Самопроизвольное ОВР?

$SO_4^{2-} + 4H_2O + 6e^- \rightleftarrows S + 8OH^-$ $\quad \varphi_{SO_4^{2-}/S} = -0{,}75\,В$

$S + 2e^- \rightleftarrows S^{2-}$ $\quad \varphi_{S/S^{2-}} = -0{,}48\,В$ $\Rightarrow$

$\Delta_r G^\circ_{298} < 0$ т.е. $E > 0$ $\quad \varphi^\circ_{S/S^{2-}} > \varphi^\circ_{SO_4/S}$

$E^\circ = \underbrace{\varphi^\circ_{Ox/Red}}_{\text{ок-л}} - \underbrace{\varphi^\circ_{Ox/Red}}_{\text{восст}}$ $\quad$ S-ox сильн $\quad$ S-восст.

Восст

$\Rightarrow S + 8OH^- - 6e^- \rightarrow SO_4^{2-} + 4H_2O \;\Big|\; \times 1$ (6)

$S + 2e^- \rightarrow S^{2-} \;\Big|\; \times 3$

Окисл.

$\Sigma: S + 3S + 8OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + 3S^{2-} + 4H_2O$

$4S + 8OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + 3S^{2-} + 4H_2O$

$E^\circ = -0{,}48 - (-0{,}75) = 0{,}27\,В > 0 \; (\rightarrow)$

$\Delta_r G^\circ_{298} = -E^\circ zF = -0{,}27 \cdot 6 \cdot 96500 < 0$ (ОВР или КОВР)

ГАЭ: M_1 (А) | эл-т (анолит) || эл-т (католит) | M_2 (К) | $\varphi_{Al^{3+}/Al}$ ($-1{,}66\,В$) $<$ $\varphi^\circ_{Sn^{2+}/Sn}$ ($-0{,}14\,В$)

$T = 298\,K$

ГЭ: $Al|Al^{3+}||Sn^{2+}|Sn$ $\Rightarrow$

E°? ТОР?

А: $Al - 3e^- \rightarrow Al^{3+} \;\Big|\; \times 2$ (6)

К: $Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn \;\Big|\; \times 3$

ТОР: $2Al + 3Sn^{2+} \rightarrow 2Al^{3+} + 3Sn$

$\Delta_r G^\circ_{298} = \sum_i (\nu_i \Delta_f G^\circ_{298,i}) - \sum_i (\nu_i \Delta_f G^\circ_{298,i}) =$

$$\Delta_r G^\circ_{298} = 2\Delta_f G^\circ_{298}(Al^{3+}) + 3\Delta_f G^\circ_{298}(Sn) - 2n_f G^\circ_{298}(Al$$

$$-3\Delta_f G^\circ_{298}(Sn^{2+}) = 2(-492) - 3(-80) = -744 \text{ кДж}$$

$$E^\circ = \frac{\Delta_r G^\circ_{298}}{ZF} = \frac{-744}{6 \cdot 96500} \approx 1{,}21$$

Рассмотр
~~Возможная~~ коррозию лужёной меди в аэрированной эл-е с pH = 6. и указ прод реакции.

$(M_1 | C_4)$ A: $Cu - 2e^- \rightarrow Cu^{2+}$ ×2 (4)

K: O_2; $pH < 7 \Rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ ×1

Ox: H^+, O_2, H_2O (сред.) ТОР: $2Cu + O_2 + 4H^+ \rightarrow 2Cu^{2+} + 2H_2O$

Лужёная ~~Sn~~ Cu Sn/Cu; $\varphi^\circ_{Sn^{2+}/Sn} = -0{,}14$ В

A: $Sn - 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$

K: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow H_2O$

ТОР:

прод Sn^{2+}

K: $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$

A: $Sn - 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$

$Sn(OH)_2 \downarrow$

Рассчитать потенциал медного электрода в деаэрированной среде pH = 10

Продукт $Cu(OH)_2$ $H_2\uparrow$ T = 298 K

$\varphi_{Cu^{2+}/Cu} = ?$

A: $Cu - 2e^- \rightarrow Cu^{2+}$

K: $H_2O + 2e^- \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$

ТОР: $Cu + 2H_2O \rightarrow Cu(OH_2)\downarrow + H_2\uparrow$

$$\varphi_{Cu^{2+}/Cu} = \varphi^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0,059}{2} \lg \tilde{a}_{Cu^{2+}} = \{$$

$$ПР_{Cu(OH)_2} = a_{Cu^{2+}} \cdot a^2_{OH^-} \quad (Cu(OH)_{2(тв)} \rightleftarrows Cu^{2+}_{р-р} + 2OH^-)$$

$$pH + pOH = 14; pOH = 14 - 10 = 4$$

$$pOH = -\lg a_{OH^-}$$

$$a_{OH^-} = 10^{pH} \cdot 10^{-4}$$

$$\{ = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg(6 \cdot 10^{-12}) = -0,08 В$$

На сталь (Fe) погр Ni

$\varphi_{Ni^{2+}/Ni} = -0,26 В$ морская вода $pH \approx 8$; $a_{M^{2+}} = 10^{-6}$

$E = ?$

$$\varphi^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44 В < \varphi^{\circ}_{Ni^{2+}/Ni} = -0,26 В$$

ГЭ: Fe | O_2, мор. вода, $pH > 7$ | Ni (А) (К)

А: $Fe - 2e^- \rightarrow Fe^{2+}$

$E = \varphi_K - \varphi_A$

(Ni) К: $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$

$\varphi_A = \varphi_{Fe^{2+}/Fe} = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-6} = -0,617 В$

ТОР: $\rightarrow 2Fe(OH)_2 \downarrow$

$\varphi_K = \varphi_{O_2, H_2O/OH^-} = 1,23 - 0,059 pH = 0,747 В$

$$m = kJt\eta$$

$$k_{Me} = \frac{M}{z \cdot F} \quad k_{газа} = \frac{V^{экв}}{F}$$

$$V^{экв} = \frac{22,4}{z}$$

При электролизе водного раствора

$t = 10$ мин $T = 298$ К $MCl_2 = Me^{2+} + 2Cl^-$

$m(Me) = 0{,}98$ г

ур-я -?

Me = ? (−)К: $Me^{2+} + 2e^- \rightarrow M^0$

$V_{газа}$ = ? (+)А: $2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2\uparrow$

$$V_{газа} = \frac{V^{экв}(Cl_2)}{2} \nu t; \quad V_{Cl_2} = \frac{22{,}4}{2} = 11{,}2 \text{ л/моль}$$

$$m(Me) = \frac{M}{zF} I t = \frac{M_э}{F} \nu t \Rightarrow M_э(Me)!!$$

Me = ? $M(Me) = M_э \cdot z = M$ (1, 2, 3)

$$n_э(Me) = n_э(газа)$$

$$V_{г.} = n_э \cdot V_г$$