

Раздел III. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ

Электрохимическими называются равновесия, в которых происходит взаимное превращение химической и электрической энергий, причем реакции окисления и восстановления происходят в гетерогенной системе и пространственно разделены.

В зависимости от направления превращения энергии различают два типа систем:

ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Химические источники тока — системы, в которых химическая энергия $A_{х.р}$ превращается в электрическую $A_{эл}$. Термодинамические расчеты равновесий возможны только для обратимых систем, т.е. таких, которые могут быть возвращены в первоначальное состояние при подключении внешнего источника тока

$$A_{х.р} = A_{эл}. \quad (III.1)$$

При постоянных давлении и температуре

$$A_{х.р} = -\Delta G, \quad (III.2)$$

где ΔG — изменение изобарно-изотермического потенциала,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S; \quad (III.3)$$

ΔH — изменение энтальпии, Дж; ΔS — изменение энтропии, Дж/К.

По табличным данным эти величины можно вычислить в стандартных условиях: при активности, равной единице, и температуре 25°C. Влияние активности можно учесть с помощью уравнения изотермы химической реакции. Для реакций, в которых не участвуют газообразные вещества,

$$\Delta G = \Delta F = RT \left(\sum n \ln a - \ln K_a \right), \quad (\text{III.4})$$

где $\sum n \ln a$ — алгебраическая сумма логарифмов неравновесных активностей реагирующих веществ; K_a — константа равновесия, выраженная через активности. Для $n = 1$

$$A_{эл} = q\varepsilon = zF\varepsilon, \quad (\text{III.5})$$

где q — количество электричества, необходимое для превращения одного моля вещества; ε — разность потенциалов (э.д.с. — электродвижущая сила) химического источника тока (гальванического элемента); z — число электронов, присоединяемых (или отдаваемых) одним ионом; F — число Фарадея.

Из уравнений (III.I — III.5) вычислим э.д.с.

$$\varepsilon = -\frac{\Delta G}{zF} = -\frac{\Delta H}{zF} + \frac{\Delta S}{zF} T. \quad (\text{III.6})$$

Если ΔG , ΔH и ΔS выразить в килокалориях, уравнение (III.6) примет вид

$$\varepsilon = \frac{1}{23,06z} \left[-\Delta H + T\Delta S \right] = -\frac{\Delta G}{23,06z} \quad (\text{III.7})$$

Используя уравнение Гельмгольца — Гиббса

$$\Delta G = \Delta H + T \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \quad (\text{III.8})$$

и уравнение (III.6), получим

$$-\Delta S = \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} = -zF \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \quad (\text{III.9})$$

Откуда можно получить уравнения для расчета ΔH и ΔS химической реакции, протекающей в химическом источнике тока

$$\left. \begin{aligned} \Delta H &= -zF\varepsilon + TzF \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} = zF \left(-\varepsilon + T \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right), \text{ Дж} \\ \Delta H &= 23,06 z \left(-\varepsilon + T \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right), \text{ ккал} \end{aligned} \right\} \text{ (III.I0)}$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta S &= zF \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}, \quad \frac{\text{Дж}}{\text{К}} \\ \Delta S &= 23,06 z \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}, \quad \frac{\text{ккал}}{\text{К}} \end{aligned} \right\} \text{ (III.II)}$$

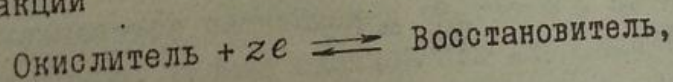
Уравнения (III.I0) и (III.II) широко используют для определения термодинамических характеристик химических реакций, протекающих в растворах, так как ε и $\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \approx \frac{\Delta \varepsilon}{\Delta T}$ легко определяются экспериментально.

Из уравнений (III.4) и (III.5) выводится уравнение, позволяющее учесть влияние активности ионов в растворе на величину э.д.с. элемента

$$\varepsilon = \frac{RT}{zF} \ln \mathcal{K}_a + \frac{RT}{zF} \left(\sum n \ln a_{\text{ок.}} - \sum n \ln a_{\text{восст.}} \right), \text{ (III.I2)}$$

где $\sum n \ln a_{\text{ок.}}$ — сумма логарифмов активностей окислителей, участвующих в реакции; $\sum n \ln a_{\text{восст.}}$ — сумма логарифмов активностей восстановителей, участвующих в реакции.

Для отдельных полуэлементов (электродов), приняв схему происходящей реакции



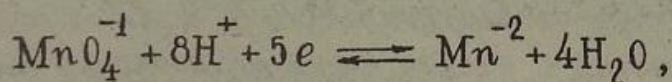
потенциал можно вычислить по уравнению

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{zF} \left(\sum n \ln a_{\text{ок.}} - \sum n \ln a_{\text{восст.}} \right) = \text{ (III.I3)}$$

$$= \varphi_0 + 1,98 \cdot 10^{-4} \frac{T}{z} \left(\sum n \lg a_{\text{ок.}} - \sum n \lg a_{\text{восст.}} \right),$$

где $\varphi_0 = \frac{RT}{zF} \ln \mathcal{K}_a$ — стандартный (нормальный) потенциал электрода, т.е. потенциал в растворе, где $\sum n \ln a_{\text{ок.}} - \sum n \ln a_{\text{восст.}} = 0$.

Например, для реакции



$$\varphi = \varphi_0 + 1,98 \cdot 10^{-4} \frac{T}{5} \lg \frac{\alpha_{\text{MnO}_4^{-1}} \cdot \alpha_{\text{H}^+}^8}{\alpha_{\text{Mn}^{+2}} \cdot \alpha_{\text{H}_2\text{O}}^4}.$$

Наиболее широко применяют следующие типы полуэлементов (электродов).

I. Обратимые по отношению к катионам, у которых в электродной реакции принимает участие только катион:

1) металлические электроды $\text{Me} | \text{Me}^{z+}$;

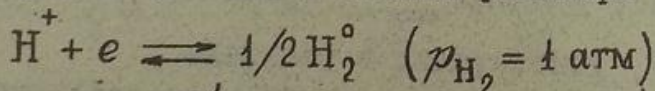
электродная реакция $\text{Me}^{+z} + ze \rightleftharpoons \text{Me}^0$

$$\varphi_{\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}}^0 + 1,98 \cdot 10^{-4} \frac{T}{z} \lg \alpha_{\text{Me}^{z+}};$$

стандартным (φ_{Me}^0) называется потенциал в растворе, где активность ионов металла равна единице;

2) водородный электрод $\text{H}_2(\text{Pt}) | \text{H}^+(\text{H}_2\text{O})$;

электродная реакция в кислом растворе

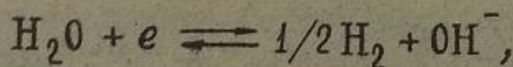


$$\varphi_{\text{H}_2} = 1,98 \cdot 10^{-4} T \lg \alpha_{\text{H}^+} = -1,98 \cdot 10^{-4} T p\text{H},$$

принято, что

$$\varphi_{\text{H}_2}^0 = 0;$$

в нейтральном и щелочном растворах



$$\varphi_{\text{H}_2} = \varphi_{\text{H}_2}^{o'} - 1,98 \cdot 10^{-4} T \lg \alpha_{\text{OH}^-} = \varphi_{\text{H}_2}^{o'} + 1,98 \cdot 10^{-4} T p \text{OH},$$

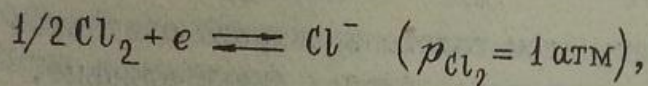
$$\varphi_{\text{H}_2}^{o'} = -0,828 \text{ В};$$

стандартным называется потенциал в растворе с активностью ионов H^+ (или OH^-), равной единице при давлении водорода 1 атм.

2. Обратимые по отношению к анионам, у которых в электродной реакции участвует только анион:

1) хлорный электрод $\text{Cl}_2(\text{Pt}) | \text{Cl}^-$;

электродная реакция



$$\varphi_{\text{Cl}_2} = \varphi_{\text{Cl}_2}^0 - 1,98 \cdot 10^{-4} T \lg \alpha_{\text{Cl}^-};$$

2) кислородный электрод $\text{O}_2(\text{Pt}) | \text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})$

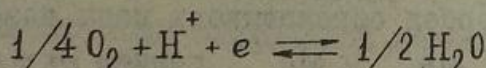
электродная реакция в щелочном растворе



$$\varphi_{\text{O}_2} = \varphi_{\text{O}_2}^{o'} - 1,98 \cdot 10^{-4} T \lg \alpha_{\text{OH}^-} = \varphi_{\text{O}_2}^{o'} + 1,98 \cdot 10^{-4} T p_{\text{OH}},$$

$$\varphi_{\text{O}_2}^{o'} = +0,401 \text{ В};$$

в кислом и нейтральном растворах



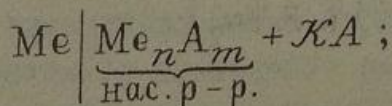
$$\varphi_{\text{O}_2} = \varphi_{\text{O}_2}^{o''} + 1,98 \cdot 10^{-4} T \lg \alpha_{\text{H}^+} = \varphi_{\text{O}_2}^{o''} - 1,98 \cdot 10^{-4} T p_{\text{H}},$$

$$\varphi_{\text{O}_2}^{o''} = 1,229 \text{ В};$$

стандартным называется потенциал в растворе с активностью соответствующих ионов, равной единице при давлении газа 1 атм.

3. Электроды второго рода, у которых металлический электрод помещен в насыщенный раствор малорастворимой соли данного металла, содержащий электролит с одноименными анионами:

электродная реакция $\text{Me}^{z+} + ze \rightleftharpoons \text{Me}^0$,



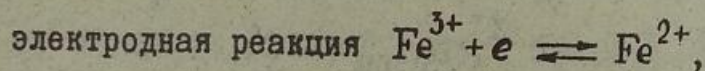
Учитывая, что произведение активностей в насыщенном растворе

$$L_{Me_n A_m} = \alpha_{Me^+}^n \cdot \alpha_{A^-}^m = \left| \begin{array}{l} \text{const} \\ T = \text{const} \end{array} \right|$$

$$\varphi_{Me} = \varphi_{Me}^{\circ} + 1,98 \cdot 10^{-4} \frac{T}{zn} \lg L_{Me_n A_m} - 1,98 \cdot 10^{-4} \frac{Tm}{zn} \lg \alpha_{A^-};$$

стандартным потенциалом такого электрода считается потенциал в растворе, где активность анионов равна единице.

4. Окислительно-восстановительные электроды (полуэлементы), состоящие из инертного металла (Pt, Au, ...), погруженного в раствор, содержащий одновременно окислитель и восстановитель. В этом случае металл непосредственно не участвует в окислительно-восстановительной реакции: например, $Pt|Fe^{3+}; Fe^{2+}$;



$$\varphi_{ок/восст} = \varphi_{ок/восст}^{\circ} + 1,98 \cdot 10^{-4} \frac{T}{1} \lg \frac{\alpha_{Fe^{3+}}}{\alpha_{Fe^{2+}}};$$

стандартный потенциал соответствует раствору, где $\alpha_{ок} = \alpha_{восст}$.

Если металл способен образовывать ионы различной степени окисления, например, Me^{m+} и Me^{n+} , причем $m > n$ между потенциалами существует зависимость

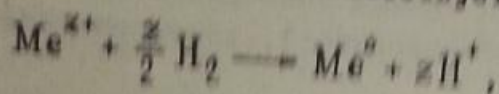
$$m\varphi_{Me^{m+}} = n\varphi_{Me^{n+}} + (m - n)\varphi_{ок/восст}.$$

Потенциал отдельного электрода измерить невозможно, измеряется разность потенциалов, поэтому экспериментально можно оценить лишь относительные величины потенциалов. В качестве стандартного выбран нормальный водородный электрод, потенциал которого принят равным нулю.^х Следовательно, стандартные (нормальные) потенциалы электродов в действительности представляют собой разность потенциалов

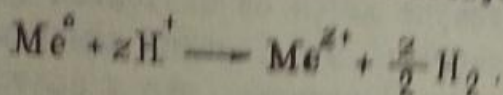
$$\pm (\varphi - \varphi_{H_2}^{\circ}),$$

^х Стандартные (нормальные) потенциалы по отношению к стандартному (нормальному) водородному электроду при 25°C приводятся в приложении I настоящих учебных заданий.

т.е. положительный по знаку потенциал электрода больше нормального водородного потенциала и соответствует, например, реакции



Отрицательный по знаку потенциал электрода меньше нормального водородного потенциала и соответствует, например, реакции



Замена абсолютных значений потенциалов относительными, разумеется, не меняет их разности и, следовательно, справедливости термодинамических вычислений.

Потенциал возникает не только на границе электрод – раствор, но и на границе двух металлов (контактный) и двух растворов (диффузионный). Контактный потенциал невелик, постоянен при данной температуре для данных металлов и в электрохимических расчетах обычно не учитывается. Диффузионный потенциал на границе двух растворов различной концентрации, но одного и того же электролита, образующего ионы одинаковой валентности, можно вычислить:

$$\varphi_d = \frac{(L_A - L_K)}{(L_A + L_K)} \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_1}{C_2}, \quad (\text{III.14})$$

где C_1 и C_2 – молярные концентрации растворов, причем $C_1 > C_2$.

Диффузионный потенциал на границе двух растворов одинаковой концентрации, но различных электролитов с ионами равной валентности можно вычислить по уравнению

$$\varphi_d = \frac{RT}{zF} \ln \frac{(L'_A + L''_K)}{(L''_A + L'_K)}. \quad (\text{III.15})$$

По величинам потенциалов можно определить термодинамические показатели и константу равновесия реакции, протекающей в химическом источнике тока; направление протекания окислительно-восстановительной реакции, активности ионов, величину pH, сте-

пей диссоциации (для слабых электролитов), коэффициент активности (для сильных электролитов), растворимость вещества в сложном растворе.

Потенциометрический метод кроме того широко используют при определении концентрации данного иона в сложном растворе. Для определения направления любой окислительно-восстановительной реакции в водном растворе эту реакцию заменяют двумя, потенциалы которых известны. Принимают, что в состоянии равновесия потенциалы частных реакций равны друг другу и, используя значения стандартных потенциалов, вычисляют константу равновесия. По ее величине вычисляют стандартное изменение изохорно-изотермического потенциала

$$\Delta F^{\circ} = -RT \ln K_{\alpha}$$

Его знак указывает на направление реакции в данных условиях. Все остальные вычисления основаны на приведенных выше уравнениях потенциалов полуэлементов.

Электролитная ванна

Электролитная ванна — система, в которой под влиянием тока совершаются гетерогенные, пространственно разделенные реакции окисления и восстановления, т.е. происходит превращение электрической энергии в химическую. Процесс этот называется также *э л е к т р о л и з о м* $A_{\text{эл}} = A_{\text{х.р}}$. Реакции окисления и восстановления могут протекать только в том случае, если потенциал электрода достигает равновесной величины, соответствующей данной реакции.

Таким образом, при различии электродных реакций одновременное их протекание требует различия потенциалов электродов, т.е. в электролитной ванне как бы формируется гальванический элемент. Этот процесс называют *п о л я р и з а ц и е й*, а возникающий гальванический элемент — элементом поляризации. Его э.д.с. ($\mathcal{E}_{\text{пол}}$) по направлению противоположна э.д.с. внешнего источника

тока ($\varepsilon_{\text{вн}}$). Следовательно, прохождение тока в электролитной ванне теоретически возможно при условии, что

$$\varepsilon_{\text{пол}} = \varepsilon_{\text{вн}} = \varepsilon_{\text{теор}} \quad (\text{III.16})$$

При этом ток будет равен нулю. При токе I А и сопротивлении электролита $R_{\text{эл}}$ Ом напряжение внешнего источника тока

$$\varepsilon_{\text{вн}} = \varepsilon_{\text{пол}} + IR_{\text{эл}} \quad (\text{III.17})$$

Различают два вида поляризации: 1) концентрационная — когда обе электродные реакции одинаковы и противоположны по направлению. В этом случае $\varepsilon_{\text{пол}}$ обусловлена только различием активностей (концентраций) в приэлектродных пространствах; 2) химическая — когда электродные реакции различны по природе. В последнем случае разность потенциалов электродов значительно больше и может достигать нескольких вольт, при этом

$$\varepsilon_{\text{пол}} \gg IR_{\text{эл}} \quad \text{и} \quad \varepsilon_{\text{вн}} \simeq \varepsilon_{\text{пол}}.$$

Для вычисления э.д.с. поляризации используются те же термодинамические закономерности, что и для вычисления э.д.с. химических источников тока с учетом того, что химическая реакция, протекающая при электролизе, препятствует прохождению тока. Поэтому

$$A_{\text{хр}} = -A_{\text{эл}}.$$

Используя уравнение (III.7), можно написать

$$\varepsilon_{\text{пол}} = \frac{\Delta G}{23,06z} = \frac{1}{23,06z} (\Delta H - T\Delta S), (B) \quad (\text{III.18})$$

где ΔG , ΔH выражены в килокалориях, а ΔS — в килокалориях на градус.

Такой метод расчета пригоден для электролиза как растворов, так и расплавов. Так как расчеты э.д.с. приближительны, при вычислении допустимо использование стандартных значений ΔH° и ΔS° . Значение э.д.с. поляризации можно вычислить также по величинам равновесных потенциалов реакций окисления и восстановления, протекающих на аноде и катоде

$$\mathcal{E}_{\text{пол}} = \varphi_{\text{ок}} - \varphi_{\text{восст}} \quad (\text{III.19})$$

Такой метод широко используется для растворов, в которых стандартные равновесные потенциалы известны. Так как скорость любого равновесного (обратимого) процесса равна нулю, для обеспечения процесса с некоторой конечной скоростью, отличной от нуля, необходимо изменение потенциалов электродов. Потенциал анода φ_A должен быть больше равновесного потенциала реакции окисления $\varphi_{\text{ок}}$, а потенциал катода φ_K — меньше равновесного потенциала реакции восстановления $\varphi_{\text{восст}}$. Отклонение потенциала от равновесной величины, необходимое для обеспечения заданной скорости процесса, называется **перенапряжением** η .

Для катода

$$\eta_K = \varphi_{\text{восст}} - \varphi_K, \quad (\text{III.20})$$

для анода

$$\eta_A = \varphi_A - \varphi_{\text{ок}}, \quad (\text{III.21})$$

$$\begin{aligned} \varphi_A - \varphi_K &= (\varphi_{\text{ок}} + \eta_A) - (\varphi_{\text{восст}} - \eta_K) = \varphi_{\text{ок}} - \varphi_{\text{восст}} + \\ &+ (\eta_A + \eta_K) = \varphi_{\text{ок}} - \varphi_{\text{восст}} + \eta. \end{aligned} \quad (\text{III.22})$$

Общее перенапряжение η равно сумме перенапряжений на аноде и катоде $\eta = \eta_K + \eta_A$.

Минимальная разность потенциалов, необходимая для протекания процесса электролиза с заданной скоростью (и тока данной силы, соответственно) называется **потенциалом разложения**

$$\mathcal{E}_{\text{разл}} = (\varphi_{\text{ок}} - \varphi_{\text{восст}}) + \eta_A + \eta_K + IR_{\text{эл}} = \mathcal{E}_{\text{пол}} + \eta + IR_{\text{эл}}. \quad (\text{III.23})$$

В производственных условиях, когда площадь электродов велика, а расстояние между ними мало, можно принять

$$\varepsilon_{\text{разл}} \approx \varepsilon_{\text{пол}} + \eta. \quad (\text{III.24})$$

Учитывая возможность потерь электрической энергии в виде теплоты, необходимо некоторое дополнительное увеличение напряжения внешнего источника тока $\Delta \varepsilon$.

Итак, для протекания процесса электролиза в производственных условиях необходимо поддержание напряжения

$$\varepsilon_{\text{вн}} = \varepsilon_{\text{пол}} + \eta + IR_{\text{эл}} + \Delta \varepsilon. \quad (\text{III.25})$$

В качестве энергетической характеристики процесса электролиза используют следующие показатели: а) коэффициент использования энергии

$$\text{КИЭ} = \frac{A_{\text{теор}}}{A_{\text{эксп}}} 100 = \frac{q_{\text{теор}} \varepsilon_{\text{пол}}}{q_{\text{эксп}} \varepsilon_{\text{вн}}} 100 = \text{ВТ} \frac{\varepsilon_{\text{пол}}}{\varepsilon_{\text{вн}}}, \%, \quad (\text{III.26})$$

который всегда ниже 100% и не вполне характеризует совершенство технологического процесса;

б) коэффициент полезного действия

$$\text{КПД} = \text{ВТ} \frac{\varepsilon_{\text{разл}}}{\varepsilon_{\text{вн}}}, \quad (\text{III.27})$$

который всегда больше КИЭ и более полно характеризует технологический процесс;

в) удельный расход энергии α — количество электрической энергии, затраченное для превращения данного количества вещества (выделение, растворение) на данном электроде

$$\alpha = \frac{A_{\text{эксп}}}{m_{\text{эксп}}} = \frac{I \tau \varepsilon_{\text{вн}} 10^5}{m_{\text{теор}} \text{ВТ}} = \frac{\varepsilon_{\text{вн}} 10^5}{g \text{ВТ}}, \quad \text{кВт} \cdot \text{ч/т},$$

где $m_{\text{эксп}}$ — количество превращенного вещества, г; g — электрохимический эквивалент, г/А·ч; ВТ — выход по току, %.

Совокупность этих показателей с учетом ВТ характеризует процесс электролиза и используется при его описании.

ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

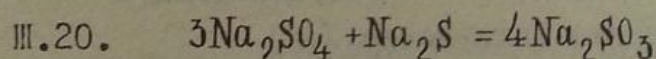
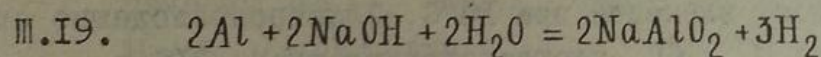
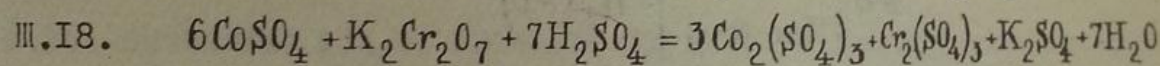
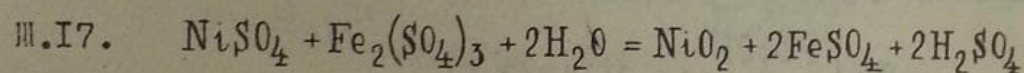
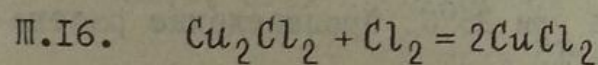
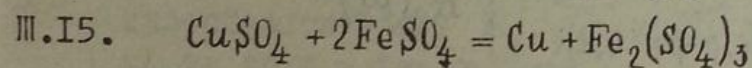
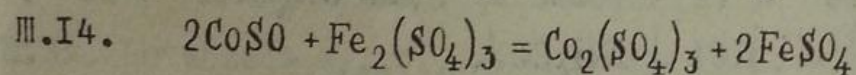
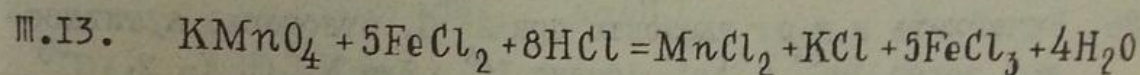
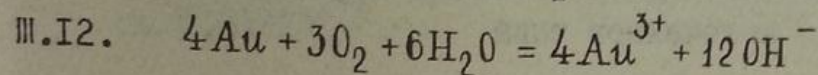
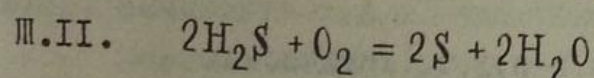
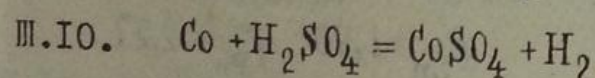
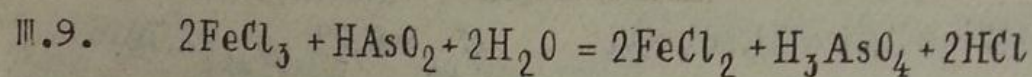
Вычисление термодинамических характеристик химических реакций

III. I-III. 8. Используя величину э.д.с. химического источника тока и ее температурный коэффициент, вычислить для реакции, протекающей в элементе, значения ΔH , ΔS и ΔG . Давление 1 атм, температура 298 К.

Номер задачи	Уравнение реакции, протекающей в химическом элементе	Э.д.с. элемента $\mathcal{E}$, В	$\frac{d\mathcal{E}}{dT}$, В/К
III.1	$\text{Pb} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 = \text{PbCl}_2 + 2\text{Hg}$	0,578	$+1,45 \cdot 10^{-4}$
III.2	$\text{Cd} + \text{Hg}_2\text{SO}_4 = 2\text{Hg} + \text{CdSO}_4$	1,018	$-0,41 \cdot 10^{-4}$
III.3	$\text{Cd} + 2\text{AgCl} = \text{CdCl}_2 + 2\text{Ag}$	0,675	$-6,5 \cdot 10^{-4}$
III.4	$\text{Zn} + \text{Hg}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + 2\text{Hg}$	1,433	$-1,19 \cdot 10^{-3}$
III.5	$\text{Cd} + \text{PbCl}_2 = \text{CdCl}_2 + \text{Pb}$	0,188	$-4,8 \cdot 10^{-4}$
III.6	$\text{Zn} + 2\text{AgCl} = \text{ZnCl}_2 + 2\text{Ag}$	1,015	$-4,02 \cdot 10^{-4}$
III.7	$\text{Pb} + 2\text{AgI} = \text{PbI}_2 + 2\text{Ag}$	0,211	$-1,38 \cdot 10^{-4}$
III.8	$\text{Pb} + \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 = \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{Cu}$	0,486	$+3,85 \cdot 10^{-4}$

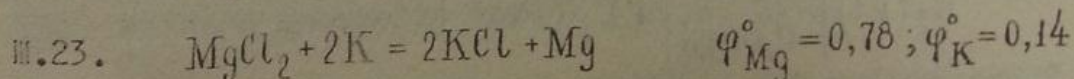
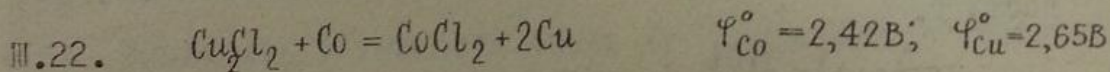
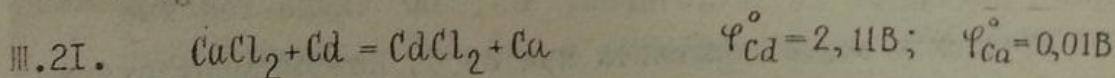
III. 9-III. 20. Используя величины стандартных потенциалов (приложение I), вычислить константу равновесия приведенной окислительно-восстановительной реакции, изменение изобарно-изотермического потенциала в килокалориях и определить направление реакции.

^x Для решения задач раздела III необходимо использовать приложения I-3, а также "Краткий справочник физико-химических величин".



III.21-III.25. Вычислить константу равновесия, изменение изобарно-изотермического потенциала в килокалориях и определить направление реакций, протекающих в расплавах при 700°C . Электродные потенциалы приведены по отношению к потенциалу натрия.

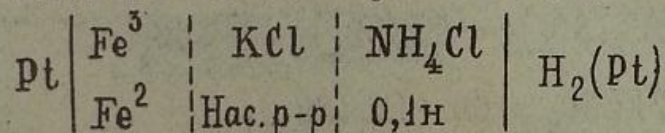
Реакция, протекающая в расплавах



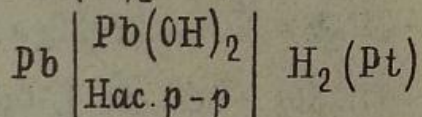
- III.24. $\text{AlCl}_3 + 3\text{Li} = 3\text{LiCl} + \text{Al}$ $\varphi_{\text{Li}}^\circ = 0,02$ $\varphi_{\text{Al}}^\circ = 1,78$
 III.25. $\text{PbCl}_2 + \text{Zn} = \text{ZnCl}_2 + \text{Pb}$ $\varphi_{\text{Zn}}^\circ = 1,96$ $\varphi_{\text{Pb}}^\circ = 2,27$

Равновесные потенциалы и э.д.с. химических источников тока

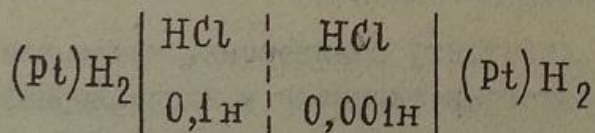
- III.26. Вычислить э.д.с. элемента при 25°C . Отношение активностей ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} равно 10^6 . Для NH_4OH $K = 2 \cdot 10^{-5}$.



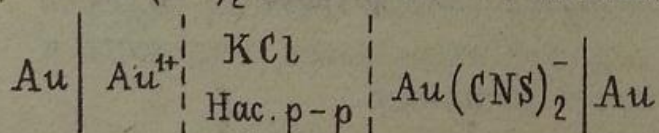
- III.27. Вычислить э.д.с. элемента при 25°C . Произведение растворимости $\text{Pb}(\text{OH})_2 = 1,12 \cdot 10^{-15}$.



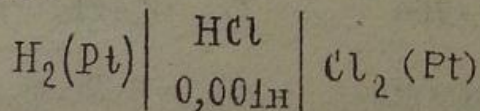
- III.28. Вычислить э.д.с. элемента при 18°C . Электропроводящие способности ионов H^+ и Cl^- соответственно равны 315 и $65,3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$. Коэффициенты активности 1.



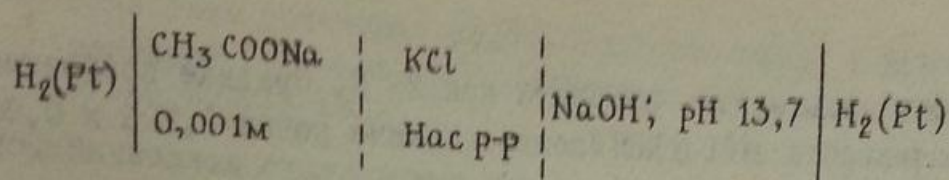
- III.29. Вычислить э.д.с. элемента при 25°C . Константа нестойкости иона $\text{Au}(\text{CNS})_2^-$ равна $1 \cdot 10^{-23}$. Активность ионов 1.



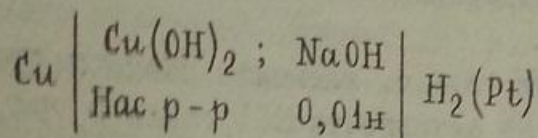
- III.30. Вычислить э.д.с. элемента при 25°C . Коэффициент активности 1.



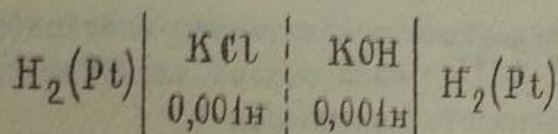
- III.31. Вычислить э.д.с. элемента при 25°C . Степень гидролиза CH_3COONa равна 1%.



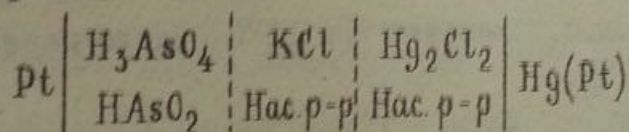
- III.32. Вычислить э.д.с. элемента при 18°C . Произведение растворимости $\text{Cu}(\text{OH})_2$ равно $1,2 \cdot 10^{-12}$. Ионное произведение воды $0,75 \cdot 10^{-14}$.



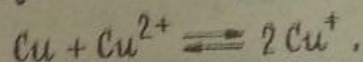
- III.33. Вычислить э.д.с. элемента при 18°C . Электропроводящие способности ионов K^+ , Cl^- и OH^- соответственно равны 64,9; 65,5 и $174 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2$.



- III.34. Вычислить э.д.с. элемента при 25°C . Произведение растворимости Hg_2Cl_2 равно $2 \cdot 10^{-18}$. Отношение активностей H_3AsO_4 и HAsO_2 равно 1.



- III.35. При взаимодействии металлической меди с раствором ее сульфата в отсутствии воздуха происходит реакция

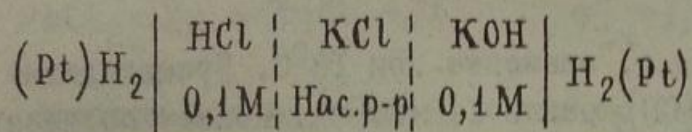


Константа равновесия равна $6,3 \cdot 10^{-7}$ при 25°C . Стандартный потенциал $\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}$ равен 0,337 В. Вычислить стандартный потенциал Cu^+, Cu и окислительно-восстановительный.

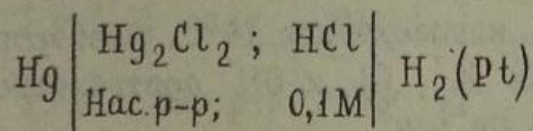
- III.36. Вычислить активность ионов Cu^{2+} , при которой потенциал медного электрода при 25°C равен нулю.

- III.37. Вычислить активность ионов Al^{+3} , при которой потенциал алюминиевого электрода при 25°C равен нулю.

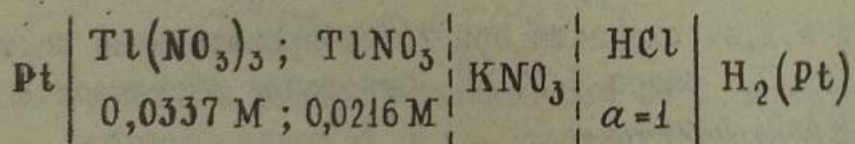
- III.38. Вычислить э.д.с. элемента при 25°C. Средние коэффициенты активности HCl и KOH соответственно равны 0,796 и 0,800.



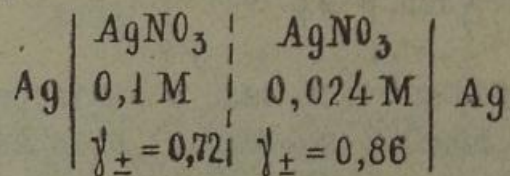
- III.39. Вычислить стандартный потенциал электрода $Hg \left| \begin{array}{c} Hg_2Cl_2, Cl \\ \hline \text{Нас. р-р} \end{array} \right|$ при 25°C, если э.д.с. элемента равна 0,399 В, а средний коэффициент активности HCl равен 0,796.



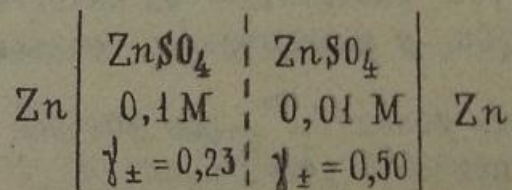
- III.40. Вычислить стандартный окислительно-восстановительный потенциал Tl^{3+}, Tl^{1+} , если э.д.с. элемента при 25°C равна 1,20 В. Коэффициенты активности 1.



- III.41. Вычислить э.д.с. элемента при 25°C. Число переноса иона NO_3^- равно 0,53.

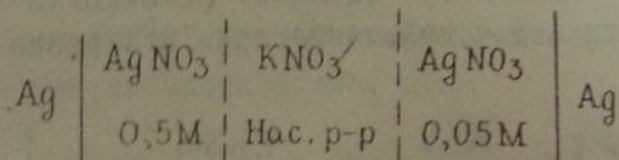


- III.42. Вычислить э.д.с. элемента при 25°C. Число переноса ионов SO_4^{2-} равно 0,60.



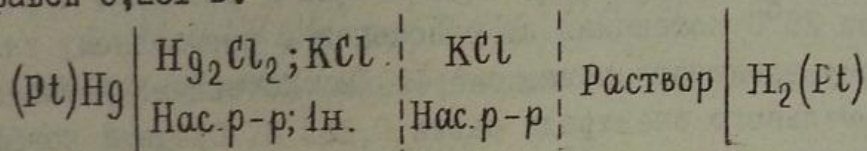
- III.43. Вычислить потенциал свинцового электрода в насыщенном растворе $PbSO_4$ при 25°C. Произведение растворимости $PbSO_4$ равно $2 \cdot 10^{-8}$.

- III.44. Вычислить потенциал серебряного электрода в насыщенном растворе AgBr при 25°C . Произведение растворимости AgBr равно $7,7 \cdot 10^{-13}$.
- III.45. Вычислить стандартный потенциал свинца по отношению к водородному электроду, если в $0,01 \text{ M}$ растворе $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ при 25°C потенциал по отношению к нормальному каломельному электроду равен $-0,469 \text{ В}$. Потенциал нормального каломельного электрода равен $0,283 \text{ В}$. Средний коэффициент активности в $0,01 \text{ M}$ растворе $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ равен $0,62$.
- III.46. Вычислить потенциал водородного электрода при 25°C в дистиллированной воде. Ионное произведение воды $1 \cdot 10^{-14}$.
- III.47. Вычислить потенциал магниевого электрода при 25°C , погруженного в раствор, 150 см^3 которого содержат $0,16 \text{ г}$ MgSO_4 . Средний коэффициент активности $0,65$.
- III.48. Вычислить э.д.с. элемента при 25°C , состоящего из водородных электродов, погруженных в $0,5 \text{ н.}$ раствор муравьиной кислоты ($K_{\text{д}} = 1,77 \cdot 10^{-4}$) и 1 н. раствор уксусной кислоты ($K_{\text{д}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$).
- III.49. Вычислить э.д.с. элемента при 25°C
- $$\text{H}_2(\text{Pt}) \left| \begin{array}{c} \text{H}_2\text{SO}_4 \\ 2 \text{ н.; } \gamma_{\pm} = 0,5 \end{array} \right| \text{Нас. р-р} \left| \begin{array}{c} \text{KCl} \\ \text{pH} = 12,95 \end{array} \right| \text{NaOH} \left| \text{H}_2(\text{Pt}) \right.$$
- III.50. Вычислить э.д.с. элемента при 18°C . Эквивалентная электропроводность растворов AgNO_3 $0,5 \text{ M}$ и $0,05 \text{ M}$ соответственно равна $77,5$ и $99,5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$.

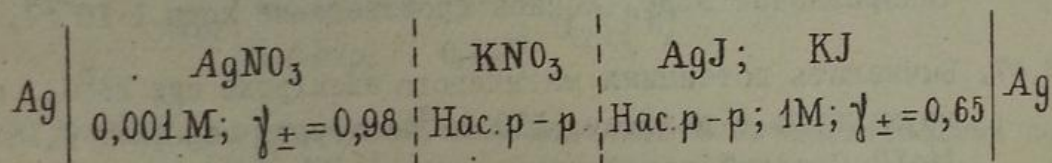


Применение потенциометрических методов

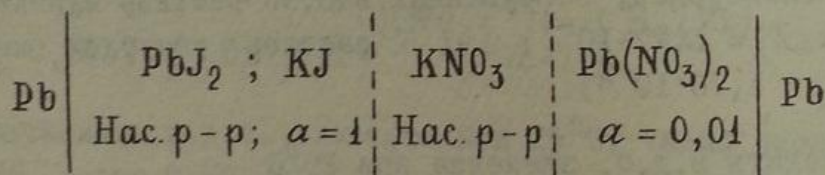
III.51. Вычислить pH раствора для элемента при 25°C, э.д.с. равна 0,481 В, потенциал нормального каломельного электрода равен 0,281 В.



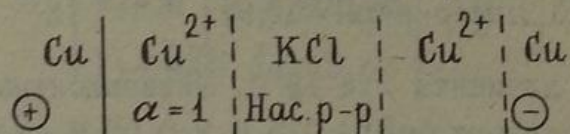
III.52. Вычислить произведение активности AgJ и растворимость соли в воде, если э.д.с. элемента при 25°C равна 0,76 В.



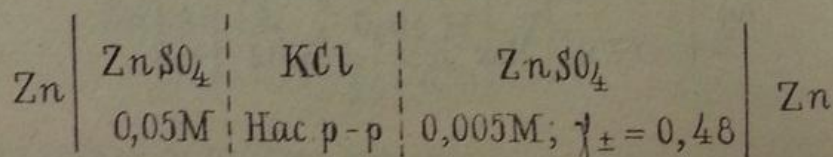
III.53. Вычислить растворимость PbJ₂ в воде, если э.д.с. элемента при 25°C равна 0,1728 В.



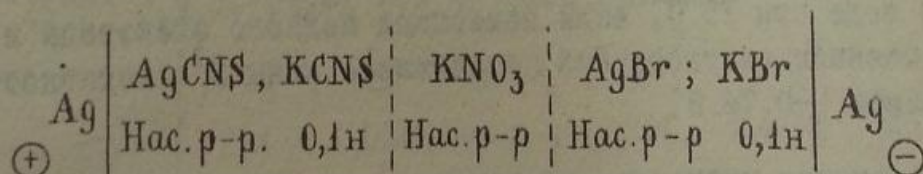
III.54. Определить активность ионов меди в растворе, если э.д.с. элемента при 25°C равна 0,345 В



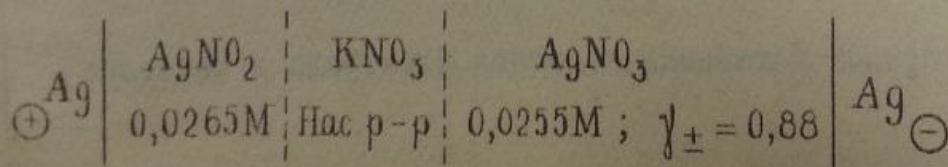
III.55. Вычислить средний коэффициент активности в 0,05 М растворе ZnSO₄, если э.д.с. элемента при 18°C равна 0,0183 В



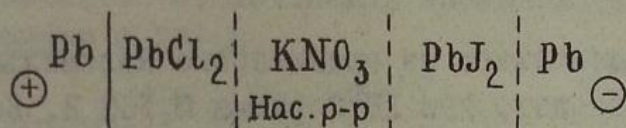
- III.56. Э.д.с. элемента, состоящего из насыщенного каломельного и водородного электродов при 25°C равна 0,760 В. Вычислить рН раствора. Потенциал насыщенного каломельного электрода 0,2415 В.
- III.57. Э.д.с. элемента, состоящего из насыщенного каломельного и хингидронного электродов, при 18°C равна 0,360 В. Вычислить рН раствора. Потенциал насыщенного каломельного электрода 0,248 В, а потенциал стандартного хингидронного электрода 0,694 В.
- III.58. Э.д.с. элемента, составленного из водородного и нормального каломельного электродов, при 25°C равна 0,829 В. Вычислить рН раствора. Потенциал нормального каломельного электрода 0,282 В.
- III.59. Э.д.с. элемента, состоящего из хингидронного и насыщенного каломельного электродов, при 20°C равна 0,187 В. Вычислить рН раствора. Потенциал насыщенного каломельного электрода 0,246 В, стандартный потенциал хингидронного электрода 0,694 В.
- III.60. При 25°C э.д.с. цепи равна 0,015 В. Растворимость AgBr в воде $7,2 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Средние коэффициенты активности 0,1н. KBr и KCNS равны 0,77. Вычислить произведение активностей и растворимость AgCNS в воде



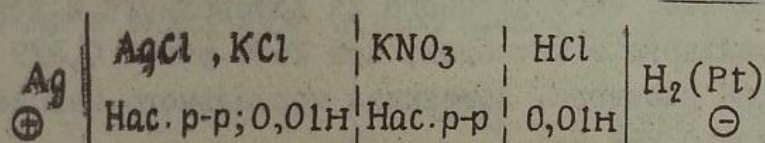
- III.61. Э.д.с. элемента при 25°C равна 0,01 В. Раствор AgNO_2 насыщенный. Вычислить средний коэффициент активности AgNO_2 и произведение активности этой соли



- III.62. Определить отношение произведений активности $PbCl_2$ и PbJ_2 при $25^\circ C$, если э.д.с. элемента равна 0,0324 В



- III.63. Э.д.с. элемента при $25^\circ C$ равна 0,463 В. Средние коэффициенты активности 0,01 в растворах HCl и KCl соответственно 0,92 и 0,90. Вычислить растворимость AgCl в воде.



- III.64. Вычислить произведение растворимости и растворимость в воде FeS при $25^\circ C$, если потенциал железного электрода в насыщенном растворе FeS, содержащем ионы S^{2-} (активность I), равен -1,0 В.

- III.65. Вычислить произведение растворимости и растворимость CdS в воде при $25^\circ C$, если потенциал кадмиевого электрода в насыщенном растворе CdS, содержащем ионы S^{2-} (активность I), равен -1,23 В.

- III.66. Вычислить произведение растворимости и растворимость CuS в воде при $25^\circ C$, если потенциал медного электрода в насыщенном растворе CuS, содержащем ионы S^{2-} (активность I), равен -0,76 В.

- III.67. Потенциал цинкового электрода в насыщенном растворе ZnS, содержащем ионы S^{2-} (активность I), равен -1,44 В. Вычислить растворимость и произведение растворимости в воде ZnS.

- III.68. Стандартный потенциал золотого электрода в растворе

$K_{Au(CNS)_2}$ равен 0,69 В при 25°C. Вычислить константу нестойкости иона $Au(CNS)_2^-$.

III.69. Вычислить константу нестойкости комплекса $Zn(NH_3)_4^{2+}$ при 25°C, если стандартный потенциал цинкового электрода в растворе $Zn(NH_3)_4SO_4$ равен -1,03 В.

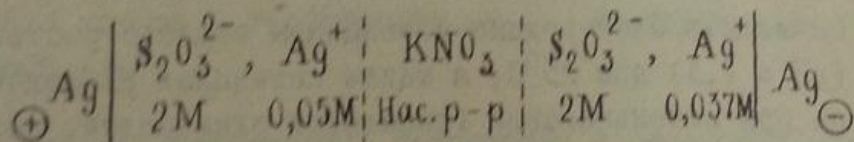
III.70. Вычислить константу нестойкости комплекса $Cd(NH_3)_4^{2+}$ при 25°C, если стандартный потенциал кадмиевого электрода в растворе $Cd(NH_3)_4SO_4$ равен -0,59 В.

III.71. Вычислить константу нестойкости иона $Au(CN)_2^-$ при 25°C, если стандартный потенциал золотого электрода в растворе $KAu(CN)_2$ равен -0,60 В.

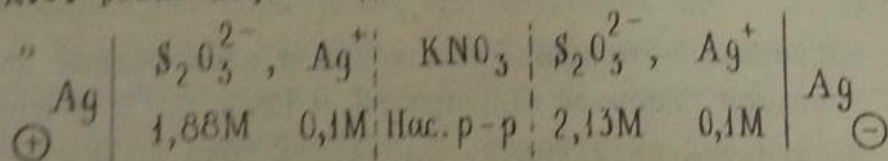
III.72. Вычислить константу нестойкости комплекса $Cu(NH_3)_4^{2+}$ при 25°C, если стандартный потенциал медного электрода в растворе $Cu(NH_3)_4SO_4$ равен -0,05 В.

III.73. Вычислить константу нестойкости комплекса $Co(NH_3)_6^{2+}$ при 25°C, если стандартный потенциал кобальтового электрода в растворе $Co(NH_3)_6SO_4$ равен -0,422 В.

III.74. Определить состав комплекса $Ag_x(S_2O_3)_y^{(x-2y)+}$, если при 25°C э.д.с. равна 7,8 мВ для элемента



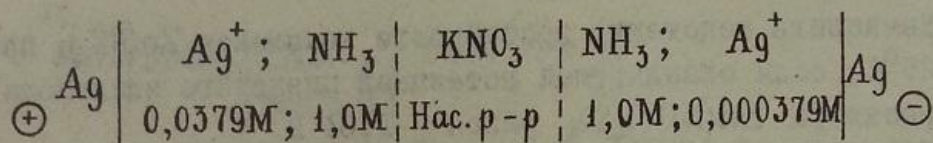
э.д.с. равна 10,3 мВ для элемента



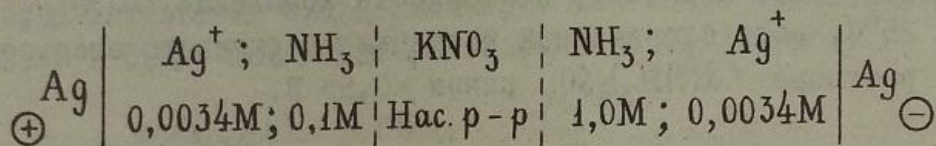
Ионная сила поддерживается постоянной.

* Потенциал в растворе комплексной соли называется стандартным при активности комплексных ионов и лигандов, равной единице.

III.75. Определить состав комплекса $\text{Ag}_x(\text{NH}_3)_y^{x+}$ при 20°C , и принятых коэффициентах активности, равными 1, если э.д.с. равна 112,0 мВ для элемента



э.д.с. равна 121,3 мВ для элемента



Электродные потенциалы и потенциалы разложения

- III.76. Вычислить электродные потенциалы и потенциал разложения ин. раствора NiCl_2 в H_2O ($\text{pH} = 4$) при использовании никелевого катода и свинцового анода. Анодная плотность тока 1000 A/m^2 , температура 50°C . Перенапряжение хлора $0,70 \text{ В}$.
- III.77. Вычислить потенциал разложения расплавленного NaCl (температура 850°C) при использовании натриевого катода и графитового анода. Плотность тока 100 A/m^2 . Перенапряжение кислорода $0,52 \text{ В}$.
- III.78. Вычислить электродные потенциалы водного раствора H_2SO_4 ($\text{pH} = 1,3$) при 25°C , а также потенциал разложения раствора при использовании графитовых электродов, плотность тока 200 A/m^2 .
- III.79. Вычислить потенциал разложения и электродные потенциалы в водном растворе KOH при $\text{pH} = 12,7$, 25°C и использовании платиновых электродов. Плотность тока 1000 A/m^2 .
- III.80. Вычислить потенциал разложения расплавленного BeCl_2 при 450°C и использовании бериллиевого катода и графитового

анода. Плотность тока 300 А/м^2 . Перенапряжение хлора $1,08 \text{ В}$. Энтальпия образования $\text{BeCl}_2 - 118 \text{ ккал/моль}$, энтропия $15,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{К}$.

- III.81. Вычислить потенциал разложения расплавленного Al_2O_3 при 700°C и использовании алюминиевого катода и графитового анода. Плотность катодного тока 1000 А/м^2 , анодного 3000 А/м^2 . Перенапряжение кислорода $3,5 \text{ В}$.
- III.82. Вычислить потенциалы электродов и потенциал разложения раствора ZnSO_4 в воде с концентрацией 150 г/л при 40°C и использовании цинкового катода и свинцового анода; pH раствора $4,5$. Плотность анодного тока 400 А/м^2 . Перенапряжение кислорода $0,72 \text{ В}$.
- III.83. Вычислить электродные потенциалы в водном растворе HNO_3 (pH = 3) при использовании титановых электродов. Плотность тока 500 А/м^2 , температура 25°C . Перенапряжение водорода $0,83 \text{ В}$, кислорода $0,91 \text{ В}$.
- III.84. Вычислить потенциал разложения расплавленного KOH при 427°C и использовании калиевого катода и никелевого анода. Плотность тока 100 А/м^2 . Перенапряжение кислорода $0,52 \text{ В}$.
- III.85. Вычислить потенциал разложения водного раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ концентрацией 1 н . при pH = 5, 25°C и использовании свинцового катода и графитового анода. Плотность анодного тока 2000 А/м^2 .
- III.86. Вычислить электродные потенциалы и потенциал разложения водного раствора NiSO_4 концентрацией 200 г/л , содержащего 50 г/л серной кислоты. Катод никелевый, анод свинцовый. Плотность анодного тока 500 А/м^2 . Перенапряжение кислорода $0,85 \text{ В}$, температура 50°C .
- III.87. Вычислить потенциалы электродов и потенциал разложения водного раствора KOH концентрацией $5,6 \text{ г/л}$ при использовании

никелевого катода и платинового анода. Плотность тока 1000 А/м^2 . Температура 25°C .

- III.88. Вычислить потенциал разложения расплавленного Ca(OH)_2 при 1000°C и использовании кальциевого катода и платинового анода. Плотность анодного тока 300 А/м^2 .
- III.89. Вычислить потенциалы электродов и потенциал разложения водного раствора CdSO_4 , содержащего 80 г/л кадмия и 100 г/л H_2SO_4 . Катод кадмиевый, анод свинцовый. Анодная плотность тока 300 А/м^2 , перенапряжение кислорода 0,68 В, температура 70°C .
- III.90. Вычислить электродные потенциалы и потенциал разложения водного раствора AgNO_3 концентрацией 0,1н. при $\text{pH} = 7$ и 25°C . Катод серебряный, анод никелевый. Плотность тока 100 А/м^2 .
- III.91. Определить величину перенапряжения водорода на свинцовом катоде, если при электролизе водного раствора H_2SO_4 с платиновым анодом потенциал разложения 2,69 В. Перенапряжение кислорода 0,46 В.
- III.92. Определить: можно ли практически полностью выделить медь без выделения водорода из раствора, содержащего CuSO_4 и H_2SO_4 . Активности ионов принять равными 1. Анод платиновый. Перенапряжение кислорода на платине 0,46 В, а водорода на меди 0,50 В. Каким должно быть предельное напряжение на ванне?
- III.93. Определить: можно ли практически полно выделить никель без выделения водорода из раствора, содержащего NiSO_4 и H_2SO_4 . Активности ионов принять равными 1. Электроды никелевые, катодная плотность тока 100 А/м^2 . Каким должно быть предельное напряжение?
- III.94. Вычислить потенциал разложения расплавленного MgCl_2 при использовании магниевого катода и графитового анода. Плот-

ность тока 1000 А/м^2 . Перенапряжение хлора $1,10 \text{ В}$. Температура 800°С .

- III.95. Вычислить потенциал разложения расплавленного AlCl_3 при использовании алюминиевого катода и графитового анода. Плотность анодного тока 500 А/м^2 . Перенапряжение хлора $0,98 \text{ В}$. Температура 400°С .
- III.96. Возможно ли выделение кобальта из водного раствора без выделения водорода при 25°С ? Вычислить предельное значение pH при активности ионов кобальта, равной 1.
- III.97. При какой концентрации цинка в растворе можно выделить его без выделения водорода из раствора, pH которого равно 4,5 и температура 25°С . Коэффициент активности равен 1.
- III.98. Вычислить электродные потенциалы и потенциал разложения водного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ при $\text{pH} = 7$ и 25°С . Электроды из гладкой платины. Плотность тока 1000 А/м^2 .
- III.99. Сравнить величины потенциала разложения водного раствора CuSO_4 , содержащего H_2SO_4 , при 25°С , вычисленного по термодинамическим данным и значениям электродных потенциалов. Активность ионов равна 1. Плотность тока 2000 А/м^2 .
- III.100. Насколько изменится потенциал разложения водного раствора ZnSO_4 концентрацией 100 г/л ($\text{pH}=4$) при введении в него 50 г/л H_2SO_4 . Анодная плотность тока 500 А/м^2 . Анод никелевый. Температура 25°С . Использовать при расчете коэффициенты активности для индивидуальных растворов.

Технологические показатели электролиза

- III.101. Определить потенциал разложения, коэффициент использования энергии, КПД ванны и удельный расход энергии при электролизе кислого раствора сульфата цинка, содержащего 50 г/л цинка и 110 г/л серной кислоты. Анод свинцовый, анодная плотность тока 200 А/м^2 , температура 40°С . Коэф-

Коэффициент активности ионов H^+ и Zn^{2+} соответственно равны 0,130 и 0,047. Ионное произведение воды $3 \cdot 10^{-14}$. Рабочее напряжение на ванне 3,4 В, ВТ = 92%. Перенапряжение кислорода 0,57 В.

- III.I02. При получении цинка 26 последовательно включенных ванн составляют каскад, через который проходит ток силой 9000 А. Падение напряжения на каскад 91 В. Каждая ванна в сутки дает 245 кг цинка. Определить ВТ, коэффициент использования энергии, КПД ванны и удельный расход энергии. Э.д.с. поляризации равна 2,05 В, потенциал разложения 2,57 В.
- III.I03. Требуется получить электролизом 10 т меди в сутки. Какой должна быть минимальная мощность источника питания, если напряжение, подаваемое на ванну, равно 0,8 В; ВТ = 90%? Каков удельный расход электроэнергии (в киловатт-часах на тонну)?
- III.I04. Определить ВТ для цинка при напряжении на ванне 3,9 В и затрате электроэнергии 3,55 кВт·ч на 1 кг цинка.
- III.I05. Сколько килограммов калия дадут 1000 кВт·ч энергии при электролизе расплавленного КОН, если напряжение на ванне 9 В, ВТ = 70%? Что и в каком количестве выделится при этом на аноде?
- III.I06. Определить: 1) расход электроэнергии на 1 т алюминия при напряжении на ванне 7 В, ВТ = 80% (в киловатт-часах); 2) годовую производительность установки мощностью в 3000 кВт (принять, что на катоде ванны протекает процесс $Al^{3+} + 3e = Al^0$).
- III.I07. Установка по электролизу поваренной соли имеет 52 ванны общей мощностью 416 кВт. Напряжение на зажимах каждой ванны 4 В. Вычислить силу тока и суточную производительность установки по хлору и едкому натру при ВТ = 90%.
- III.I08. Определить ВТ для кадмия при напряжении на ванне 3,9 В и

затрате электроэнергии 3,55 кВт·ч на 1 кг кадмия.

- III.109. Сколько килограммов электролитического серебра можно получить, затратив 1 кВт·ч электроэнергии при напряжении в 1,6 В и $\eta = 98\%$?
- III.110. Определить КИЭ и КПД при электролизе цинка, если на осаждение 1 т его израсходовано 3300 кВт·ч электроэнергии. ЭДС поляризации составляет 1,99 В, потенциал разложения 2,57 В. $\eta = 75\%$.
- III.111. Определить КИЭ и КПД ванны при электролитическом выделении меди со свинцовым анодом. $\eta = 85\%$, анодная плотность тока 165 A/dm^2 , удельное сопротивление электролита $6 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Расстояние между электродами 4,2 см. $E_{\text{пол}} = 0,88 \text{ В}$, потери в контактах 0,2 В, перенапряжение кислорода 0,5 В.
- III.112. Через ванну для электролиза меди проходит ток силой 10000 А. Падение напряжения на ванне 2,2 В. Определить количество электричества, прошедшего через ванну, количество электроэнергии, израсходованной в течение суток, и электрическую мощность ванны. Каково сопротивление ванны? Какова суточная производительность ванны по меди при $\eta = 92\%$ и удельный расход электроэнергии?
- III.113. Через ванну для электролиза цинка проходит ток силой 9000 А. Падение напряжения на ванне 3,2 В. Определить сопротивление ванны, количество электричества и количество электроэнергии, израсходованной в сутки, а также электрическую мощность ванны. Вычислить η и удельный расход электроэнергии, если ванна дает за сутки 240 кг цинка.
- III.114. Последовательная цепь из 968 непрерывно работавших ванн рафинирования меди при нагрузке 9000 А выдала за 30 суток 7030 кг катодной меди. Среднее напряжение в цепи 282 В. Рассчитать η и удельный расход электроэнергии для рафинирования меди (в киловатт-часах на тонну).

III.115. В ванне электрорафинирования меди помещены 31 катод и 30 анодов. Размер катода 880 x 860 мм, расстояние между электродами 45 мм. Сила тока на ванну 7500 А. Температура 50°C. Удельное сопротивление электролита, содержащего 31,7 г/л Cu^{2+} и 165,0 г/л H_2SO_4 , а также примеси Ni^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , составляет 1,84 Ом·см. Плотность тока 170 А/м². Э.д.с. поляризации 0,03 В. Падение напряжения в шламе и контактах 0,095 В. Определить общее сопротивление ванны и рабочее напряжение, удельный расход энергии (в киловатт-часах на тонну) при ВТ = 98,0%.

III.116. При электрорафинировании свинца удельное сопротивление электролита составляет 5 Ом·см, расстояние между электродами 4,0 см, плотность тока 127,5 А/м². Падение напряжения в контактах 0,08 В, э.д.с. поляризации и падение напряжения в шламе 0,115 В. Определить общее напряжение на ванне и удельный расход энергии (в киловатт-часах на тонну) при ВТ = 95,0%.

III.117. При электроосаждении цинка электролит содержит 50 г/л цинка и 100 г/л серной кислоты. Температура электролита 40°C. Коэффициент активности ионов цинка в таком электролите равен 0,057, а ионов водорода 0,13. Удельное сопротивление электролита с учетом примесей марганца, марганца и щелочных металлов 4,3 Ом·см. Анод свинцовый. Расстояние между анодом и катодом 34 мм. Плотность тока 400 А/м², перенапряжение кислорода 0,5 В. Падение напряжения в контактах 0,10 В, в шламе 0,18 В. ВТ = 93,0%. Определить напряжение на ванне, коэффициент использования энергии, КПД ванны и удельный расход энергии (в киловатт-часах на тонну).

III.118. При электроосаждении меди электролит содержит 27 г/л меди и 40 г/л серной кислоты, температура 35°C. Удельное сопротивление электролита с учетом примесей 5 Ом·см. Сила тока на ванну 7500 А, расстояние между катодом и анодом 38 мм. Число параллельно включенных катодов

дов 22, длиной 1,0 и сечением 1,2 м²; свинцовых анодов 23. Коэффициент активности ионов меди 0,078, ионов водорода 0,14. Перенапряжение кислорода 0,4 В. Общие потери напряжения в контактах, шлангах и шламах 0,23. Вычислить общее сопротивление ванны, рабочее напряжение на ванне, коэффициент использования энергии, КПД ванны и удельный расход энергии при ВТ = 95,0% (в киловатт-часах на тонну).

III.119. Маточные листы, на которых производится выделение меди при рафинировании, имеют размер 0,86 x 0,86 м. Нарастивание металла производится с одной стороны в течение суток. Катодная плотность тока 200 А/м², ВТ = 96,0%. Плотность меди 8,9 г/см³. Определить вес и толщину маточного листа.

III.120. Определить минимальную мощность источника тока, силу тока в цепи и количество электролитических ванн, необходимых для получения 400 кг в сутки рафинированной меди, если подаваемое напряжение должно быть равно 15 В, а напряжение на ванне 0,25 В. ВТ = 90,0%.

III.121. При электролизе водного раствора хлористого натрия с использованием ртутного катода образуется амальгама натрия. Энтальпия ее образования равна - 19,0 ккал, образования NaCl равна - 98,21 ккал. При взаимодействии амальгамы натрия с водой образуется едкий натр. Напряжение на ванне 3,6 В, ВТ = 90,0%. Вычислить э.д.с. поляризации, количество хлора, едкого натра и водорода, получаемого при расходе 1 кВт·ч энергии.

III.122. Магнийевый электролизер обеспечивает ВТ = 90,0% при токе 70000 А. Какое количество магния и хлора можно получить за 30 суток при непрерывной работе электролизера. Напряжение на ванне 6,4 В. Вычислить удельный расход энергии (в киловатт-часах на тонну) при получении Mg и Cl₂.

III.123. Металлический натрий получают электролизом расплавленного NaCl при 820°C и использовании жидкого свинцового ка-

тода и графитового анода при силе тока на ванне 18 кА, $\eta = 80,0\%$, напряжении на ванне 6,0 В. Определить часовую производительность ванны по натрию и хлору и удельный расход энергии на выделение натрия (кВт·ч/т).

III.124. Алюминиевый электролизер при токе 65 кА обеспечивает $\eta = 89,0\%$ при напряжении на ванне 4,8 В. Вычислить годовую производительность электролизера и удельный расход энергии (кВт·ч/т).

III.125. При электролизе расплавленного хлористого лития за сутки получено 16,8 кг металлического лития. Напряжение на ванне 7,1 В, ток 3 кА. Потери хлористого лития на 1 кг металла составляют 5%. Вычислить η , удельный расход энергии (в киловатт-часах на тонну) и удельный расход хлористого лития на 1 кг металла.