента определяется

по разности между высшей степенью окисления и восемью. Например, высшая степень окисления азота равна +5, а низшая: $(5 - 8) = -3$. В соединениях обычно степень окисления фтора равна -1, кислорода -2, водорода +1.

Степень окисления атома в молекуле сложного вещества вычисляется по алгебраической сумме степеней окисления всех атомов. Например,



$$2 \cdot (+1) + 2x + 7 \cdot (-2) = 0$$

$$x = +6,$$



$$3 \cdot (+1) + x + 4 \cdot (-2) = 0$$

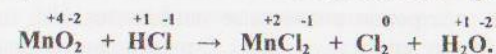
$$x = +5.$$

Степень окисления атомов в окислительно-восстановительных реакциях меняется вследствие перехода электронов от одного атома к другому. Если атом отдаёт электроны, то его степень окисления повышается, процесс называется окислением, а вещество, содержащее этот атом, называется восстановителем. У атома, принимающего электроны, степень окисления уменьшается, процесс называется восстановлением, а вещество, содержащее этот атом, называется окислителем. Окисление и восстановление — это две стороны одного процесса. При взаимодействии веществ одно отдаёт электроны (процесс окисления), другое принимает (процесс восстановления).

Вещества, содержащие атомы в максимальной степени окисления, могут быть только окислителями. Вещества, содержащие атомы в минимальной степени окисления, могут быть только восстановителями. Вещества, содержащие атомы в промежуточной степени окисления могут быть как окислителями, так и восстановителями.

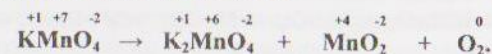
Окислительно-восстановительные реакции классифицируют следующим образом:

Межмолекулярные - окислитель и восстановитель - разные вещества:



Mn^{+4} восстанавливается до Mn^{+2} , следовательно, MnO_2 — окислитель. Cl^{-1} окисляется до Cl^0 , следовательно, HCl — восстановитель.

Внутримолекулярные реакции — изменяется степень окисления разных атомов одного и того же вещества:



Mn^{+7} восстанавливается до Mn^{+4} и Mn^{+6} , а кислород O^{-2} окисляется до O_2^0 .

Реакции диспропорционирования — окислителем и восстановителем является элемент, находящийся в промежуточной степени окисления в составе одного и того же вещества:



Cl^0 восстанавливается до Cl^{-1} и окисляется до Cl^{+1} , следовательно, Cl_2 является одновременно окислителем и восстановителем.

Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций (нахождения коэффициентов) пользуются методом электронного баланса: число электронов, отданных восстановителем, должно равняться числу электронов, принятых окислителем. Коэффициенты к другим участникам процесса определяются по закону сохранения массы вещества.

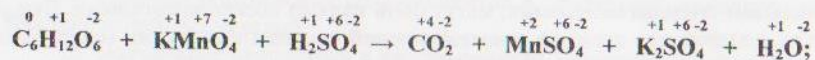
4.2. Решения типовых заданий

Задание 1. Рассчитайте коэффициенты в окислительно-восстановительной реакции методом электронного баланса. Укажите функции каждого вещества в этой реакции:

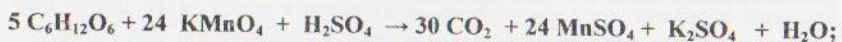
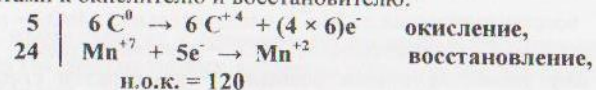


Решение. Последовательность выполнения задания следующая:

1) определяют степень окисления каждого атома у веществ, участвующих в реакции:



2) составляют схемы, отражающие процессы передачи электронов между атомами, меняющими свою степень окисления, это углерод и марганец, и устанавливают баланс между числом отданных восстановителем и принятых окислителем электронов с помощью дополнительных множителей по наименьшему общему кратному (н.о.к.). Эти дополнительные множители и будут коэффициентами к окислителю и восстановителю:



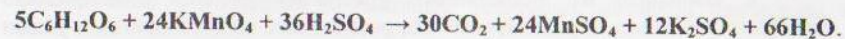
3) затем уравнивают количества всех остальных атомов по закону сохранения массы веществ в следующем порядке:

а) количество атомов металла, не изменивших степень окисления (слева направо), это калий;

б) ионы кислотных остатков среды (справа налево), это сульфат-ионы, которые связали марганец и калий;

в) количество ионов водорода;

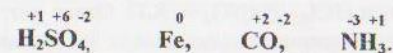
4) проверку правильности определения коэффициентов осуществляют путём подсчёта атомов кислорода — их число слева и справа должно быть одинаковым:



$$\begin{aligned} \text{Проверка: } & 5 \times 6 + 24 \cdot 4 + 36 \times 4 = 30 \times 2 + 24 \times 4 + 12 \times 4 + 66; \\ & 278 \text{ атомов кислорода} = 278 \text{ атомов кислорода.} \end{aligned}$$

Задание 2. Какую функцию (окислителя или восстановителя) будут выполнять следующие вещества: H_2SO_4 , Fe , NH_3 , CO в окислительно-восстановительных реакциях?

Решение. Определим степени окисления атомов в предложенных соединениях:



S^{+6} - в данном случае сера имеет максимальную степень окисления (сера находится в шестой группе периодической системы), поэтому серная кислота в окислительно-восстановительных реакциях может быть только окислителем, т.е. принимать электроны.

Fe^0 - металлы могут только отдавать электроны, следовательно, они всегда будут выполнять роль восстановителей.

C^{+2} - атом углерода в молекуле угарного газа находится в промежуточной степени окисления (максимальная степень окисления углерода +4, (+4 - 8 = -4) минимальная степень окисления), поэтому угарный газ может быть как окислителем, так и восстановителем.

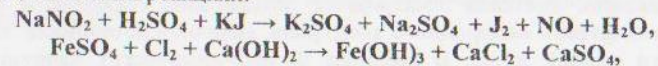
N^{-3} - атом азота в молекуле аммиака находится в минимальной степени окисления, поэтому NH_3 всегда будет восстановителем.

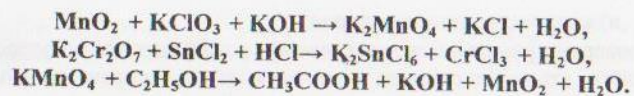
4.3. Задания для самостоятельного решения

1. Определите степень окисления элементов в следующих соединениях: O_3 , HNO_3 , S , H_2O_2 , Na_2SO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KClO_3 , MnO_2 .

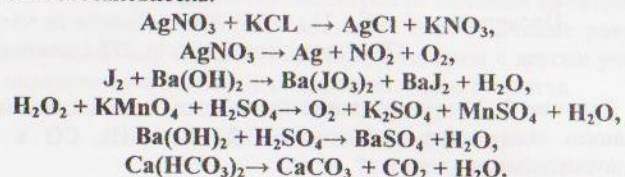
Укажите, какую функцию может выполнять каждое из названных соединений в окислительно-восстановительных реакциях. Мотивируйте ответ и приведите электронные схемы происходящих при этом превращений элементов.

2. Рассчитайте коэффициенты в окислительно-восстановительных реакциях методом электронного баланса. Укажите функцию каждого из реагирующих веществ в этих реакциях:





3. Выберите из приведенных уравнений реакций окислительно-восстановительные, определите их тип, рассчитайте коэффициенты и укажите окислитель и восстановитель:



4. Возможно ли взаимодействие между веществами NH_3 и Na_2S , Cl_2 и FeSO_4 , HNO_3 и HCl , NaNO_2 и KJ ? Ответ мотивируйте электронными схемами соответствующих окислительных и восстановительных процессов.

Тема 5. ХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

5.1. Вопросы для подготовки к лабораторной работе

1. Нахождение металлов в природе и способы их получения.
2. Физические и химические свойства металлов, металлическая связь.
3. Электродные потенциалы, механизм возникновения и факторы, влияющие на их величину.
4. Ряд напряжений и основные закономерности, вытекающие из него. Электронные уравнения реакций.
5. Гальванические элементы – химические источники электрической энергии.

Литература: [1 – работа 13]; [2 - §§ 9.1... 9.3].

Металлы в окислительно-восстановительных реакциях могут проявлять только свойства **восстановителей**, сами при этом окисляются. Электронное уравнение процесса окисления: $\text{Me}^0 \rightarrow \text{Me}^{n+} + n\text{e}^-$.

Количественной характеристикой окислительно-восстановительной активности металла и его иона является величина электродного потенциала $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}$.

Абсолютное значение электродного потенциала измерить практически невозможно. Значения электродных потенциалов определены относительно **стандартного водородного электрода**, величина потенциала которого принята равной нулю. В таблицах физико-химических величин приводятся

стандартные электродные потенциалы металлов $E^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}$. Стандартным электродным потенциалом $E^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}$ называют электродный потенциал, возникающий на границе металл - раствор собственной соли металла с концентрацией ионов металла 1 моль/л в стандартных условиях ($T = 298 \text{ K}$). Стандартные электродные потенциалы некоторых металлов приведены в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Стандартные электродные потенциалы в водных растворах при 298 К

	$E^0, \text{В}$	Электродная реакция	$E^0, \text{В}$
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}^0$	-3,05	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^0$	-0,14
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}^0$	-2,93	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^0$	-0,13
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}^0$	-2,87	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2^0$	0,00*
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}^0$	-2,71	$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Bi}^0$	+0,22
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}^0$	-2,36	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$	+0,34
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}^0$	-1,66	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^0$	+0,80
$\text{Mn}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^0$	-1,18	$\text{S}^0 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}^{2-}$	-0,45
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^0$	-0,76	$\text{J}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{J}^-$	+0,54
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^0$	-0,74	$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	+1,06
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^0$	-0,44	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,01
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}^0$	-0,40	$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	+2,87
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}^0$	-0,28	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,36
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}^0$	-0,25	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	+1,23**

В нейтральном растворе ($\text{pH}=7$) $E_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{pH}=7} = -0,41 \text{ В}$,

** $E_{\text{O}_2/\text{OH}^-, \text{pH}=7} = +0,82 \text{ В}$.

Величина электродного потенциала зависит от природы металла, температуры и концентрации ионов данного металла в растворе. Эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0} = E^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0} + \frac{RT}{nF} \ln C_{\text{Me}^{n+}}, \quad (5.1)$$

Или, перейдя к десятичному логарифму и подставив численные значения газовой постоянной R и постоянной Фарадея F :

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0} = E^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0} + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Me}^{n+}}, \quad (5.2)$$

где n – число электронов, участвующих в процессе окисления.

Основываясь на величине электродных потенциалов, можно сделать следующие выводы:

1. Чем отрицательнее значение $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}$, тем более активным является металл, то есть тем большей восстановительной способностью он обладает и тем меньшей окислительную способность проявляет его катион.

2. Все металлы, имеющие отрицательный электродный потенциал, вытесняют газообразный водород из растворов кислот (кроме HNO_3 и концентрированной H_2SO_4).

3. Любой более активный металл вытесняет катион менее активного металла из раствора его солей.

Гальванический элемент – устройство, в котором химическая энергия (энергия окислительно-восстановительной реакции) преобразуется в электрическую.

Простейший гальванический элемент состоит из двух электродов, погруженных в растворы собственных солей. Проводник второго рода (электrolитический мостик или пористая перегородка) замыкает внутреннюю цепь, проводник первого рода соединяет электроды, по нему электроны от более активного металла перетекают к менее активному металлу.

Более активный металл в гальваническом элементе является анодом, на нем идёт процесс окисления: $\text{Me}^0 \rightarrow \text{Me}^{n+} + n\text{e}^-$. Менее активный металл является катодом, на нём идёт процесс восстановления: $\text{Me}^{n+} + n\text{e}^- \rightarrow \text{Me}^0$.

Важнейшей характеристикой гальванического элемента является величина электродвижущей силы (ЭДС – это максимальная разность потенциалов электродов).

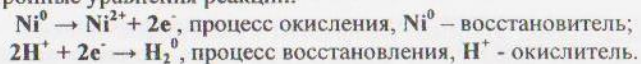
Величина ЭДС всегда имеет положительное значение и рассчитывается по формуле $\text{ЭДС} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}}$.

5.2. Решения типовых заданий

Задание 1. Никель и медь опущены в раствор разбавленной серной кислоты. Какой из металлов будет вытеснять водород из раствора?

Решение. Металлы, имеющие отрицательное значение электродного потенциала (т.е. стоящие в ряду напряжений до водорода), вытесняют его из растворов кислот, в которых окислителем являются ионы водорода. Стандартный электродный потенциал никеля имеет отрицательное значение ($E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0} = -0,25 \text{ В}$), следовательно, Ni будет вытеснять водород из раствора кислоты.

Молекулярное уравнение данного процесса: $\text{Ni} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NiSO}_4 + \text{H}_2$.
Электронные уравнения реакций:

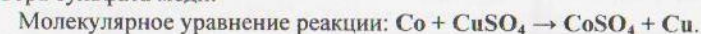


Стандартный электродный потенциал меди имеет положительное значение ($E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} = +0,34 \text{ В}$), следовательно, Cu не будет вытеснять водород из раствора кислоты.

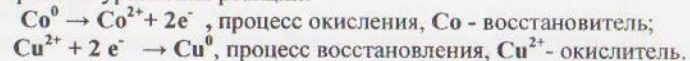


Задание 2. Пластины из кобальта (Co) погружены одна в раствор сульфата меди (II), другая – сульфата цинка. Укажите, в каком случае будет происходить реакция, напишите электронные уравнения процессов.

Решение. Более активный металл вытесняет менее активный из раствора его соли. Кобальт более активный восстановитель, чем медь, т.к. величина стандартного электродного потенциала Co ($E^0_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0} = -0,28 \text{ В}$) отрицательнее величины стандартного электродного потенциала Cu ($E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} = +0,34 \text{ В}$). Кобальт будет восстанавливать ионы меди (Cu^{2+}) из раствора сульфата меди.



Электронные уравнения реакции:



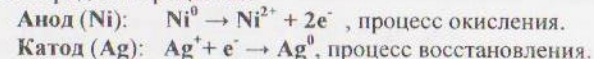
Если же кобальтовую Co пластину погрузить в раствор сульфата цинка, то реакция $\text{Co} + \text{ZnSO}_4$ не произойдёт. Co менее активный восстановитель ($E^0_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0} = -0,28 \text{ В}$), чем Zn ($E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0} = -0,76 \text{ В}$), и поэтому не может восстановить Zn^{2+} .

Задание 3. Составьте схему гальванического элемента, в котором анодом является никель. Разберите работу данного гальванического элемента и вычислите его ЭДС, если концентрация раствора электролита у анода равна 0,1 моль/л, у катода – 0,01 моль/л.

Решение. Более активный металл в гальваническом элементе является анодом, менее активный металл – катодом. Стандартный электродный потенциал никеля $E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0} = -0,25 \text{ В}$. Катодом в паре с ним может быть металл, потенциал которого больше (более положительный), например серебро ($E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} = +0,80 \text{ В}$). Электроды поместим в растворы собственных солей – нитраты.

Схема гальванического элемента, состоящего из никелевого и серебряного электродов, погруженных в растворы собственных солей ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3), изображена на рис. 5.1.

Уравнения электродных процессов:



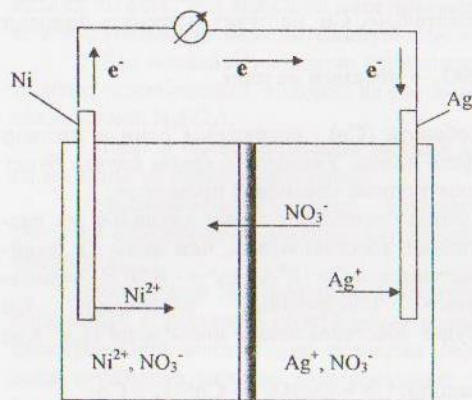
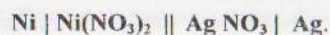


Рис. 5.1
Схема никель-серебряного
гальванического элемента

При окислении электроны высвобождаются и по проводнику первого рода перетекают на катод. В результате этого новые порции никеля окисляются, а на серебряном электроде (катоде) восстанавливаются ионы серебра из раствора. Таким образом, концентрация ионов Ni^{2+} в растворе увеличивается, ионов Ag^+ уменьшается. Это влечет за собой перемещение отрицательно заряженных анионов NO_3^- от катода к аноду. В ходе работы гальванического элемента анод разрушается, масса катода увеличивается; концентрация электролита у анода возрастает, у катода - уменьшается.

Схематично гальванический элемент можно записать следующим образом:



Величину ЭДС рассчитываем по формуле

$$\text{ЭДС} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}}.$$

В условиях, отличных от стандартных, отдельный электродный потенциал электродов вычисляем по уравнению Нернста (5.2)

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0} = E^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0} + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Me}^{n+}}.$$

Тогда
$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0} = -0,25 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-1} = -0,28 \text{ В},$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} = +0,80 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-2} = +0,74 \text{ В}.$$

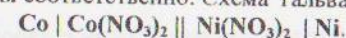
$$\text{ЭДС} = 0,74 - (-0,28) = 1,02 \text{ В}.$$

Задача 4. Составьте схему гальванического элемента, состоящего из кобальтовой и никелевой пластин, опущенных в растворы собственных солей, и напишите уравнения электродных процессов, если

а) $C_{\text{Ni}^{2+}} = C_{\text{Co}^{2+}} = 1$ моль/л, б) $C_{\text{Ni}^{2+}} = 10^{-2}$ моль/л, $C_{\text{Co}^{2+}} = 1$ моль/л.

Вычислите ЭДС гальванических элементов.

Решение. Опустим кобальтовую и никелевую пластины в растворы нитрата кобальта и никеля соответственно. Схема гальванического элемента:



Стандартные электродные потенциалы

$$E^0_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0} = -0,28 \text{ В},$$

$$E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0} = -0,25 \text{ В};$$

а) гальванический элемент работает в стандартных условиях. Основываясь на величинах стандартных электродных потенциалов, делаем вывод: **кобальт - анод, никель - катод.**

Уравнения электродных процессов:

Анод (Co): $\text{Co}^0 \rightarrow \text{Co}^{2+} + 2e^-$, процесс окисления.

Катод (Ni): $\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}^0$, процесс восстановления.

$$\text{ЭДС} = E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0} - E^0_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0}, \quad \text{ЭДС} = -0,25 - (-0,28) = 0,03 \text{ В};$$

б) рассчитаем отдельный электродный потенциал никелевого электрода в растворе нитрата с концентрацией 10^{-2} моль/л, пользуясь уравнением Нернста (5.2):

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0} = -0,25 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-2} = -0,31 \text{ В}.$$

Электродный потенциал кобальта стандартный, равный - 0,28 В.

В данных раствора в кобальт-никелевом гальваническом элементе **никель** является **анодом**, так как величина его электродного потенциала имеет более отрицательное значение (- 0,31 В), чем кобальта (- 0,28 В).

Уравнения электродных процессов:

Анод (Ni): $\text{Ni}^0 \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2e^-$, процесс окисления.

Катод (Co): $\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Co}^0$, процесс восстановления.

$$\text{ЭДС} = E^0_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0} - E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0}, \quad \text{ЭДС} = -0,28 - (-0,31) = 0,03 \text{ В}.$$

5.3. Задачи для самостоятельного решения

1. Пластины из хрома (Cr) погружены в растворы: одна - хлорида алюминия, другая - разбавленной серной кислоты, третья - хлорида железа (II). Укажите, в каком случае будет происходить реакция, и объясните почему. Напишите уравнения в молекулярном виде и электронные уравнения процессов.

2. Составьте схему гальванического элемента, в котором **цинк** играл бы роль **катода**. Напишите уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС, имея в виду, что электроды опущены в растворы собственных солей с концентрацией 10^{-3} моль/л.

3. Составьте схему, напишите уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из магниевой и хромовой пластин, опущенных в растворы собственных солей с концентрацией $C_{Mg^{2+}} = 10^{-2}$ моль/л, $C_{Cr^{3+}} = 10^{-2}$ моль/л. Изменится ли величина ЭДС, если концентрацию каждого раствора увеличить в 10 раз?

Тема 6. КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

6.1. Вопросы для подготовки к лабораторной работе

1. Определение и классификация коррозионных процессов по механизму протекания, по характеру коррозионной среды и по характеру разрушения поверхности металла.

2. Сущность химической и электрохимической коррозии.

3. Скорость коррозии и факторы, влияющие на неё.

4. Методы защиты металлов и сплавов от коррозии.

Литература: [1 – работа 14]; [2 гл. – 10, §§ 10.1...10.4].

Коррозия – это самопроизвольное разрушение металла в результате физико-химического взаимодействия его с окружающей средой.

Коррозия представляет собой окислительно-восстановительный гетерогенный процесс, происходящий на поверхности раздела фаз. Коррозия сопровождается окислением (разрушением) металла, в ходе которого образуются его оксиды, гидроксиды, соли.

По механизму протекания процесса различают химическую и электрохимическую коррозию.

Химическая коррозия характерна для сред, не проводящих электрический ток: атмосфера сухих газов, растворы неэлектролитов. Сущность химической коррозии сводится к непосредственному взаимодействию металла с окислителем окружающей среды без возникновения в системе электрического тока. Процесс окисления и восстановления при этом происходит на одних и тех же участках поверхности металла.

Коррозия по электрохимическому механизму происходит в электропроводящих средах: во влажной атмосфере и почве, в растворах электролитов.

Поверхность любого реального металла или сплава энергетически гетерогенна, то есть имеет участки, различающиеся по химической активности, в электропроводящей среде это приводит к возникновению и работе короткозамкнутых гальванических элементов (коррозионных элементов). Таким образом, сущность электрохимической коррозии сводится к возникновению и работе коррозионных элементов.

На более активных участках поверхности металла – **анодах** идет окисление металла: $Me^0 \rightarrow Me^{n+} + ne^-$, на менее активных участках поверхности металла – **катодах** идет восстановление окислителя.

Наиболее часто при электрохимической коррозии на катоде происходит восстановление ионов водорода или кислорода, растворенного в воде. Уравнения электродных процессов на катоде в различных средах приведены в табл. 6.1.

Таблица 6.1

Уравнения электродных процессов на катоде в различных средах

Реакция среды	Нейтральная	Кислая	Щелочная
Уравнения реакций	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ или $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2$ $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$

На скорость коррозии влияют как внутренние факторы (неоднородность металла по химическому и фазовому составу, дефекты кристаллической решетки, наличие примесей и др.), так и внешние (реакция среды, наличие ионов-активаторов коррозии, агрессивных газов и др.).

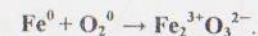
Многочисленные методы защиты металлов от коррозии в зависимости от механизма их действия условно делятся на следующие группы:

- а) легирование металлов; б) защитные покрытия;
в) электрохимическая защита; г) изменение свойств окружающей среды.

6.2. Решения типовых заданий

Задание 1. Конструкция из железа находится в атмосфере кислорода при повышенной температуре. По какому механизму протекает коррозионный процесс? Напишите уравнения реакции и укажите характерные особенности данного механизма.

Решение. Коррозия железа в атмосфере кислорода при высокой температуре будет протекать по химическому механизму, поскольку среда, с которой контактирует металл, не проводит электрический ток. Схема уравнения данного процесса:



Это окислительно-восстановительная реакция, так как её участники изменяют степень окисления. Электронные уравнения:

железо окисляется: $Fe^0 \rightarrow Fe^{3+} + 3e^-$, Fe^0 – восстановитель;

кислород восстанавливается: $O_2^0 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$, O_2^0 – окислитель.

Молекулярное уравнение реакции



Характерные особенности химической коррозии:

1. Электроны от восстановителя переходят непосредственно к окислителю;
2. Процесс окисления металла и восстановления окислителя происходит на одном и том же участке поверхности металла;
3. Процесс коррозии идет без возникновения электрического тока в системе.

Таким образом, сущность химической коррозии сводится к непосредственному взаимодействию металла с окислителем окружающей среды без возникновения в системе электрического тока.

Задание 2. Изделие из железа с примесью никеля находится во влажной среде, содержащей углекислый газ. Укажите, по какому механизму протекает коррозионный процесс, и напишите его уравнения. Каковы характерные особенности коррозии по электрохимическому механизму?

Решение. Углекислый газ взаимодействует с водой и образует слабую угольную кислоту $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$, которая диссоциирует по уравнению $\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$. Таким образом, раствор, в котором находится изделие, будет проводить электрический ток и окислителем в нем являются H^+ . Коррозия, следовательно, будет протекать по электрохимическому механизму.

Запишем возникший коррозионный элемент:



Железо Fe более активный металл ($E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\circ}} = -0,44 \text{ В}$), он является анодом, а Ni - катодом ($E^{\circ}_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{\circ}} = -0,25 \text{ В}$).

Схема электрохимической коррозии железа с примесью никеля в воде, содержащей углекислый газ, представлена на рис. 6.1

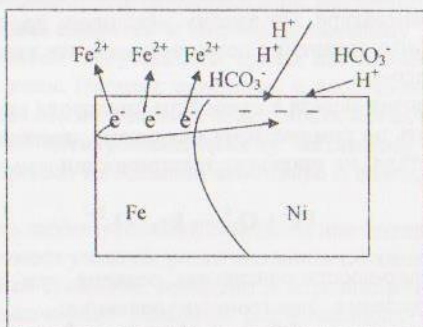


Рис.6.1. Схема электрохимической коррозии железа в кислой среде

На поверхности железа (анода) происходит процесс окисления.

Уравнение анодного процесса (анод Fe°): $\text{Fe}^{\circ} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$.

Железо в виде ионов Fe^{2+} переходит в раствор, а электроны перетекают на никель. Поверхность никеля заряжается отрицательно, к ней из раствора подходят катионы водорода, принимают электроны и восстанавливаются.

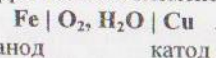
Уравнение катодного процесса (катод Ni°): $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$.

Характерные особенности коррозии по электрохимическому механизму:

1. Коррозия протекает через сопряженные процессы анодного окисления металла и катодного восстановления окислителя окружающей среды;
2. Процессы окисления и восстановления происходят на различных участках поверхности металла;
3. Процесс коррозии сопровождается направленным движением электронов внутри металла, то есть возникновением электрического тока.

Задание 3. Напишите уравнения процессов, протекающих при коррозии во влажной атмосфере конструкции из железа, контактирующей с медью.

Решение. Окислителем является кислород, растворенный в воде. Возникший в данном случае коррозионный элемент можно записать:



Железо Fe, как более активный металл ($E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\circ}} = -0,44 \text{ В}$) является анодом, а Cu - катодом ($E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{\circ}} = +0,34 \text{ В}$).

Уравнения электродных процессов:

анод (Fe): $\text{Fe}^{\circ} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$ - окисление;

катод (Cu): $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ - восстановление.

Задание 4. Возможно ли защитить изделие из железа от коррозии, если к нему приварить магниевый сплав (магниевую пластину)? Изделие находится в кислой среде. Ответ обоснуйте. Как называется данный метод защиты металлов от коррозии?

Решение. В данном случае коррозия будет протекать по электрохимическому механизму. Схематично возникший коррозионный элемент можно представить в виде $\text{Mg} | \text{H}^+ | \text{Fe}$. Стандартные электродные потенциалы металлов (табл. 5.1):

$$E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\circ}} = -0,44 \text{ В}; \quad E^{\circ}_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^{\circ}} = -2,36 \text{ В}.$$

В данной паре железо является катодом, магний — анодом. На электродах в растворе кислоты будут протекать следующие электродные процессы:

анод (Mg): $\text{Mg}^{\circ} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2e^-$ (процесс окисления);

катод (Fe): $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$ (процесс восстановления).

Как видно, железо не разрушается. Следовательно, изделие из железа можно защитить, приварив к нему пластину из магния. Это пример протекторного метода защиты.

Задача 5. Железо, покрытое оловом, находится во влажном воздухе. Какой из двух металлов будет корродировать при нарушении покрытия? Напишите уравнения электродных процессов. Укажите тип данного покрытия.

Решение. При нарушении покрытия будет происходить коррозия по электрохимическому механизму, окислителем в данном случае является растворенный в воде кислород. Возникший при этом коррозионный элемент можно схематично записать: $\text{Fe} | \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2 | \text{Sn}$.

Исходя из величин стандартных электродных потенциалов ($E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\circ}} = -0,44 \text{ В}$; $E^{\circ}_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{\circ}} = -0,14 \text{ В}$) заключаем, что **железо – анод, олово – катод**. Электродные процессы, протекающие на металлах, следующие:

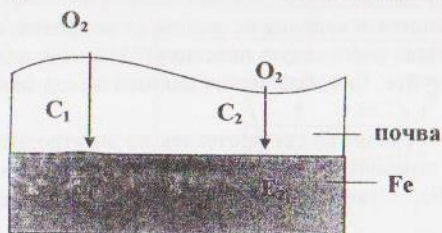
анод (Fe): $\text{Fe}^{\circ} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^{-}$ (процесс окисления);

катод (Sn): $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^{-} \rightarrow 4\text{OH}^{-}$ (процесс восстановления).

Железо в данном случае разрушается. В образовавшемся коррозионном элементе поврежденное покрытие является катодом, **покрытие**, следовательно, называется **катодным**.

Задание 6. Конструкция из стали (железа) находится во влажной почве, толщина которой неодинакова по длине изделия. По какому механизму протекает коррозионный процесс? Напишите уравнения происходящих процессов.

Решение. В данном примере окислителем будет растворенный во влаге почвы кислород. Концентрация кислорода у поверхности конструкции будет различной (рис.6.2). Там, где слой почвы толще, концентрация кислорода меньше (C_1), где тоньше – больше (C_2). В результате тот участок поверхности, концентрация кислорода у которого больше, имеет более положительный электродный потенциал (E_2), чем та часть поверхности, которая контактирует с почвой с меньшей концентрацией кислорода.



$C_1 < C_2$;
 E_2 имеет более положительное значение, чем E_1 .

Рис. 6.2. Схема коррозии стали при неодинаковой концентрации окислителя у поверхности металла

На участке поверхности с потенциалом E_1 образуется анодная зона, с потенциалом E_2 – катодная зона. Таким образом, коррозия будет протекать по электрохимическому механизму. Уравнения электродных процессов:

анод (E_1): $\text{Fe}^{\circ} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^{-}$ (процесс окисления);

катод (E_2): $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^{-} \rightarrow 4\text{OH}^{-}$ (процесс восстановления).

6.3. Задачи для самостоятельного решения

1. Можно ли проводить клепку стальных листов медью? Дайте ответ и приведите уравнения электродных процессов, происходящих при нахождении данного образца во влажном воздухе (электродный потенциал стали считайте равным стандартному электродному потенциалу железа).

2. Изделие из меди находится в атмосфере кислорода при повышенной температуре. По какому механизму протекает коррозионный процесс? Напишите уравнения реакции и укажите характерные особенности данного механизма.

3. Изделие из железобетона находится во влажном воздухе. Какая часть стальной арматуры будет разрушаться - находящаяся в бетоне или непосредственно контактирующая со средой? По какому механизму будет протекать коррозионный процесс? Напишите уравнения протекающих при этом процессов.

4. В раствор кислоты поместили оцинкованное железо (железо, покрытое цинком). Какой из двух металлов будет разрушаться, если покрытие нарушено? Напишите уравнения электродных процессов, происходящих при этом. К какому типу относится данное покрытие?

5. Две железные пластины, частично покрытые одна оловом, другая хромом, находятся в растворе кислоты. В каком случае образуется ржавчина? Почему? Напишите уравнения происходящих при этом электродных процессов.

6. В чем заключается сущность катодной защиты металлов от коррозии? Какие процессы протекают на катоде, что используется в качестве анода? Приведите уравнения этих процессов.

7. Присутствие примесей каких металлов (более или менее активных) усиливает коррозионное разрушение основного металла? Рассмотрите коррозию цинка, содержащего примеси меди. Напишите уравнения электродных процессов для образца, находящегося во влажном воздухе.

Тема 7. ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

7.1. Вопросы для подготовки к лабораторной работе

1. Сущность электролиза. Роль перенапряжения при электролизе.
2. Последовательность восстановления окислителей на катоде и окисления восстановителей на аноде при электролизе расплавов и растворов электролитов.
3. Электролиз с инертным и активным анодом.
4. Законы электролиза.

Литература: [1 – работа 15]; [2 – гл. 9, §§ 9.6, 9.7].

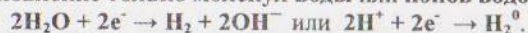
Электролизом называют совокупность процессов, происходящих на электродах при прохождении постоянного электрического тока через расплав или раствор электролита.

Катод - электрод, на котором идёт процесс восстановления, подключён к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного электрического тока. Анод - электрод, на котором идёт процесс окисления, подключён к положительному полюсу внешнего источника постоянного электрического тока.

При прохождении электрического тока через электрохимическую систему потенциалы электродов изменяются. Изменение потенциала электрода при прохождении электрического тока называется поляризацией или перенапряжением. В результате поляризации потенциал катода становится более отрицательным, потенциал анода – более положительным.

Если в расплаве или растворе присутствуют несколько окислителей, то первым на катоде будет восстанавливаться наиболее сильный, то есть тот, потенциал которого будет наиболее положительным (или менее отрицательным). Вследствие замедленности катодной реакции выделения H_2 , водородного перенапряжения, на катоде удастся осадить некоторые металлы, потенциалы которых более отрицательны, чем потенциал восстановления ионов водорода. Таким образом, при электролизе водных растворов электролитов на катоде возможны следующие процессы:

1. Восстановление только молекул воды или ионов водорода:



Реакция протекает в растворах, содержащих ионы металлов, стандартный электродный потенциал которых отрицательнее $E^0_{Al^3+/Al^0}$ (Mg^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} ...).

2. Восстановление молекул воды или ионов водорода:

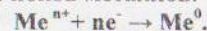


и восстановление ионов металлов:



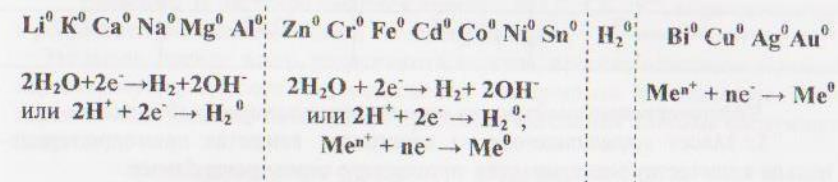
Данные процессы характерны для растворов, содержащих ионы металлов, потенциал восстановления которых мало отличается от потенциала водородного электрода (Zn^{2+} , Sn^{2+} , Cd^{2+} , ...). Выделение водорода на многих металлах происходит с более высоким перенапряжением по сравнению с перенапряжением выделения многих металлов. Это приводит к тому, что при определенной плотности тока потенциалы выделения водорода и металла становятся примерно одинаковыми.

3. Восстановление ионов металлов:



Процесс характерен для растворов, содержащих окислители, электродные потенциалы восстановления которых имеют положительные значения (Cu^{2+} , Ag^+ , Bi^{3+} ...).

Уравнения катодных процессов при электролизе водных растворов солей различных металлов приведены на следующей схеме:



На аноде окисляется первым наиболее сильный восстановитель - вещество, имеющее наиболее отрицательный электродный потенциал.

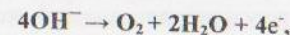
Процессы, происходящие на аноде, зависят не только от природы электролита, но и от материала, из которого сделан анод. Различают инертные (Au , Pt , графит,...) и активные аноды (Cu , Sn , Ni ,...). Активные аноды окисляются при электролизе. Инертные аноды не окисляются, на их поверхности идут процессы окисления либо ионов кислотных остатков, либо молекул воды.

На инертном аноде при электролизе водного раствора, содержащего анионы бескислородных кислот (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}), будут окисляться галогенид-анионы вследствие высокого перенапряжения выделения кислорода.

При электролизе водного раствора с кислородсодержащими анионами (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^-) на аноде будут окисляться молекулы воды:



или ионы OH^- :



поскольку потенциалы окисления анионов значительно больше потенциала окисления воды или ионов OH^- .

При рассмотрении процессов, протекающих на электродах при электролизе, необходимо помнить, что потенциалы водородного и кислородного электродов зависят от реакции среды (pH) (табл. 7.1).

Таблица 7.1

Потенциалы водородного и кислородного электродов при различных значениях рН среды (Т = 298 К, р = 101 кПа)

рН	0	7	14
$E_{\text{водородного электрода}}, \text{В}$	0,00	-0,41	-0,83
$E_{\text{кислородного электрода}}, \text{В}$	+1,23	+0,82	+0,40

Количественно электролиз описывается законами Фарадея:

1. Масса выделившегося на электродах вещества прямо пропорциональна количеству электричества, протекшего через электролизёр.
2. Для выделения на электроде 1 моля эквивалента любого вещества необходимо затратить одно и то же количество электричества, равное числу Фарадея: $F = 96500 \text{ Кл/моль}$.

Обобщая оба закона Фарадея, можно записать

$$m = \frac{M_z \cdot I \cdot t}{96500} \quad (7.1)$$

где m - масса вещества, выделившегося на электроде, г; I - сила тока, А; t - продолжительность электролиза, с; M_z - молярная масса эквивалента, моль/л.

7.2. Решения типовых заданий

Задание 1. В какой последовательности восстанавливаются катионы при электролизе смеси растворов нитратов натрия, серебра, цинка? Ответ обоснуйте.

Решение. В растворе имеются молекулы H_2O и катионы Na^+ , Ag^+ , Zn^{2+} , образовавшиеся в результате диссоциации солей.

На катоде, прежде всего, разряжаются катионы, процесс восстановления которых характеризуется наиболее положительным электродным потенциалом. Стандартные электродные потенциалы процессов (табл. 5.1 и 7.1)

$$\begin{aligned} E_{\text{Na}^+/\text{Na}}^0 &= -2,71 \text{ В}, & E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 &= +0,80 \text{ В}, \\ E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 &= -0,76 \text{ В}, & E_{\text{H}_2\text{O}/\frac{1}{2}\text{H}_2, \text{OH}^-} &= -0,41 \text{ В}. \end{aligned}$$

Таким образом, первым восстанавливается Ag^+ , так как потенциал данного процесса наиболее положительный. Молекулы H_2O и ионы Zn^{2+} восстанавливаются одновременно, несмотря на некоторое различие их стандартных электродных потенциалов. Связано это с тем, что водород выделяется с большим перенапряжением. В результате потенциалы обоих восстановительных процессов при высокой плотности тока примерно одинаковы. Ионы Na^+ из водных растворов не восстанавливаются, т.к. их потенциал значительно

отрицательнее электродного потенциала водородного электрода в нейтральной среде.

Задание 2. Укажите, в какой последовательности окисляются анионы при электролизе смеси растворов сульфата, хлорида и сульфида калия. Ответ обоснуйте.

Решение. В растворе имеются анионы SO_4^{2-} , Cl^- , S^{2-} , образовавшиеся в результате диссоциации солей, и молекулы H_2O .

На аноде, прежде всего, разряжаются анионы, процесс окисления которых характеризуется наиболее отрицательным электродным потенциалом. Стандартные электродные потенциалы процессов окисления анионов следующие (табл. 5.1):

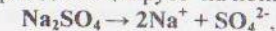
$$\begin{aligned} E_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/2\text{SO}_4^{2-}}^0 &= +2,01 \text{ В}, & E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 &= +1,36 \text{ В}, \\ E_{\text{S}^{2-}/\text{S}}^0 &= +0,45 \text{ В}, & E_{\text{H}_2\text{O}/\frac{1}{2}\text{O}_2, 2\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^0 &= +0,82 \text{ В}. \end{aligned}$$

Первыми, как видно, окисляются ионы S^{2-} как более сильные восстановители. Потенциал кислородного электрода отрицательнее потенциала восстановления Cl^- . Однако, выделение кислорода протекает со значительно более высоким перенапряжением, чем выделение хлора. В результате на аноде сначала выделяется хлор и только потом кислород. Ионы SO_4^{2-} из водных растворов не окисляются, т.к. их потенциал значительно положительнее электродного потенциала кислородного электрода в нейтральной среде.

Задание 3. Составьте уравнения реакций, протекающих на электродах, при электролизе водного раствора сульфата натрия в случае инертного анода и катода из меди.

Решение. Анод инертный (угольный электрод).

В воде сульфат натрия диссоциирует на ионы по уравнению



в растворе, следовательно, присутствуют

катионы Na^+ , анионы SO_4^{2-} и молекулы H_2O .

Возможные участники электродного процесса:

$$\begin{aligned} \text{на катоде (-)} & & \text{на аноде (+)} \\ \text{Na}^+ (E_{\text{Na}^+/\text{Na}}^0 &= -2,71 \text{ В}), & \text{H}_2\text{O} (E_{\text{H}_2\text{O}/\frac{1}{2}\text{O}_2, 2\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^0 &= +0,82 \text{ В}), \\ \text{H}_2\text{O} (E_{\text{H}_2\text{O}/\frac{1}{2}\text{H}_2, \text{OH}^-}^0 &= -0,41 \text{ В}), & \text{SO}_4^{2-} (E_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/2\text{SO}_4^{2-}}^0 &= +2,01 \text{ В}). \end{aligned}$$

Уравнения электродных процессов:

на катоде: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$, так как электродный потенциал этого процесса наименее отрицателен;

на аноде: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$, так как потенциал данного процесса имеет наименее положительное значение.

Суммарной является реакция разложения воды:



Активный анод (медный электрод):

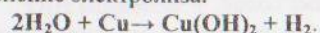
На катоде происходит тот же процесс, что и в первом случае:



На аноде возможно окисление H_2O , SO_4^{2-} и Cu^0 , но так как потенциал окисления меди более отрицателен (менее положителен) ($E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} = +0,34 \text{ В}$), чем остальные, то реально идет окисление медного анода:



Суммарное уравнение электролиза:



Задание 4. Рассчитайте, сколько времени необходимо проводить электролиз расплава хлорида натрия NaCl при силе тока 3А, чтобы на катоде выделилось 4,6 г натрия?

Решение. Согласно закону Фарадея (7.1) $m = \frac{M_3 \cdot I \cdot t}{96500}$.

где m - масса вещества, выделившаяся при электролизе на электродах, г;

I - сила тока, А;

t - продолжительность электролиза, с;

M_3 - молярная масса эквивалента вещества, моль/л.

Отсюда $t = \frac{m \cdot 96500}{M_3 \cdot I}$.

Молярная масса эквивалента натрия равна его молярной массе:

$$M_3\text{Na} = M_{\text{Na}} = 23 \text{ г/моль}.$$

$I = 2\text{ А}$. Подставив значения в формулу, получаем

$$t = 4,6 \cdot 96500 / 23 \cdot 2 = 9650 \text{ с или } 2,68 \text{ часа}.$$

Задача 5. Рассчитайте, сколько граммов меди выделилось на катоде при электролизе раствора CuSO_4 в течение 1 ч при силе тока 4 А?

Решение. Согласно закону Фарадея (7.1) $m = \frac{M_3 \cdot I \cdot t}{96500}$.

где m - масса вещества, выделившаяся при электролизе на электродах;

I - сила тока, А;

t - продолжительность электролиза, с;

M_3 - молярная масса эквивалента вещества, моль/л.

Молярная масса эквивалента меди равна $M_{3\text{Cu}} = \frac{M_{\text{Cu}}}{2}$ г/моль,

$$M_{3\text{Cu}} = 63,5 / 2 = 31,8 \text{ г/моль}.$$

$I = 4\text{ А}$, $t = 1 \cdot 60 \cdot 60 = 3600 \text{ с}$. Подставив значение в формулу, получаем

$$m = 31,8 \cdot 4 \cdot 3600 / 96500 = 4,7 \text{ г}.$$

7.3. Задачи для самостоятельного решения

1. Укажите, в какие из указанных ионов S^{2-} , SO_4^{2-} , Br^- могут окисляться на инертном аноде при электролизе растворов их солей и в какой последовательности. Ответ обоснуйте.

2. Электролиз раствора нитрата серебра AgNO_3 проводили при силе тока 2 А в течение 4 часов. Сколько граммов серебра выделилось на катоде? Напишите уравнения электродных процессов, протекающих на электродах (анод инертный).

3. Составьте уравнения электродных процессов, протекающих на электродах при электролизе водного раствора хлорида олова SnCl_2 , в случае инертного анода и анода, изготовленного из олова.

4. В практике очистки сточных вод используется электрофлотация, где тонкодиспергированный газ (кислород) получается электролизом обрабатываемой воды. Напишите уравнения электродных процессов, происходящих при электролизе воды. Анод инертный.

5. Кадмиевые покрытия, защищающие железо от коррозии, получают электроосаждением. Напишите уравнения электродных процессов, происходящих при электролизе водного раствора сульфата кадмия CdSO_4 с кадмиевым анодом и катодом из железа.

7.4. Вопросы и типовой вариант контрольной работы

Вопросы

1. Понятие об электродных потенциалах. Зависимость электродных потенциалов от природы электродов и концентрации растворов.
2. Ряд напряжений, выводы из него. Электронные уравнения реакций.
3. Гальванический элемент - химический источник электрического тока:
 - а) схема гальванического элемента;
 - б) механизм действия;
 - в) электродвижущая сила гальванического элемента.

Литература: [1- работа 13], [2 - гл.9, §§ 9.1 - 9.3].

4. Определение и классификация коррозионных процессов.
5. Коррозия по химическому механизму.
6. Коррозия по электрохимическому механизму.
7. Основные методы защиты металлов от коррозии. Суть действия каждого из них.
8. Процессы, происходящие при нарушении катодных и анодных покрытий (на конкретных примерах).

9. Катодная и протекторная защита металлов. В чем их сходство и различие?

Литература: [1 – работа 14], [2 – гл. 10, §§ 10.1...10.4].

10. Сущность электролиза. Последовательность разряда ионов при электролизе.

11. Анодное окисление и катодное восстановление.

12. Электролиз с растворимым и нерастворимым анодом.

13. Законы Фарадея. Применение электролиза.

Литература: [1 – работа 15], [2 – гл.9, §§ 9.5-9.7].

Типовой вариант контрольной работы

1. Цинковые пластины погружены одна в раствор сульфата магния, другая – сульфата кадмия. В каком случае будет происходить реакция? Ответ обоснуйте, напишите молекулярные и электронные уравнения соответствующих реакций.

2. Составьте схему, напишите уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из железной и никелевой пластин, опущенных в растворы собственных солей с концентрациями $C_{Fe^{2+}} = 10^{-1}$ моль/л, $C_{Ni^{2+}} = 10^{-2}$ моль/л. Изменится ли величина ЭДС, если концентрацию каждого раствора уменьшить в 10 раз? Ответ подтвердите расчетом.

3. Луженое железо (железо, покрытое оловом) находится во влажном воздухе. Какой из металлов будет разрушаться, если покрытие нарушено? Почему? Напишите уравнения электродных процессов, происходящих при этом.

4. В какой последовательности будут окисляться на аноде ионы фтора, брома, йода при электролизе смеси расплава солей? Ответ обоснуйте и напишите уравнения электродных процессов, происходящих при электролизе раствора йодида цинка ZnJ_2 (анод инертный).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лабораторный практикум по химии: учеб. Пособие / под общ. ред. В.В. Заречанской; Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т. – Воронеж, 2005. – 179 с.
2. Коровин Н.В. Общая химия. – М.: Высш. шк., 2000. – 558 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
Тема 1. Определение тепловых эффектов химических реакций. Оценка возможности самопроизвольного протекания процессов.....	3
Тема 2. Скорость химических реакций.....	8
Тема 3. Химическое равновесие.....	12
Тема 4. Окислительно-восстановительные реакции.....	16
Тема 5. Химическая активность металлов.....	20
Тема 6. Коррозия и защита металлов.....	26
Тема 7. Электролиз водных растворов электролитов.....	31
Библиографический список.....	39