

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕ-
ЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ДГТУ)**

Кафедра «Химические технологии нефтегазового комплекса»

**Методические указания
и варианты заданий для выполнения контрольной работы
по дисциплине
«Термодинамика и кинетика электродных процессов»
для студентов магистратуры заочной формы обучения
по направлению 18.04.01**

**Ростов-на-Дону
2018**

Перечень вопросов для подготовки к экзамену

1. ЭДС электрохимической системы. Теории возникновения. Скачки потенциалов. Связь гальвани- и вольта-потенциалов на границе двух металлов.
2. Электродные потенциалы. Развитие теории электродного потенциала. Осмотическая теория.
3. Электродные потенциалы. Развитие теории электродного потенциала. Кинетическая теория.
4. Электродные потенциалы. Развитие теории электродного потенциала. Гидротационная теория.
5. Экспериментальная проверка теории электрокинетических явлений. Электрокапиллярные явления.
6. Основные уравнения термодинамики электрокапиллярных явлений. Нулевые точки металлов.
7. Теории строения двойного электрического слоя. Качественные и количественные аспекты.
8. Развитие количественных представлений теории ДЭС. Сопоставление уравнений с экспериментальными данными.
9. Примеры равновесной и неравновесной электрохимической системы. Виды поляризации и перенапряжения.
10. Теория стационарной диффузии на неподвижном твердом электроде для катодных процессов. Вывод уравнений, их анализ.
11. Типы анодных процессов. Уравнения диффузионной кинетики для анодных процессов, их анализ.
12. Вывод уравнения диффузионного перенапряжения для катодного процесса на неподвижном твердом электроде с учетом миграции.
13. Механизмы массопереноса. Диффузионное перенапряжение. Основные уравнения диффузионной кинетики на неподвижном твердом электроде.
14. Диффузионная кинетика. Физический смысл предельных катодных и анодных токов. Влияние внешних факторов на предельные токи.

15. Простые и сложные окислительно-восстановительные реакции в условиях диффузионного перенапряжения.

16. Теория стационарной диффузии в движущейся среде. Теория Нернста. Недостатки теории. Теория Прандтля-Левича.

17. Теория конвективной диффузии на вращающемся электроде. Вывод формулы для тока и толщины диффузионного слоя на вращающемся электроде. Вращающийся электрод с кольцом. Применение вращающегося электрода.

18. Теория нестационарной диффузии на твердом неподвижном и сферическом электродах.

19. Особенности стационарной диффузии на жидком электроде. Уравнение качественной полярографии. Понятие о полярографическом спектре и потенциале полуволны.

20. Основы классической полярографии. Уравнения качественной и количественной полярографии. Вывод, анализ. Полярографические максимумы.

21. Осциллографическая полярография. Уравнение Рендлса-Шевчика. Диагностические критерии диффузионного процесса.

22. Вывод основного уравнения электрохимической кинетики. Кинетические параметры электродного процесса. Их физический смысл.

23. Обоснование теории замедленного разряда. Теория элементарного акта Гориучи-Поляни. Обычный, безбарьерный и безактивационный разряд.

24. Кинетические уравнения теории замедленного разряда М. Фольмера и Т. Эрдей-Груза.

25. Влияние строения ДЭС на уравнения электрохимической кинетики.

26. Уравнение Тафеля. Тафелевы константы, их зависимость от внешних факторов.

27. Суммарная и частные поляризационные кривые в условиях электрохимического перенапряжения, их анализ.

28. Основные уравнения электрохимической кинетики: уравнения поляризационной кривой при малых и больших перенапряжениях, уравнение Тафеля. Константы в уравнении Тафеля.

29. Перенапряжение химической реакции. Уравнение поляризационной кривой в условиях медленной гомогенной химической реакции. Его анализ.

30. Перенапряжение химической реакции. Уравнение поляризационной кривой в условиях медленной гетерогенной химической реакции на примере рекомбинации атомов водорода.

31. Фазовое перенапряжение. Поляризация при образовании двух- и трехмерных зародышей.

32. Сложные электрохимические реакции. Смешанная кинетика. Наложение перенапряжения диффузии и замедленного переноса заряда.

33. Сопряженные электрохимические реакции на примере ионизации металла и выделения водорода.

34. Сопряженные электрохимические реакции на примере процесса цементации.

35. Параллельные электрохимические реакции, условия протекания, конкретные примеры.

36. Стадийные электрохимические реакции. Порядки реакций, их определение.

Контрольная работа

Задание 1

Для гальванического элемента, заданного в виде схемы (табл. 1):

- Определите, какой электрод является анодом, а какой – катодом.
- Напишите уравнения электродных процессов.
- Составьте уравнение токообразующей реакции.
- Укажите направление движения электронов во внешней цепи.

Таблица 1 – Варианты задания 1

№ п/п	Схема гальванического эле- мента	№ п/п	Схема гальванического эле- мента
1	$\text{Cr} \text{Cr}^{3+} \text{Co}^{2+} \text{Co}$	11	$\text{Pb} \text{Pb}^{2+} \text{Cr}^{3+} \text{Cr}$
2	$\text{Al} \text{Al}^{3+} \text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	12	$\text{Sn} \text{Sn}^{2+} \text{Ti}^{2+} \text{Ti}$
3	$\text{Bi} \text{Bi}^{3+} \text{Fe}^{2+} \text{Fe}$	13	$\text{Co} \text{Co}^{2+} \text{Bi}^{3+} \text{Bi}$
4	$\text{Cu} \text{Cu}^{2+} \text{Ni}^{2+} \text{Ni}$	14	$\text{Fe} \text{Fe}^{3+} \text{Zn}^{2+} \text{Zn}$
5	$\text{Mg} \text{Mg}^{2+} \text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	15	$\text{Al} \text{H}^+ \text{Fe}$
6	$\text{Fe} \text{H}^+ \text{Co}$	16	$\text{Mg} \text{Mg}^{2+} \text{Mn}^{2+} \text{Mn}$
7	$\text{Ag} \text{Ag}^+ \text{Cd}^{2+} \text{Cd}$	17	$\text{Ni} \text{H}^+ \text{Sn}$
8	$\text{Ni} \text{Ni}^{2+} \text{Pb}^{2+} \text{Pb}$	18	$\text{Ti} \text{Ti}^{2+} \text{Cr}^{3+} \text{Cr}$
9	$\text{Cd} \text{H}^+ \text{Mn}$	19	$\text{V} \text{V}^{2+} \text{Co}^{2+} \text{Co}$
10	$\text{Zn} \text{Zn}^{2+} \text{Ag}^+ \text{Ag}$	20	$\text{Cu} \text{H}^+ \text{Fe}$

Задание 2

Гальванический элемент состоит из металлов Me(1) и Me(2) (табл. 2), погруженных в растворы солей этих же металлов соль(1) и соль(2) с молярной концентрацией C(1) и C(2) соответственно.

- Составьте схему гальванического элемента.
- Вычислите значения равновесных потенциалов электродов.
- Укажите анод и катод.
- Вычислите значение ЭДС.

- Напишите уравнения электродных процессов.
- Составьте уравнение реакции, лежащей в основе работы гальванического элемента и укажите направление ее самопроизвольного протекания.

Таблица 2 – Варианты задания 2

№ п/п	Me(1)	Me(2)	Соль(1)	Соль(2)	C(1), М	C(2), М
1	Pb	Zn	Pb(NO ₃) ₂	Zn(NO ₃) ₂	0,1	0,1
2	Zn	Fe	ZnSO ₄	FeSO ₄	1	0,1
3	Cu	Al	CuCl ₂	AlCl ₃	0,01	0,1
4	Al	Zn	AlCl ₃	ZnCl ₂	0,1	0,01
5	Zn	Fe	ZnSO ₄	FeSO ₄	0,1	1
6	Fe	Ag	Fe(NO ₃) ₂	AgNO ₃	1	0,1
7	Cr	Zn	CrCl ₂	ZnCl ₂	0,01	0,1
8	Ni	Cu	NiSO ₄	CuSO ₄	0,1	0,01
9	Co	Ni	CoSO ₄	NiSO ₄	1	0,1
10	Cu	Sn	CuCl ₂	SnCl ₂	0,1	0,1
11	Hg	Ag	Hg(NO ₃) ₂	AgNO ₃	0,1	0,01
12	Cu	Ag	Cu(NO ₃) ₂	AgNO ₃	0,1	1
13	Mg	Sn	MgCl ₂	SnCl ₂	0,1	0,01
14	Hg	Mg	Hg(NO ₃) ₂	Mg(NO ₃) ₂	1	0,01
15	Pb	Fe	Pb(NO ₃) ₂	Fe(NO ₃) ₂	0,1	1
16	Cr	Cu	CrSO ₄	CuSO ₄	0,01	0,1
17	Fe	Mg	Fe(NO ₃) ₂	Mg(NO ₃) ₂	1	0,1
18	Ag	Fe	AgNO ₃	Fe(NO ₃) ₂	0,1	1
19	Cr	Al	Cr ₂ (SO ₄) ₃	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,1	0,01
20	Al	Co	AlCl ₃	CoCl ₂	0,1	0,1

Задание 3

Электролиз водного раствора электролита проводили в течение времени t (мин) при силе тока I (А). На одном из электродов выделилось вещество В массой $m(B)$, (выход по току принят 100 %). Найдите неизвестную величину X , используя данные табл. 3.

Таблица 3 – Варианты задания 3

№ п/п	Раствор электролита	t , мин	I , А	В-во В	$m(B)$, г
1	$ZnSO_4$	X	5	O_2	0,75
2	$NiCl_2$	45	X	Ni	0,99
3	$Cu(NO_3)_2$	15	3	Cu	X
4	$CuCl_2$	X	0,2	Cl_2	0,09
5	$Pb(NO_3)_2$	18	X	Pb	2,32
6	$Ni(NO_3)_2$	40	4	O_2	0,80
7	$CoSO_4$	X	0,1	Co	0,09
8	$FeCl_3$	35	X	Cl_2	0,39
9	$CrCl_3$	16	6	Cr	X
10	$Zn(NO_3)_2$	X	3	H_2	0,05
11	$MnSO_4$	30	X	O_2	1,49
12	$NiCl_2$	15	0,7	Cl_2	X
13	$CdSO_4$	X	0,5	Cd	0,41
14	$Cd(NO_3)_2$	40	X	O_2	0,80
15	$ZnSO_4$	38	1,5	Zn	X
16	$ZnCl_2$	X	2,5	Cl_2	0,66
17	$AgNO_3$	32	11	Ag	X
18	$ZnSO_4$	10	X	O_2	0,34
19	$Cu(NO_3)_2$	X	12	Cu	5,97
20	$CuSO_4$	17	4	O_2	X

Задание 4

При электролизе водного раствора электролита (электроды инертные) на одном из электродов выделился газ В массой m (В), количеством n (В) или объемом v (В) (табл. 4).

- Составьте электронные уравнения электродных процессов.
- Вычислите массу вещества, выделившегося на втором электроде электролизера.
- Определите, какие вещества могут образоваться в прикатодном или прианодном пространстве, и вычислите их массы.

Таблица 4 – Варианты задания 4

№ п/п	Электролит	Газ В	m (В), n (В) или v (В)	№ п/п	Электролит	Газ В	m (В), n (В) или v (В)
1	K_2SO_4	O_2	0,02 моль	11	CS_2SO_4	O_2	0,25 моль
2	$NaCl$	Cl_2	3,55 г	12	$RbNO_3$	H_2	4,48 л (н.у.)
3	$Ba(NO_3)_2$	H_2	0,1 моль	13	KNO_3	H_2	4 г
4	$CaCl_2$	H_2	0,2 г	14	Li_2SO_4	O_2	5,6 л (н.у.)
5	$NaNO_3$	O_2	2,24 л (н.у.)	15	KCl	Cl_2	22,4 л (н.у.)
6	$LiBr$	Br_2	0,05 моль	16	$BaCl_2$	H_2	0,01 моль
7	$Ca(NO_3)_2$	H_2	0,125 моль	17	Na_2SO_4	H_2	5 г
8	$CsBr$	Br_2	5,6 л (н.у.)	18	$CsBr$	Br_2	0,1 моль
9	Na_2SO_4	O_2	2 моль	19	$Ca(NO_3)_2$	O_2	0,8 г
10	$BaCl_2$	Cl_2	7,1 г	20	$LiCl$	H_2	0,05 моль

Примеры выполнения заданий

Пример 1

Гальванический элемент состоит из кадмиевого и серебряного электродов, погруженных в раствор соляной кислоты.

Составьте схему гальванического элемента, напишите электронные уравнения электродных процессов и токообразующей реакции. Укажите направление движения электронов во внешней цепи.

Решение

Поскольку стандартный потенциал кадмиевого электрода $E_{Cd^{2+}/Cd}^0 = -0,40$ В меньше, чем стандартный потенциал серебряного электрода $E_{Ag^+/Ag}^0 = 0,80$ В, анодом будет кадмий, а катодом – серебро.

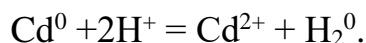
Схема заданного гальванического элемента имеет вид



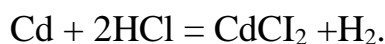
Составим электронные уравнения электродных процессов и токообразующей реакции.

На аноде: $\text{Cd}^0 - 2\bar{e} = \text{Cd}^{2+}$ окисление; восстановитель.

На катоде: $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2^0$ восстановление; окислитель;



В молекулярной форме токообразующая реакция имеет вид



Во внешней цепи движение электронов происходит от анода к катоду, то есть от кадмиевого электрода к серебряному.

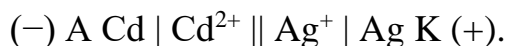
Пример 2

Гальванический элемент составлен из кадмиевого и серебряного электродов, погруженных в растворы нитрата кадмия и нитрата серебра с концентрациями 0,01 моль/л и 0,001 моль/л соответственно.

Составьте схему гальванического элемента, напишите уравнения реакции, лежащей в основе работы данного гальванического элемента и определите направление ее протекания.

Решение

Схема заданного гальванического элемента имеет вид:

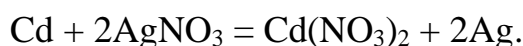
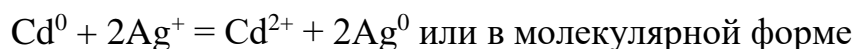


Анодом является кадмиевый электрод, так как значение стандартного потенциала кадмия значительно меньше стандартного потенциала серебра и различие в концентрациях электролитов не приведет к принципиальному изменению соотношения потенциалов электродов.

Запишем уравнения электродных процессов и на их основе реакции, лежащей в основе работы гальванического элемента (токообразующей реакции).

На аноде: $\text{Cd}^0 - 2\bar{e} = \text{Cd}^{2+}$ окисление; восстановитель.

На катоде: $\text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}^0$ восстановление; окислитель.



Вычислим равновесные потенциалы электродов по уравнению Нернста:

$$E_K = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg[\text{Ag}^+] = 0,80 + 0,059 \lg 10^{-3} = 0,68 \text{ В.}$$

$$E_A = E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 + 0,03 \lg[\text{Cd}^{2+}] = -0,40 + 0,03 \lg 10^{-2} = -0,46 \text{ В.}$$

Найдем значение ЭДС и установим направление протекания токообразующей реакции.

$$\text{ЭДС} = E_{\text{э}} = E_K - E_A = 0,68 - (-0,46) = 1,14 \text{ В.}$$

Поскольку $\text{ЭДС} > 0$, то $\Delta G < 0$ и токообразующая реакция протекает самопроизвольно в прямом направлении, кадмий окисляется, а серебро восстанавливается.

Пример 3

При какой силе тока проводили электролиз, если при электролизе раствора в течение 1 ч 40 мин 25с на катоде выделилось 0,7 л (н.у.) водорода при 50 %-ном выходе по току?

Решение

Из формулы объединенного закона Фарадея с учетом выхода по току η следует:

$$I = \frac{V(\text{H}_2) \cdot F}{V_{\text{эк}}(\text{H}_2) \cdot t \cdot \eta}$$

Эквивалентный объем водорода при н.у. $V_{\text{эк}}(\text{H}_2) = \frac{1}{z} V_{\text{м}}(\text{H}_2) = \frac{1}{2} \cdot 22,4 = 11,2$ л/моль. Время электролиза 1 ч 40 мин 25 с = 6025 с.

$$I = \frac{0,7 \cdot 96500}{11,2 \cdot 6025 \cdot 0,5} = 2 \text{ А.}$$

Электролиз проводили при силе тока 2 А.

Пример 4

При электролизе раствора CuSO_4 на аноде выделилось 168 см³ газа (н.у.). Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах, и вычислите, какая масса меди выделилась на катоде.

Какое вещество и в каком количестве образовалось в прианодном пространстве?

Решение

Так как SO_4^{2-} – анион кислородсодержащей кислоты, на аноде будут окисляться молекулы воды.

Процесс на аноде: $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$.

Процесс на катоде: $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$.

Согласно закону Фарадея, на электродах выделяются равные эквивалентные количества веществ, кислорода и меди.

$$n_{\text{эк}}(\text{O}_2) = n_{\text{эк}}(\text{Cu}) \text{ или}$$

$$\frac{V(O_2)}{V_{\text{эк}}(O_2)} = \frac{m(\text{Cu})}{M_{\text{эк}}(\text{Cu})}, \text{ откуда}$$

$$m(\text{Cu}) = \frac{V(O_2) \cdot M_{\text{эк}}(\text{Cu})}{V_{\text{эк}}(O_2)} = \frac{168 \cdot 31,77}{5600} = 0,953 \text{ г.}$$

Отрицательно заряженные ионы SO_4^{2-} будут направляться к аноду электролизера, но из-за высокого потенциала разряда окисляться не будут. Вместе с образующимися в анодной реакции ионами H^+ они образуют в прианодном пространстве серную кислоту. Количество образовавшейся H_2SO_4 эквивалентно количеству всех других продуктов электролиза:

$$n_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = n_{\text{эк}}(O_2) = n_{\text{эк}}(\text{Cu}).$$

Масса серной кислоты

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{V(O_2) \cdot M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V_{\text{эк}}(O_2)} = \frac{168 \cdot 49}{5600} = 1,47 \text{ г.}$$

Рекомендуемые литературные источники

1. Дамаскин, Б.Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. – СПб.: Лань, 2015 (http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=58166)
2. Миомандр, Ф. Электрохимия / Ф. Миомандр, С. Садки. – М.: технология, 2008 (<https://www.twirpx.com/file/1935474/>)
3. Лукомский, Ю.Я. Физико-химические основы электрохимии / Ю.Я. Лукомский, Ю.Д. Гамбург. – Долгопрудный: Изд. дом «Интеллект», 2008 (<https://www.twirpx.com/file/349115/>)
4. Афанасьев, Б.Н. Физическая химия / Б.Н. Афанасьев, Ю.П. Акулова. – СПб.: Лань, 2012 (http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=4312)
5. Макаров, А.Г. Теоретические и практические основы физической химии / А.Г. Макаров, М.О. Сигида, Д.А. Раздобрев. – Оренбург: ОГУ, 2015 (<http://iprbookshop.ru/52335>)