

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

И.Ю. РОЩУПКИНА, Е.Н. ТУПИКОВА, И.М. МУХАНОВА

ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Рекомендовано редакционно-издательским советом федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» в качестве практикума для обучающихся по основным образовательным программам высшего образования по направлениям подготовки 03.04.01 Прикладные математика и физика, 11.03.04 Конструирование и технология электронных средств, 13.03.03 Энергетическое машиностроение, 15.03.01 Машиностроение, 15.03.05 Конструкторско-техническое обеспечение машиностроительных производств, 22.03.02 Metallургия, 24.03.01 Ракетные комплексы и космонавтика, 24.03.04 Авиастроение, 25.03.01 Техническая эксплуатация летательных аппаратов и двигателей, 25.03.02 Техническая эксплуатация авиационных электросистем и пилотажно-навигационных комплексов, 28.03.02 Нанотехнологии и специальностям 11.05.01 Радиоэлектронные системы и комплексы, 24.05.01 Проектирование, производство и эксплуатация ракет и ракетно-космических комплексов, 24.05.07 Самолето- и вертолестроение

САМАРА
Издательство Самарского университета
2024

УДК 544.6(075)

ББК Г57я7

Р815

Рецензенты: канд. хим. наук, доц. Р. В. Шафгулин,
канд. хим. наук, доц. Е. Ю. Моценская

Рощупкина, Ирина Юрьевна

Р815 **Основы электрохимии:** практикум / И.Ю. Рощупкина,
Е.Н. Тупилова, И.М. Муханова. – Самара: Издательство Самарского
университета, 2024. – 100 с.

ISBN 978-5-7883-2094-6

В практикуме в краткой форме изложены теоретические основы электрохимии, включая окислительно-восстановительные реакции, термодинамику и электропроводность электролитов, механизм возникновения электродного потенциала и гальванические элементы, электролиз и кинетику электрохимических реакций. Рассмотрены примеры решения типовых задач. Включены задания для самостоятельной работы. Практикум предназначен для обучающихся технических направлений подготовки, изучающих дисциплины «Химия» и «Физическая химия».

УДК 544.6(075)

ББК Г57я7

ISBN 978-5-7883-2094-6

© Самарский университет, 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
1 Окислительно-восстановительные реакции.....	6
2 Термодинамика растворов электролитов	22
3 Электропроводность растворов электролитов.....	30
4 Электродный потенциал и электрохимические цепи.....	47
5 Электролиз	78
Список использованной литературы	94
Приложение	95

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимия – это раздел физической химии, который изучает системы, содержащие ионы (растворы, расплавы и твердые электролиты), а также процессы и явления с участием заряженных частиц (ионов и электронов) на границе раздела фаз.

Обычно одной из фаз является металл или полупроводник – материал, обладающий электронной проводимостью, другая фаза – раствор или расплав электролита либо твердый электролит – материал, имеющий ионную проводимость. Взаимодействие зарядов металла или полупроводника с ионами и молекулами раствора (расплава, твердого электролита) часто приводит к возникновению в цепи электрического тока. Соответственно, электрохимию можно определить как науку, изучающую физико-химические процессы, которые сопровождаются появлением электрического тока или, наоборот, возникают под действием электрического тока на химические соединения, такие процессы называют *электрохимическими*.

Электрохимические процессы широко используют на практике. При помощи первичных гальванических элементов (элементов одноразового действия), соединенных в батареи, преобразуют химическую энергию в электрическую. Вторичные источники тока – аккумуляторы – запасают электрическую энергию. Топливные элементы генерируют электричество благодаря непрерывной подаче реагирующих веществ (например, водорода и кислорода). Эти принципы лежат в основе портативных источников тока и аккумуляторов. На электрохимическом синтезе основано крупнотоннажное производство многих веществ. При электролизе рассола в хлорщелочном процессе образуются хлор и щелочь, которые затем применяются для получения органических соединений и полимеров, а также в целлюлознобумажной промышленности. С помощью электрометаллургических процессов получают важные в промышленном отношении металлы: алюминий, магний, литий,

натрий и титан. На применении электрохимических процессов основан отдельный раздел аналитической химии – электрохимические методы анализа. Коррозия металлов в обычных условиях эксплуатации металлических изделий и конструкций протекает по электрохимическому механизму, и для уменьшения скорости этих нежелательных процессов используют, в том числе, электрохимические методы.

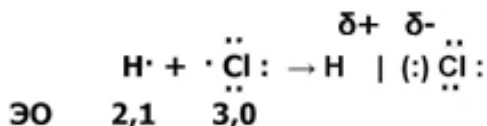
В практикуме в краткой форме изложены теоретические основы электрохимии, включая представление об окислительно-восстановительных реакциях, лежащих в основе любого электрохимического процесса, термодинамику и электропроводность электролитов, механизм возникновения электродного потенциала и гальванические элементы, кинетику электрохимических реакций и электролиз растворов электролитов. Задания для самостоятельной работы студентов предваряют примеры с подробными решениями.

1 ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) сопровождаются перемещением электронов от одних атомов к другим и изменением степени окисления элементов.

Степень окисления – это условный заряд, приписываемый атому, исходя из предположения, что общие электроны химической связи полностью смещены к более электроотрицательному атому.

При этом более электроотрицательному атому приписывают отрицательный заряд, а менее электроотрицательному атому – положительный заряд. Например, в молекуле хлороводорода HCl связь между атомами образуется за счет одной общей пары электронов, которая смещена к более электроотрицательному атому хлора.



Таким образом, полагают, что водород теряет один электрон и приобретает степень окисления +1, а хлор, получая один лишний электрон, приобретает степень окисления –1.



Степень окисления указывают над символом химического элемента, при этом знак заряда ставят перед числом, в отличие от заряда иона, когда знак ставят после числа (Ca^{2+} , SO_4^{2-}).

Чтобы определить степень окисления элемента в том или ином химическом соединении, нужно знать, что некоторые химические элементы проявляют постоянную степень окисления (табл. 1), и руководствоваться рядом правил:

1) степень окисления химического элемента в простом веществе равна нулю;

2) степень окисления химического элемента в одноатомном ионе равна заряду иона;

3) алгебраическая сумма степеней окисления всех химических элементов в нейтральной молекуле равна нулю, а в сложном ионе – заряду иона.

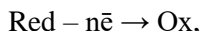
Таблица 1. Химические элементы с постоянной степенью окисления

Элемент	Степень окисления
F	–1
O	–2, кроме H ₂ O ₂ (–1) и OF ₂ (+2)
H	+1 (с неметаллами); –1 (с металлами)
Группа 1 (IA)	+1
Группа 2 (IIA)	+2
Al	+3

Любая окислительно-восстановительная реакция является совокупностью двух сопряженных процессов: окисления и восстановления.

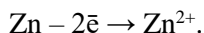
Окисление – процесс, в котором атом отдает электроны. Участника этого процесса называют *восстановитель*, его принято обозначать **Red** (от английского *reducing agent*). Степень окисления химического элемента в результате окисления повышается.

Схематично процесс окисления можно записать так:



где Ox – сопряженная с восстановителем его окисленная форма.

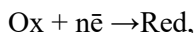
Например, окисление металлического цинка (простое вещество) до иона цинка можно выразить с помощью ионно-электронного уравнения:



Степень окисления цинка в этом процессе повышается от 0 до +2, а ион Zn^{2+} является сопряженной с Zn его окисленной формой.

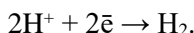
Восстановление – процесс, в котором атом принимает электроны. Участника этого процесса называют *окислителем*, его принято обозначать **Ох** (от английского *oxidizer*). Степень окисления химического элемента в результате восстановления понижается.

Схематично процесс окисления можно записать как



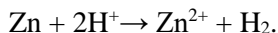
где Red – сопряженная с окислителем его восстановленная форма.

Например, восстановление ионов водорода до молекулы водорода можно выразить с помощью ионно-электронного уравнения:

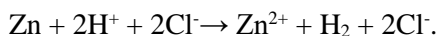


Степень окисления водорода в этом процессе понижается с +1 до 0, а молекула H_2 является сопряженной с ионом H^+ его восстановленной формой.

Если сложить ионно-электронные уравнения окисления цинка и восстановления ионов водорода, как складывают алгебраические уравнения, то получим уравнение окислительно-восстановительной реакции в сокращенном ионно-молекулярном виде:



Дополняя это уравнение ионами с противоположным знаком, например, ионами Cl^- , в таком количестве, чтобы суммарный заряд всех ионов был равен нулю, получим полное ионно-молекулярное уравнение:



На основании этого уравнения можно составить уравнение окислительно-восстановительной реакции между цинком и хлороводородной кислотой в молекулярном виде:



Такой подход к составлению уравнений окислительно-восстановительных реакций получил название *ионно-электронный метод*. Отметим, что данный метод подходит только для реакций, протекающих в растворах, когда возможна электролитическая диссоциация участников реакции, в результате которой и образуются ионы.

Алгоритм составления ионно-электронных уравнений

1. Записать в левой и правой части уравнения частицы, в состав которых входит элемент, меняющий в ходе ОВР свою степень окисления. Это могут быть ионы (одноатомные или сложные); нейтральные молекулы или атомы.

2. Если частицы содержат только элемент, изменяющий свою степень окисления, то с помощью коэффициентов необходимо уравнивать количество атомов элемента в левой и правой части уравнения.

3. Если в состав частицы, кроме элемента, изменяющего степень окисления, входят и другие элементы, чаще всего это водород и кислород, то необходимо уравнивать и их количество следующим образом:

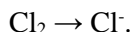
– Реакция протекает *в кислой среде* ($\text{pH} < 7$). Количество атомов кислорода уравниваем, добавляя в противоположную часть уравнения такое же количество молекул воды. Тогда в этой части уравнения увеличивается количество атомов водорода, которые уравниваем, добавляя с противоположной стороны в два раза больше ионов водорода H^+ .

– Реакция протекает *в нейтральной* ($\text{pH} = 7$) *или щелочной* ($\text{pH} > 7$) *среде*. Количество атомов кислорода уравниваем, добавляя в противоположную часть уравнения удвоенное количество гидроксид-ионов OH^- . Количество атомов водорода уравниваем, добавляя с другой стороны в два раза меньше молекул воды H_2O .

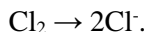
4. Уравнять суммарный заряд всех частиц в левой и правой части уравнения, добавляя или отнимая слева соответствующее количество электронов \bar{e} (электрон имеет заряд -1).

Пример 1. Составьте ионно-электронное уравнение превращения молекулярного хлора в хлорид-ион. Какой это процесс?

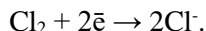
Запишем химические формулы частиц, участвующих в превращении:



В левой части уравнения два атома хлора, в правой – один. Чтобы уравнять количество атомов хлора в левой и правой части, поставим перед ионом хлора коэффициент 2:

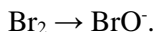


Суммарный заряд всех частиц в левой части уравнения равен 0, а в правой -2 , следовательно, слева нужно прибавить 2 электрона, т.е. это процесс восстановления. Окончательное ионно-электронное уравнение:

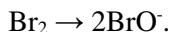


Пример 2. Составьте ионно-электронное уравнение превращения молекулярного брома в гипобромит-ион BrO^- а) в кислой среде; б) в щелочной среде. Какой это процесс?

Запишем химические формулы частиц, участвующих в превращении:



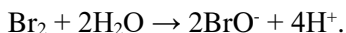
В левой части уравнения два атома брома, в правой – один. Чтобы уравнять количество атомов брома в левой и правой части, поставим перед ионом гипобромита коэффициент 2:



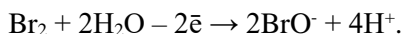
а) В правой части уравнения два атома кислорода, слева кислорода нет. По условию среда кислая, поэтому, чтобы уравнять количество атомов кислорода в левой и правой части, добавим слева две молекулы воды:



Чтобы уравнивать количество атомов водорода в левой и правой части, добавим справа четыре иона водорода:



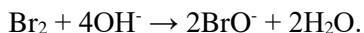
Суммарный заряд всех частиц в левой части уравнения равен 0, а в правой +2, следовательно, слева нужно отнять 2 электрона, т.е. это процесс окисления. Окончательное ионно-электронное уравнение:



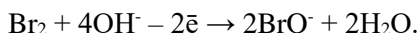
б) По условию среда щелочная, поэтому, чтобы уравнивать количество атомов кислорода в левой и правой части, добавим слева четыре гидроксид-иона:



Чтобы уравнивать количество атомов водорода и кислорода в левой и правой части, добавим справа две молекулы воды:



Суммарный заряд всех частиц в левой части уравнения равен -4, а в правой -2, следовательно, слева также нужно отнять 2 электрона. Окончательное ионно-электронное уравнение:



При составлении уравнений ОВР необходимо определить, какой реагент может выступать в качестве окислителя (Ох), т.е. потенциально способен принимать электроны, а какой – в качестве восстановителя (Red), т.е. потенциально способен отдавать электроны.

Окислители

- Простые вещества, атомы которых характеризуются высокой электроотрицательностью, например, фтор F_2 или кислород O_2 .
- Химические соединения, в состав которых входят элементы в своей максимальной (высшей) степени окисления. Это могут быть высшие оксиды и соответствующие им кислотные остатки

(SO_3 и SO_4^{2-} , N_2O_5 и NO_3^- , CrO_3 и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), ионы водорода H^+ , а также ионы металлов (Fe^{3+} , Sn^{4+} , Cu^{2+}).

Высшая степень окисления элемента совпадает с номером его группы в короткопериодном варианте периодической системы.

Исключение составляют фтор, кислород и некоторые элементы групп 8, 9, 10 (VIII) и 11 (IB), например, Ni, Fe, Cu, Au.

Восстановители

- Простые вещества, атомы которых характеризуются низкой электроотрицательностью, например, металлы, углерод C, водород H_2 .

- Химические соединения, в состав которых входят элементы в своей минимальной (низшей) степени окисления. Это могут быть бескислородные кислоты и их соли (HI, HCl, H_2S), аммиак NH_3 , гидриды металлов MeH_x .

Низшую степень окисления неметаллов можно определить, если из номера его группы в короткопериодном варианте периодической системы вычесть восемь.

Металлы в своих соединениях проявляют только положительные степени окисления.

Неметаллы и химические соединения, в состав которых входят элементы в промежуточной степени окисления, в зависимости от условий химической реакции, могут быть как окислителями, так и восстановителями, т.е. они проявляют *окислительно-восстановительную двойственность*.

Пример 3. Какие из перечисленных веществ и за счет каких элементов проявляют обычно окислительные свойства, а какие – восстановительные? Указать те вещества, которые проявляют окислительно-восстановительную двойственность.

Na_2S , SO_2 , Fe, KMnO_4 , NaNO_2 , H_3PO_4 .

Na_2S – сульфид натрия. Определим степени окисления элементов. Na – элемент группы 1, имеет постоянную степень окисления +1. Исходя из правила, что алгебраическая сумма степеней окисления всех химических элементов в нейтральной частице должна быть равна нулю ($2 \cdot (+1) + x = 0$), степень окисления S (x) будет равна –2. Сера – элемент VIA группы ($6 - 8 = -2$), следовательно, –2 для серы – низшая степень окисления. Благодаря сере в низшей степени окисления, сульфид натрия проявляет восстановительные свойства.

SO_2 – оксид серы (IV), сернистый ангидрид. Кислород находится в степени окисления –2. Алгебраическая сумма степеней окисления должна быть равна нулю: $x + 2 \cdot (-2) = 0$. Отсюда $x = +4$, т.е. сера находится в степени окисления +4. Сера – элемент VIA группы, следовательно, +4 – это промежуточная степень окисления серы. SO_2 может быть как окислителем (сера может понижать свою степень окисления до 0 или –2), так и восстановителем (степень окисления может повышаться до +6).

Fe – простое вещество, металл, степень окисления равна нулю. Металлы не могут иметь отрицательную степень окисления, следовательно, железо может только отдавать электроны, приобретая положительные степени окисления, т.е. Fe проявляет свойства восстановителя.

KMnO_4 – перманганат калия, средняя соль, в водном растворе диссоциирует с образованием иона MnO_4^- . Кислород находится в степени окисления –2. Алгебраическая сумма степеней окисления должна быть равна заряду иона 1–: $x + 4 \cdot (-2) = -1$. Отсюда $x = +7$, т.е. марганец находится в степени окисления +7. Марганец – элемент VIIБ группы, следовательно, +7 для Mn – максимальная степень окисления. Благодаря марганцу в высшей степени окисления, перманганат ион проявляет окислительные свойства.

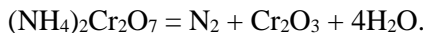
NaNO_2 – нитрит натрия, средняя соль, в водном растворе диссоциирует с образованием иона NO_2^- . По аналогии с предыдущим

веществом вычисляем степень окисления азота: $x + 2 \cdot (-2) = -1$. Отсюда $x = +3$, т.е. азот находится в степени окисления +3. Азот – элемент VA группы, следовательно, +3 для N – промежуточная степень окисления. NO_2^- может быть как окислителем (азот может понижать свою степень окисления до +2, +1, 0 или –3), так и восстановителем (степень окисления может повышаться до +5).

H_3PO_4 – фосфорная кислота. Степени окисления равны: H – +1; O – –2. Сумма степеней окисления: $3 \cdot (+1) + x + 4 \cdot (-2) = 0$. Отсюда $x = +5$, т.е. фосфор находится в степени окисления +5. Фосфор – элемент VA группы, следовательно, +5 для P – высшая степень окисления. Благодаря фосфору и водороду в максимальных степенях окисления, H_3PO_4 проявляет окислительные свойства.

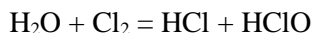
Чтобы произошла окислительно-восстановительная реакция, молекулы реагентов обязательно должны содержать элементы, которые могут проявлять: одни – окислительные свойства, а другие – восстановительные. Например, ОВР невозможна между аммиаком NH_3 и сероводородом H_2S , т.к. и азот, и сера находятся в минимальных степенях окисления, и могут быть только восстановителями. Также невозможна реакция между высшими оксидами разных элементов, например, между N_2O_5 и SO_3 , которые способны проявлять только окислительные свойства.

Окислитель и восстановитель могут входить в состав как разных веществ, такие реакции называют *межмолекулярными*, так и одного и того же вещества. Например, бихромат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ содержит азот в степени окисления –3 (восстановитель) и хром в степени окисления +6 (окислитель), поэтому термическое разложение этого соединения является окислительно-восстановительным:



Такие ОВР называют *внутримолекулярными*.

Элементы, которые находятся в промежуточных степенях окисления, могут в одной реакции как повышать, так и понижать ее, образуя разные продукты реакции. Например, в реакции



Cl^- – это сопряженная с Cl_2 его восстановленная форма, а ClO^- – окисленная. Этот процесс называют *диспропорционирование*.

Наличие окислителя и восстановителя в системе является обязательным, но недостаточным условием протекания ОВР. Дело в том, что в любой ОВР принимают участие две сопряженные окислительно-восстановительные пары, между которыми имеет место конкуренция за электроны. В каждой паре один из двух противоположных процессов – восстановления или окисления – будет термодинамически более вероятным и, соответственно, более устойчивой будет восстановленная или окисленная сопряженная форма. Например, если сравнить две сопряженные окислительно-восстановительные пары:



то вероятность (потенциал) восстановления хлора больше, чем брома, устойчивость хлорид-иона (восстановленной формы) выше, чем бромид-иона, другими словами, конкуренцию за электроны будет выигрывать первая пара. Поэтому реакция между окисленной формой (Ох-форма) первой пары (Cl_2) и восстановленной формой (Red-форма) второй пары (Br^-) возможна, хлор способен «отобрать» электроны у бромид-иона, а в обратном направлении реакция между Br_2 и Cl^- не пойдет.

Существует количественная мера способности химического вещества (Ох-формы) присоединять электроны и превращаться в сопряженную Red-форму – *окислительно-восстановительный потенциал* (ОВП), $E^0_{\text{Ox/Red}}$. Физический смысл, механизм возникновения и способ измерения этой величины будут объяснены

в 4 главе. Пока отметим, что, чем более положителен ОВП, тем больше способность Ох/Red-пары к восстановлению, и наоборот, чем эта величина более отрицательная, тем выше способность к окислению.

Величины $E^0_{Ox/Red}$ приведены в Приложении и с их помощью можно решать вопрос о направлении и полноте протекания ОВР.

Окислительно-восстановительная реакция протекает самопроизвольно, если ОВП окислителя больше, чем восстановителя.

$$\Delta E^0 = E^0_{Ox} - E^0_{Red} > 0.$$

Алгоритм ионно-электронного метода составления уравнений ОВР

1. Записываем исходные вещества и продукты восстановления и окисления (если они даны) в ионно-молекулярной форме.

2. Определяем, какие из исходных веществ находятся в окисленной (Ох), и какие – в восстановленной (Red) форме. Выписываем для соответствующих пар стандартные ОВП.

3. Вычисляем ΔE , чтобы убедиться, что реакция возможна.

4. Составляем или выписываем из таблицы соответствующие полуреакции окисления (отдача электронов) и восстановления (прием электронов).

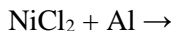
5. Составляем электронный баланс и находим коэффициенты.

6. Складываем полуреакции как алгебраические уравнения, умножая каждое слагаемое на соответствующий коэффициент.

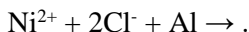
7. Добавляем в левую и правую часть недостающие ионы с противоположным знаком.

8. Составляем молекулярное уравнение реакции.

Пример 4. Составить уравнение реакции между раствором хлорида никеля (II) и алюминием на основании стандартных окислительно-восстановительных потенциалов.



Запишем реагенты в ионно-молекулярной форме:



Исходя из степени окисления элементов, определим, что Ni^{2+} – это окисленная форма (Ox) пары Ni^{2+}/Ni , ее ОВП $E^0 = -0,23$ В. Al – это восстановленная форма (Red) пары Al^{3+}/Al с $E^0 = -1,67$ В.

Найдем разность стандартных ОВП:

$$\Delta E^0 = E_{\text{Ox}}^0 - E_{\text{Red}}^0 = -0,23 - (-1,67) = 1,44\text{В} > 0.$$

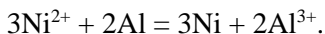
Делаем вывод о том, что реакция возможна.

Запишем в ионно-электронной форме полуреакции:

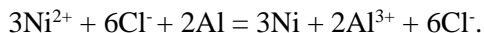
Процесс	Уравнение	Количество \bar{e}	Коэффициент
Восстановление	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Ni}$	2	3
НОК = 6			
Окисление	$\text{Al} - 3\bar{e} \rightarrow \text{Al}^{3+}$	3	2

Чтобы составить электронный баланс, запишем количество отданных и принятых в полуреакциях электронов, найдем их наименьшее общее кратное (НОК) и, разделив НОК на число электронов, найдем коэффициенты.

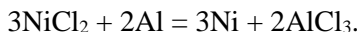
Сложим уравнения полуреакций, умножая каждое слагаемое на соответствующий коэффициент. Поскольку количество электронов с плюсом и минусом одинаково, электроны в суммарном уравнении не записываем:



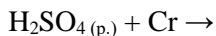
Дополним это уравнение ионами с противоположным знаком Cl^- , в таком количестве, чтобы суммарный заряд всех ионов был равен нулю, получим полное ионно-молекулярное уравнение:



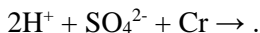
На основании этого уравнения составим уравнение в молекулярном виде:



Пример 5. Составить уравнение реакции между разбавленным раствором серной кислоты и хромом на основании стандартных окислительно-восстановительных потенциалов.



Запишем реагенты в ионно-молекулярной форме:



Исходя из степени окисления элементов, определим:

H^+ – это окисленная форма (Ох) пары H^+/H_2 , $E^0 = -0,00 \text{ В}$;

SO_4^{2-} – это окисленная форма (Ох) (сера в максимальной степени окисления), сопряженная с различными восстановленными формами SO_2 , S или H_2S . Стандартный ОВП соответствующих пар имеет значение от 0,2 до 0,36 В.

Таким образом, возможна конкуренция двух Ох-форм за электроны, в которой должен выигрывать ион SO_4^{2-} с более положительным ОВП. Так и происходит в реакциях с концентрированной H_2SO_4 , но в разбавленной серной кислоте окислителем будет ион H^+ . Это следует запомнить!

Cr – это восстановленная форма (Red) пары Cr^{3+}/Cr , $E^0 = -0,71 \text{ В}$.

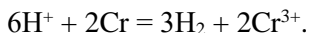
$$\Delta E^0 = E_{\text{Ox}}^0 - E_{\text{Red}}^0 = -0,00 - (-0,71) = 0,71 \text{ В} > 0.$$

Хром может вытеснить водород из разбавленного раствора серной кислоты.

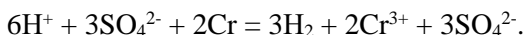
Запишем уравнения полуреакций и найдем коэффициенты:

Процесс	Уравнение	Количество \bar{e}	Коэффициент
Восстановление	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$	2	3
НОК = 6			
Окисление	$\text{Cr} - 3\bar{e} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$	3	2

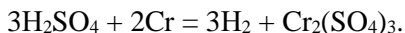
Суммарное уравнение в сокращенном ионно-молекулярном виде:



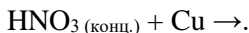
Запишем полное ионно-молекулярное уравнение, добавляя ионы с противоположным знаком SO_4^{2-} :



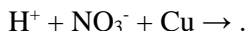
Уравнение в молекулярном виде:



Пример 6. Составить уравнение реакции между концентрированным раствором азотной кислоты и медью на основании стандартных окислительно-восстановительных потенциалов.



Запишем реагенты в ионно-молекулярной форме:



Исходя из степени окисления элементов, определим:

H^+ – это окисленная форма (Ох) пары H^+/H_2 , $E^0 = -0,00 \text{ В}$;

NO_3^- – это окисленная форма (Ох) (азот в максимальной степени окисления), сопряженная с различными восстановленными формами NO_2 , NO , NH_4^+ . Стандартный ОВП соответствующих пар имеет значение от 0,81 до 0,96 В, что значительно больше ОВП пары H^+/H_2 . В конкуренции за электроны всегда выигрывает ион NO_3^- , независимо от концентрации кислоты.

В реакциях металлов с азотной кислотой, как правило, образуется смесь продуктов ее восстановления с преобладанием одного из них в зависимости от активности металла (величины стандартного ОВП пары Me^{n+}/Me) и концентрации кислоты (табл. 2).

Таблица 2. Продукты взаимодействия металлов с азотной кислотой

Концентрация кислоты	Активность металла	
	Малая ($E^0 \geq -0,44 \text{ В}$)	Высокая ($E^0 < -0,44 \text{ В}$)
Концентрированная	NO_2	NO
Разбавленная	NO	NH_4^+

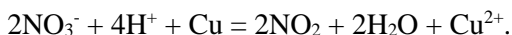
Cu – это восстановленная форма (Red) пары Cu^{2+}/Cu , $E^0 = 0,34 \text{ В}$, следовательно, медь – малоактивный металл, может восстановить HNO_3 из концентрированного раствора до NO_2 .

$$\Delta E^0 = E_{\text{Ox}}^0 - E_{\text{Red}}^0 = 0,81 - (0,34) = 0,47 \text{ В} > 0.$$

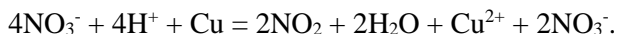
Запишем уравнения полуреакций и найдем коэффициенты:

Процесс	Уравнение	\bar{e}	Коэффициент
Восстановление	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1	2
$\text{НОК} = 2$			
Окисление	$\text{Cu} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$	2	1

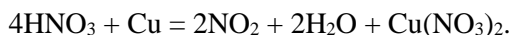
Суммарное уравнение в сокращенном ионно-молекулярном виде:



В левой части этого уравнения есть ионы с противоположными знаками, но сумма их зарядов равна +2, поэтому необходимо добавить еще 2 иона NO_3^- , чтобы суммарный заряд стал равен нулю:



Окончательное уравнение в молекулярном виде:



Вопросы и задачи для самостоятельного решения

1. Дайте определение понятиям: окисление, восстановление, окислитель, восстановитель, степень окисления.

2. Определите степень окисления элементов, входящих в состав следующих веществ: KBr , HClO_3 , FeCl_3 , H_3SbO_3 , Na_2MnO_4 , Cl_2 , Zn , Na_2SO_3 , KCrO_2 . Какие из этих веществ проявляют только окислительные свойства? Какие – только восстановительные? Укажите вещества, для которых характерна окислительно-восстановительная двойственность.

3. Возможны ли окислительно-восстановительные реакции между парами веществ?

а) HCl и NaBr ; б) HNO_3 и H_2SO_3 ; в) KMnO_4 и H_2SO_4 ; г) I_2 и KClO_3 .

4. Какие из приведенных процессов представляют собой окисление и какие – восстановление? Сколько электронов участвует в каждом процессе?

а) $S \rightarrow SO_4^{2-}$; б) $S \rightarrow S^{2-}$; в) $Sn \rightarrow Sn^{4+}$; г) $K \rightarrow K^+$; д) $Br_2 \rightarrow 2Br^-$;
е) $2H^+ \rightarrow H_2$; ж) $V^{2+} \rightarrow VO_3^-$; з) $Cl^- \rightarrow ClO_3^-$; и) $IO_3^- \rightarrow I_2$; к) $MnO_4^- \rightarrow MnO_4^{2-}$.

Составьте ионно-электронные уравнения для процессов: а) и ж) (среда кислая); з) и и) (среда щелочная).

5. Можно ли восстановить Sn^{4+} до Sn^{2+} иодид-ионом (I^-)? Для ответа на вопрос используйте стандартные ОВП.

6. Какой из окислителей $KMnO_4$, $FeCl_3$ или $K_2Cr_2O_7$ надо взять для получения хлора из концентрированной соляной кислоты? Ответ подтвердите величинами стандартных ОВП. Составьте ионно-электронным методом уравнения возможных ОВР.

7. Какие из перечисленных металлов будут растворяться в разбавленной серной кислоте Ag, Al, Au, Cd, Cu? Возможны ли реакции перечисленных металлов с концентрированной серной кислотой? Ответ обоснуйте и напишите уравнения реакций.

8. Какая частица является окислителем в реакции металлов с азотной кислотой? От чего зависит состав продуктов реакции металлов с азотной кислотой? Для магния и никеля составьте уравнения реакций с разбавленной азотной кислотой ионно-электронным методом.

9. Исходя из величин стандартных ОВП, определите, с растворами каких веществ будет реагировать цинк, и напишите уравнения реакций: $Sn(NO_3)_2$, $MgSO_4$, HCl , HNO_3 (разб.).

10. Пользуясь ионно-электронным методом, закончите следующие уравнения:



2 ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Для описания свойств растворов электролитов используют метод термодинамических активностей.

Термодинамическая активность, a – безразмерная величина, позволяющая представить в удобной форме концентрационную зависимость химических потенциалов компонентов реального раствора. Понятие активности (эффективной концентрации) было введено Г.Н. Льюисом (1907), чтобы иметь возможность формально описывать свойства реальных и идеальных растворов одинаковыми уравнениями.

Для i -го компонента раствора активность a_i определяется соотношением:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i,$$

где μ_i и μ_i^0 – химический потенциал i -го компонента в данном и стандартном состоянии, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К; T – абсолютная температура, К.

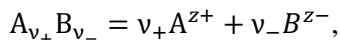
Активность связана с концентрацией компонента соотношением:

$$a_i = \gamma_i \cdot m_i,$$

где γ_i – коэффициент активности; m_i – моляльность, моль/кг.

Экспериментально активность определяют через коллигативные свойства растворов. При этом отклонение от свойств идеальных растворов будет еще больше, чем для растворов неэлектролитов, из-за электростатических межионных взаимодействий.

Представим схематично уравнение диссоциации электролита:



где ν_+ и ν_- – стехиометрические коэффициенты (индексы) для катиона А и аниона В, соответственно; z_+ и z_- – их заряды.

Например, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$, $\nu_+ = 2$, $z_+ = 1$, $\nu_- = 1$, $z_- = 2$.

Химический потенциал электролита $A_{v_+}B_{v_-}$ складывается из химических потенциалов катиона μ_+ и аниона μ_- :

$$\mu = v_+\mu_+ + v_-\mu_-.$$

С учетом того, что:

$$\mu_+ = \mu_+^0 + RT \ln a_+ = \mu_+^0 + RT \ln(\gamma_+ m_+),$$

$$\mu_- = \mu_-^0 + RT \ln a_- = \mu_-^0 + RT \ln(\gamma_- m_-),$$

$$\mu = (v_+\mu_+^0 + v_-\mu_-^0) + RT \ln(a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-}) = \mu^0 + RT \ln(a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-}).$$

Или

$$\mu = \mu^0 + RT \ln(\gamma_+^{v_+} m_+^{v_+} \gamma_-^{v_-} m_-^{v_-}).$$

Экспериментально невозможно определить отдельно активность катиона a_+ и активность аниона a_- , поэтому используют понятие *средней ионной активности* a_{\pm} , определяемой как среднее геометрическое активностей катиона и аниона:

$$a_{\pm} = (a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-})^{1/v},$$

где $v = v_+ + v_-$.

Аналогично можно определить *средний ионный коэффициент активности* γ_{\pm} :

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v_+} \cdot \gamma_-^{v_-})^{1/v}$$

и *среднюю моляльность* m_{\pm} :

$$m_{\pm} = (m_+^{v_+} \cdot m_-^{v_-})^{1/v} = m(v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-})^{1/v},$$

где $m = \frac{m_+}{v_+} = \frac{m_-}{v_-}$ – моляльность раствора электролита.

Так, для одно-одновалентного электролита, например, NaCl:

$$v_+ = v_- = 1; \quad v = 1 + 1 = 2; \quad m_{\pm} = m \cdot (1^1 \cdot 1^1)^{1/2} = m.$$

Средняя моляльность ионов равна моляльности электролита.

Для электролита типа A_2B_3 , например, $Al_2(SO_4)_3$:

$$v_+ = 2; \quad v_- = 3; \quad v = 2 + 3 = 5; \quad m_{\pm} = m \cdot (2^2 \cdot 3^3)^{1/5} = 2,55m.$$

Если средняя ионная активность электролита $a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm}$, то уравнение для химического потенциала электролита имеет вид

$$\mu = \mu_0 + RT \ln(a_{\pm})^v = \mu_0 + RT \ln(\gamma_{\pm} \cdot m_{\pm})^v.$$

Соответственно активность электролита будет равна

$$a = (a_{\pm})^{\nu} = (\gamma_{\pm} \cdot m_{\pm})^{\nu} = \gamma_{\pm}^{\nu} \cdot m^{\nu} \cdot (\nu_{+}^{\nu+} \cdot \nu_{-}^{\nu-}).$$

Коэффициенты активности ионов в разбавленном растворе электролита можно оценить при помощи правила ионной силы.

Ионная сила раствора I равна половине суммы произведений концентрации ионов m_i на квадрат их заряда z_i :

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i \cdot z_i^2.$$

Правило ионной силы. Коэффициенты активности ионов не зависят от конкретного вида ионов, находящихся в растворе, а зависят от ионной силы раствора.

Правило ионной силы применимо для растворов с концентрацией до 0,01 моль/кг и приближенно выполняется до 0,1 моль/кг. Если представить зависимость коэффициентов активности от ионной силы в форме $\lg \gamma_{\pm} = f(\sqrt{I})$ (рис. 1), то в области разбавленных растворов получаются прямые, наклон которых одинаков для всех электролитов одного зарядного типа. При высоких значениях ионной силы средний ионный коэффициент активности может быть значительно больше единицы.

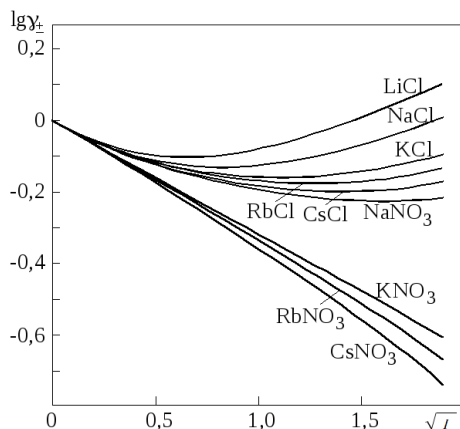


Рисунок 1 – Зависимость средних ионных коэффициентов активности от ионной силы для некоторых сильных электролитов

Теоретическое обоснование правила ионной силы было дано Дебаем и Хюккелем в разработанной ими теории растворов сильных электролитов. Основные положения этой теории следующие:

- электролит в растворе полностью диссоциирован;
- ионы рассматриваются в виде заряженных материальных точек, что справедливо для разбавленных растворов, когда можно пренебречь собственным объемом ионов;
- учитывается только кулоновское взаимодействие и игнорируются все другие виды взаимодействий (ион-дипольное, образование ассоциатов и т.п.);
- диэлектрическая проницаемость раствора принимается равной диэлектрической проницаемости растворителя;
- распределение ионов в растворе, возникающее под действием электростатических сил, описывается распределением Больцмана;
- все отклонения раствора от идеальности обусловлены взаимодействием между центральным ионом и его *ионной атмосферой*.

Ионная атмосфера представляет собой усредненное расположение ионов вокруг каждого иона (центрального) под влиянием электростатических взаимодействий (упорядочивающих) и теплового движения (хаотичных). В отсутствии внешнего электрического поля ионная атмосфера имеет шаровую симметрию, а ее заряд равен по величине и противоположен по знаку заряду центрального иона.

С учетом этих допущений Дебаем и Хюккелем было выведено *уравнение первого приближения* для среднего ионного коэффициента активности:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ \cdot z_-| \sqrt{I},$$

где z_+ и z_- – заряды катиона и аниона; I – ионная сила раствора; A – константа, зависящая от плотности, диэлектрической проницаемости растворителя и температуры.

Для водного раствора при 298 К значение A равно $0,510 \text{ моль}^{-1/2} \cdot \text{кг}^{1/2}$. Коэффициент активности отдельного иона i вычисляют по уравнению:

$$\lg \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}.$$

Уравнение первого приближения теории Дебая-Хюккеля справедливо до ионной силы около $0,01 \text{ моль/кг}$.

С учетом конечного собственного размера ионов *уравнение второго приближения* теории Дебая-Хюккеля, которое может быть применимо для растворов с ионной силой до $0,1 \text{ моль/кг}$, имеет вид:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A|z_+ \cdot z_-| \sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I}},$$

где B – эмпирический параметр, связанный с эффективным диаметром ионов.

Принимая параметр B равным 1 для всех электролитов, Гюнтельберг предложил приближенную форму уравнения:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A|z_+ \cdot z_-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}.$$

Для описания дальнейшего роста коэффициента активности с увеличением концентрации раствора электролита вводят еще один эмпирический параметр C и получают *уравнение третьего приближения* теории Дебая-Хюккеля:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A|z_+ \cdot z_-| \sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I}} + CI.$$

При соответствующем подборе параметров B и C это уравнение позволяет удовлетворительно описать экспериментальные данные для растворов с ионной силой до 1 моль/кг .

Примеры решения задач

Пример 1. Рассчитайте активность электролита a и среднюю ионную активность a_{\pm} в 0,1 моляльном растворе $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ при 25 °С, если средний ионный коэффициент активности $\gamma_{\pm} = 0,518$.

Среднюю ионную активность рассчитаем по формуле:

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m(v_+^{v+} \cdot v_-^{v-})^{1/v}.$$

Для электролита $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ $v_+=1$; $v_-=2$; $v=3$. Подставим значения в формулу:

$$a_{\pm} = 0,518 \cdot 0,1 \cdot (1^1 \cdot 2^2)^{1/3} = 8,22 \cdot 10^{-2}.$$

Рассчитаем активность электролита:

$$a = (a_{\pm})^v = (0,082)^3 = 5,56 \cdot 10^{-4}.$$

Ответ: $a_{\pm} = 8,22 \cdot 10^{-2}$; $a(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = 5,56 \cdot 10^{-4}$.

Пример 2. Вычислите ионную силу 0,02 моляльного раствора AlCl_3 .

Из уравнения диссоциации хлорида алюминия $\text{AlCl}_3 = \text{Al}^{3+} + 3\text{Cl}^-$ следует, что $m(\text{Al}^{3+}) = m(\text{AlCl}_3) = 0,02$ моль/кг, а $m(\text{Cl}^-) = 3m(\text{AlCl}_3) = 0,06$ моль/кг. Вычислим ионную силу:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i \cdot z_i^2 = \frac{1}{2} (0,02 \cdot 3^2 + 0,06 \cdot 1^2) = 0,12 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}.$$

Ответ: $I = 0,12$ моль/кг.

Пример 3. Используя первое приближение теории Дебая-Хюккеля, рассчитайте коэффициенты активности ионов Ca^{2+} , NO_3^- и средний ионный коэффициент активности в 0,003 М растворе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ при 25 °С.

Рассчитаем ионную силу раствора:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i \cdot z_i^2 = \frac{1}{2} (0,003 \cdot 2^2 + 0,006 \cdot 1^2) = 0,009 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}.$$

Используя уравнение первого приближения теории Дебая-Хюккеля, вычислим искомые величины:

$$\begin{aligned} \lg \gamma_{\text{Ca}^{2+}} &= -A z_i^2 \sqrt{I} = -0,51 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,009} = -0,194; \\ \gamma_{\text{Ca}^{2+}} &= 10^{-0,194} = 0,640. \end{aligned}$$

$$\lg \gamma_{NO_3^-} = -0,51 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,009} = -0,048; \gamma_{NO_3^-} = 10^{-0,048} = 0,895.$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -A|z_+ \cdot z_-| \sqrt{I} = -0,51 \cdot 2 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,009} = -0,096;$$

$$\gamma_{\pm} = 10^{-0,096} = 0,801.$$

Ответ: $\gamma(\text{Ca}^{2+}) = 0,64$; $\gamma(\text{NO}_3^-) = 0,895$; $\gamma_{\pm} = 0,801$.

Пример 4. Растворимость AgCl в воде при 25°C равна $1,33 \cdot 10^{-5}$ моль/кг. Рассчитайте растворимость AgCl в 0,01 моль/кг водном растворе KNO_3 .

Растворимость – это концентрация (m) насыщенного раствора. В насыщенном растворе устанавливается равновесие



константа равновесия которого равна

$$K = a(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{Cl}^-) = (a_{\pm})^{\nu} = \gamma_{\pm}^{\nu} \cdot m^{\nu} \cdot (\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-}),$$

где $\nu_+ = \nu_- = 1$; $\nu = 1 + 1 = 2$.

Вычислим средний ионный коэффициент активности AgCl в насыщенном растворе, ионная сила которого $I = m = 1,33 \cdot 10^{-5}$ моль/кг,

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,51 \cdot 1 \cdot \sqrt{1,33 \cdot 10^{-5}} = -1,85 \cdot 10^{-3}; \gamma_{\pm} = 0,996.$$

Следовательно,

$$K = 0,996^2 \cdot (1,33 \cdot 10^{-5})^2 = 1,75 \cdot 10^{-10}.$$

Вычислим средний ионный коэффициент активности AgCl в насыщенном растворе, содержащем также 0,01 моль/кг KNO_3 , ионная сила которого $I = m = 0,01$ моль/кг (вкладом ионов хлорида серебра пренебрегаем, т.к. их концентрация несопоставима мала), $\lg \gamma_{\pm} = -0,51 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,01} = -0,051$; $\gamma_{\pm} = 0,889$.

Найдем концентрацию AgCl .

$$m = \frac{\sqrt{K}}{\gamma_{\pm}} = \frac{\sqrt{1,75 \cdot 10^{-10}}}{0,889} = 1,49 \cdot 10^{-5} \text{ моль/кг.}$$

Ответ: $m(\text{AgCl}) = 1,49 \cdot 10^{-5}$ моль/кг.

Вопросы и задачи для самостоятельного решения

1. Как зависит средний ионный коэффициент активности от концентрации сильного электролита (в широком диапазоне концентраций)? Какое уравнение описывает эту зависимость для очень разбавленных растворов электролитов?

2. Выведите выражение для активности CuSO_4 через ее моляльность и средний ионный коэффициент активности.

3. Напишите уравнение, связывающее среднюю ионную активность a_{\pm} CuBr_2 с активностью этого электролита a .

4. Средний ионный коэффициент активности 0,1 М водного раствора H_2SO_4 при 298 К равен 0,265. Рассчитайте активность H_2SO_4 в растворе.

5. Сформулируйте правило ионной силы.

6. Напишите математическое выражение первого приближения теории Дебая-Хюккеля для раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

7. Рассчитайте среднюю ионную моляльность m_{\pm} водного раствора LaBr_3 , если его моляльность равна 0,2 моль/кг.

8. Сопоставьте ионные силы двух растворов при одинаковой концентрации: а) раствора AgNO_3 и б) раствора $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$. Для какого раствора ионная сила больше, во сколько раз?

9. Используя первое приближение теории Дебая-Хюккеля, рассчитайте ионные коэффициенты активности и активности ионов в растворе с концентрацией MgSO_4 0,01 моль/л и MgCl_2 0,01 моль/л.

10. Произведение растворимости Ag_2CrO_4 при 298 К равно $44 \cdot 10^{-12}$. Определите растворимость этой соли при той же температуре: а) в воде; б) в 0,001 М водном растворе Na_2SO_4 . Для расчета воспользуйтесь уравнением первого приближения теории Дебая-Хюккеля.

3 ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Способность растворов электролитов проводить электрический ток обусловлена ионами, которые образуются в результате процесса электролитической диссоциации. Электропроводность зависит от природы электролита и растворителя, температуры и некоторых других факторов.

Экспериментальный метод изучения электропроводности растворов называется *кондуктометрия*. Он позволяет получать информацию о различных физико-химических свойствах растворов, например, определять константу и степень диссоциации слабых электролитов или растворимость труднорастворимых солей. В *кондуктометрическом титровании* точку эквивалентности определяют по изменению электропроводности раствора.

Электропроводность раствора K , $См$ (сименс) – величина обратная его сопротивлению R , $Ом$:

$$K = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \kappa \cdot \frac{S}{l},$$

где ρ – удельное сопротивление, $Ом \cdot м^{-1}$; S – площадь электродов, $м^2$; l – расстояние между ними, $м$; κ («каппа») – удельная электропроводность, $См \cdot м^{-1}$.

Удельная электропроводность κ , $См \cdot м^{-1}$ – это электропроводность объема раствора между параллельными электродами площадью $1 м^2$ каждый, расположенными на расстоянии $1 м$ друг от друга:

$$\kappa = \frac{l}{R \cdot S}.$$

Удельную электропроводность можно определить, измеряя сопротивление раствора электролита, но для этого должны быть известны площадь электродов S и расстояние между ними l . На практике эти величины не измеряют, а определяют *константу ячейки* $k = \frac{l}{S}$ ($см^{-1}$) из измерения электропроводности раствора

с точно известным удельным сопротивлением. Обычно используют растворы хлорида калия KCl с точно известной концентрацией.

На кривых зависимости удельной электропроводности от концентрации электролита обычно наблюдается максимум (рис. 2). С увеличением концентрации удельная электропроводность сначала растет из-за увеличения числа ионов. При дальнейшем увеличении концентрации сильных электролитов усиливается межионное взаимодействие, что приводит к уменьшению подвижности ионов и снижению электропроводности. Увеличение концентрации слабых электролитов мало влияет на подвижность ионов, но приводит к уменьшению степени диссоциации, число ионов уменьшается и электропроводность снижается.

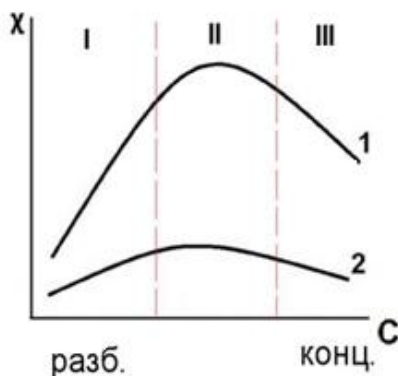


Рисунок 2 – Общий вид кривых зависимости удельной электропроводности от концентрации сильных (1) и слабых (2) электролитов

Повышение температуры на 1 градус увеличивает удельную электропроводность примерно на 2–2,5 % из-за понижения вязкости раствора, уменьшения гидратации ионов и увеличения степени диссоциации слабых электролитов.

Молярная электропроводность λ , $\text{См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ – это электропроводность раствора 1 моля электролита, заключенного между

двумя электродами на расстоянии 1 м. Молярная электропроводность связана с удельной электропроводностью соотношением

$$\lambda = \frac{\kappa}{C_m},$$

где C_m – молярная концентрация (молярность) раствора, $\text{моль} \cdot \text{м}^{-3}$.

Величину обратную концентрации, $1/C$, называют разведением (или разбавлением) раствора. Она равна объему $V, \text{м}^3$, в котором содержится 1 моль электролита (рис. 3). По величине молярной электропроводности можно сопоставлять электропроводность различных электролитов при одной и той же концентрации.

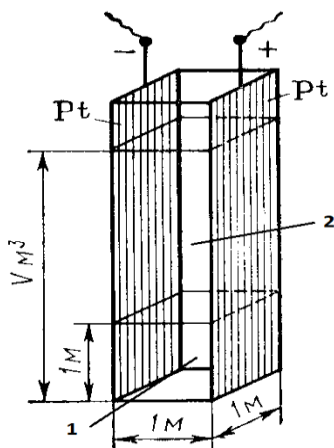


Рисунок 3 – Соотношение между объемами растворов электролитов, определяющими удельную (1) и молярную (2) электропроводность

Используют также понятие *эквивалентной электропроводности* $\lambda_э$, $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{экв}^{-1}$, которая получается, если использовать молярную концентрацию эквивалентов (нормальность) C_n :

$$\lambda_э = \frac{\kappa}{C_n}.$$

Молярная электропроводность равна произведению эквивалентной электропроводности на число эквивалентов в одном моле вещества.

Из определения молярной (или эквивалентной) электропроводности следует, что между электродами при любой концентрации раствора находится 1 моль (или 1 г-экв) растворенного вещества, поэтому изменение λ при изменении концентрации раствора (рис. 4) обусловлено изменением степени диссоциации (для слабых электролитов) или межионными взаимодействиями (для сильных электролитов).



Рисунок 4 – Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации электролита

Эквивалентная электропроводность растворов электролитов возрастает с разбавлением раствора и при бесконечно малой концентрации асимптотически приближается к предельному значению λ_{∞} , которое называется *предельной эквивалентной электропроводностью* раствора. Условия достижения λ_{∞} в растворах сильных и слабых электролитов различны.

Для сильных электролитов состояние при бесконечном разведении, когда достигается λ_{∞} , соответствует отсутствию межионных взаимодействий. В разбавленных растворах сильных электролитов выполняется эмпирический *закон Кольрауша (закон квадратного корня)*:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - A \cdot \sqrt{C},$$

где λ и λ_{∞} – эквивалентная электропроводность раствора при концентрации C и при бесконечном разведении, A – константа (при данной температуре) для данного растворителя и электролита.

Для определения предельной эквивалентной электропроводности λ_{∞} сильных электролитов строят график зависимости λ от \sqrt{C} и, экстраполируя ее на нулевую концентрацию, из отсекаемого на оси ординат отрезка находят значение λ_{∞} .

Для слабых электролитов предельного значения λ_{∞} экспериментально достичь не удастся (рис. 4). В растворах слабых электролитов λ и λ_{∞} связаны со степенью диссоциации электролита α уравнением Аррениуса:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}.$$

Также для растворов слабых электролитов выполняется закон разведения *Оствальда*, который для бинарного электролита ($AB = A^+ + B^-$) записывается следующим образом:

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha},$$

где K – константа диссоциации слабого электролита.

С учетом уравнения Аррениуса, это соотношение может быть записано, как

$$K = \frac{\lambda^2 \cdot C}{\lambda_{\infty}(\lambda_{\infty} - \lambda)}.$$

После преобразования получаем

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_{\infty}} + \frac{\lambda C}{K}.$$

Строя график линейной зависимости $1/\lambda$ от λC , из тангенса угла наклона прямой и отрезка, отсекаемого на оси ординат, можно найти значения K и λ_{∞} .

Электропроводность растворов электролитов определяется не только количеством ионов в растворе и их зарядом, но и скоростью их движения в электрическом поле или *подвижностью*.

Скорость движения иона i в растворе $v_i, \text{м} \cdot \text{с}^{-1}$ прямо пропорциональна напряженности приложенного электрического поля $E, \text{В} \cdot \text{м}^{-1}$:

$$v_i = u_i \cdot E,$$

где u_i – абсолютная подвижность иона, $\text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Ионная электропроводность или *подвижность иона* $\lambda_i \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{экв}^{-1}$ связана с его абсолютной подвижностью соотношением:

$$\lambda_i = u_i \cdot F,$$

где $F = 96485,31 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$ – постоянная Фарадея.

Подвижность иона при бесконечном разбавлении называется *предельной подвижностью иона* и обозначается λ_{∞}^i .

Предельная подвижность иона зависит от его размера и валентности (табл. 3). Легче двигаться иону сравнительно небольших размеров. Также образующаяся вокруг иона гидратная, в случае воды, или в общем случае сольватная оболочка препятствует его перемещению. Для сопоставления электропроводности ионов различной валентности подвижность многовалентных ионов относится к единице валентности.

Таблица 3. Предельные подвижности ионов в водном растворе при 25 °С

Катионы	H^+	Na^+	K^+	$\frac{1}{2} \text{Mg}^{2+}$	$\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}$
$\lambda_{\infty}^i, \text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{экв}^{-1}$	349,8	50,1	73,5	53,1	59,5
Анионы	OH^-	F^-	NO_3^-	Cl^-	$\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$
$\lambda_{\infty}^i, \text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{экв}^{-1}$	198,3	55,4	71,5	76,4	80,0

Аномально высокой подвижностью в водных растворах обладают ионы воды: ион водорода H^+ (точнее ион гидроксония H_3O^+) и ион гидроксила OH^- (см. табл. 3). Объясняется это мгновенным (за 10^{-11} с) обменом протонами в растворе, т.е. электрический заряд переносится не за счет поступательного движения

ионов в электрическом поле, а путем передачи заряда от одной молекулы воды к другой по так называемому эстафетному механизму (рис. 5).

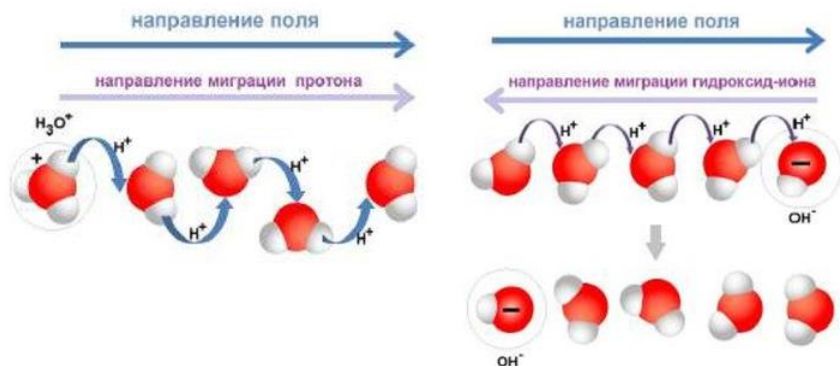


Рисунок 5 – Эстафетный механизм миграции ионов гидроксония и гидроксила

Электропроводность, в том числе и ионная, определяется в условиях воздействия внешнего электрического поля. Более подвижные ионы способны переносить больше электричества, по сравнению с ионами, характеризующимися меньшей предельной подвижностью, следовательно, доля переносимого электричества для различных ионов будет разной. Доля тока, переносимая данным ионом, называется *числом переноса иона* t_i . Для бинарного электролита числа переноса катиона t_+ и аниона t_- определяются соотношениями:

$$t_+ = \frac{I_+}{I_+ + I_-} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-};$$

$$t_- = \frac{I_-}{I_+ + I_-} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}.$$

Числа переноса фиксируют различия в абсолютных скоростях движения катионов и анионов. Они определяют долю электричества, переносимого ионами с противоположным знаком. Сумма чисел переноса катионов и анионов всегда равна единице.

Если в растворе содержатся несколько электролитов, то число переноса i -го иона равно

$$t_i = \frac{I_i}{\sum I_i} = \frac{C_i \cdot \lambda_i}{\sum C_i \cdot \lambda_i},$$

причем по определению $\sum t_i = 1$.

Согласно *закону Кольрауша* о независимой миграции ионов, молярная (или эквивалентная) электропроводность при бесконечном разведении равна сумме предельных подвижностей катионов и анионов:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^{+} + \lambda_{\infty}^{-}.$$

При бесконечном разведении ионов в растворе настолько мало, что движение одного обособлено от движения другого, т.е. в растворе электролита ионы переносят электрический ток независимо друг от друга. Этот закон справедлив как для слабых, так и для сильных электролитов.

Как уже говорилось выше, изменение электропроводности сильных и слабых электролитов с ростом их концентрации описывается разными уравнениями. Это связано с тем, что поведение сильных электролитов в растворе резко отличается от поведения слабых электролитов. Теоретически описать электропроводность сильных электролитов позволила *теория Дебая-Хюккеля-Онсагера*.

Отличие эквивалентной электропроводности λ при данной концентрации раствора сильного электролита от предельной эквивалентной электропроводности при его бесконечном разведении λ_{∞} объясняется межйонным взаимодействием. Согласно теории Дебая-Хюккеля, основные положения которой были сформулированы в главе 2, каждый ион в растворе окружен ионной атмосферой. Существованием ионной атмосферы обусловлены два эффекта, которые замедляют движение ионов в растворе – *электрофоретический и релаксационный*.

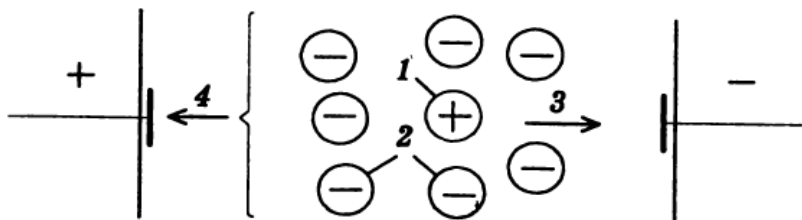


Рисунок 6 – Схема электрофоретического и релаксационного эффектов, вызывающих торможение ионов в растворе сильных электролитов

Каждый ион в растворе 1 (рис. 6) взаимодействует с ионами противоположного знака 2; одноименно заряженные ионы отталкиваются друг от друга. Под действием внешнего электрического поля ионы преодолевают электростатическое воздействие со стороны окружающих их ионов противоположного знака и выходят из своеобразного окружения, образованного противоionsами – ионной атмосферы. Возникновение и разрушение ионной атмосферы протекает с огромной, но конечной скоростью, за 10^{-6} – 10^{-7} с. В процессе движения центральный ион (направление движения показано стрелкой 3 на рис. 6), вырвавшийся из ионной атмосферы, испытывает ее действие: возникает электростатическое притяжение между противоположно заряженными ионами, которое тормозит движение центрального иона. Процесс торможения и называется *релаксационным эффектом*.

Электрофоретический эффект заключается в воздействии внешнего электрического поля на ионную атмосферу и движении ее в противоположную сторону (стрелка 4 на рис. 6). В результате возникает дополнительная сила торможения, препятствующая перемещению центрального иона.

Учет обоих эффектов приводит к уравнению Дебая-Хюккеля-Онсагера:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - (A + B \cdot \lambda_{\infty})\sqrt{C},$$

где A и B – коэффициенты, описывающие соответственно электрофоретический и релаксационный эффекты и зависящие от температуры, вязкости, диэлектрической проницаемости растворителя и заряда ионов.

Уравнение Дебая-Хюккеля-Онсагера по форме аналогично эмпирическому уравнению Кольрауша и, таким образом, дает его теоретическое обоснование. Оно удовлетворительно описывает экспериментальные данные для разбавленных растворов с концентрацией до 10^{-3} моль/л.

Если к раствору электролита приложить постоянное электрическое поле высокой напряженности (порядка 10^7 В·м $^{-1}$), то ионы в растворе движутся настолько быстро, что ионная атмосфера не успевает сформироваться, в результате чего исчезают оба эффекта торможения – релаксационный и электрофоретический, и электропроводность раствора стремится к предельному значению λ_{∞} . Это явление называется *эффектом Вина*. В растворах слабых электролитов эффект Вина выражен значительно сильнее, что объясняется увеличением степени диссоциации слабого электролита под действием электрического поля.

Под действием переменного электрического поля достаточно высокой частоты ион не успевает сместиться на заметное расстояние от центра своей ионной атмосферы, поэтому ее симметрия сохраняется, в результате чего исчезает релаксационный эффект, что приводит к возрастанию электропроводности раствора. Это явление называется *эффектом Дебая-Фалькенхагена*.

Примеры решения задач

Пример 1. Удельная электропроводность к 4% водного раствора серной кислоты при 18 °С равна 0,168 См/см, плотность раствора $\rho=1,026$ г/см 3 . Рассчитайте эквивалентную электропроводность раствора.

Молярная масса эквивалента H_2SO_4 равна: $m_3 = M \cdot f_3 = 98 \cdot \frac{1}{2} = 49 \text{ г} \cdot \text{г} - \text{экв}^{-1}$ (H_2SO_4 – двухосновная кислота).

Пересчитаем процентную концентрацию ω в молярную концентрацию эквивалента (нормальность) C_H раствора H_2SO_4 :

$$C_H = \frac{\omega \cdot \rho \cdot 10}{m_3} \cdot 10^3 = \frac{4 \cdot 1,026 \cdot 10^4}{49} = 837,6 \text{ г} - \text{экв} \cdot \text{м}^{-3}.$$

Вычислим эквивалентную электропроводность, подставляя удельную электропроводность в $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$:

$$\lambda_3 = \frac{\kappa}{C_H} = \frac{0,168 \cdot 10^2}{837,6} = 0,02 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г} - \text{экв}^{-1}.$$

Ответ: $\lambda_3(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,02 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г} - \text{экв}^{-1}$.

Пример 2. Эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленных растворов KCl , KNO_3 , AgNO_3 равна соответственно 149,9; 145,0; 133,4 $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$. Какова эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленного раствора AgCl при 25 °С?

Согласно закону о независимой миграции ионов предельная эквивалентная электропроводность каждой из перечисленных солей равна сумме предельных подвижностей катионов и анионов, образующихся при диссоциации:

$$\lambda_\infty(\text{AgCl}) = \lambda_\infty(\text{Ag}^+) + \lambda_\infty(\text{Cl}^-);$$

$$\lambda_\infty(\text{KCl}) = \lambda_\infty(\text{K}^+) + \lambda_\infty(\text{Cl}^-);$$

$$\lambda_\infty(\text{KNO}_3) = \lambda_\infty(\text{K}^+) + \lambda_\infty(\text{NO}_3^-);$$

$$\lambda_\infty(\text{AgNO}_3) = \lambda_\infty(\text{Ag}^+) + \lambda_\infty(\text{NO}_3^-).$$

В записанных уравнениях есть одинаковые слагаемые. Решая систему уравнений, получим:

$$\lambda_\infty(\text{AgCl}) = \lambda_\infty(\text{AgNO}_3) + \lambda_\infty(\text{KCl}) - \lambda_\infty(\text{KNO}_3);$$

$$\lambda_\infty(\text{AgCl}) = 133,4 + 149,9 - 145 = 138,3 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Ответ: $\lambda_\infty(\text{AgCl}) = 138,3 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$.

Пример 3. Рассчитайте число переноса H^+ в растворе HCl с концентрацией 0,001 М. Каково будет число переноса H^+ , если

к этому раствору добавить NaCl, чтобы его концентрация была равна 1М?

Концентрация ионов в растворах, при условии полной диссоциации электролитов, равна:

$$C_{H^+} = C_{Cl^-} = C_{HCl} = 0,001 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1};$$

$$C_{Na^+} = C_{Cl^-} = C_{NaCl} = 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Найдем число переноса катиона t_{H^+} в бинарном электролите через предельные подвижности ионов, которые возьмем из табл. 3:

$$t_{H^+} = \frac{\lambda_{\infty}^{H^+}}{\lambda_{\infty}^{H^+} + \lambda_{\infty}^{Cl^-}} = \frac{349,8}{349,8 + 76,35} = 0,82.$$

Найдем число переноса t'_{H^+} в растворе после добавления NaCl с учетом концентрации ионов:

$$t'_{H^+} = \frac{C_{H^+} \cdot \lambda_{\infty}^{H^+}}{C_{H^+} \cdot \lambda_{\infty}^{H^+} + C_{Na^+} \cdot \lambda_{\infty}^{Na^+} + C_{Cl^-} \cdot \lambda_{\infty}^{Cl^-}};$$

$$t'_{H^+} = \frac{0,001 \cdot 349,8}{0,001 \cdot 349,8 + 1 \cdot 50,1 + 1,001 \cdot 76,35} = 0,0028.$$

Ответ: $t_{H^+} = 0,82$; $t'_{H^+} = 0,0028$.

Пример 4. Удельная электропроводность водного раствора KI 89,00 См·м⁻¹, а раствора KCl той же концентрации 186,53 См·м⁻¹. Удельная электропроводность раствора, содержащего обе эти соли, 98,45 См·м⁻¹. Рассчитайте массовую долю KCl в этом растворе.

Удельную электропроводность раствора двух солей можно вычислить по формуле:

$$\kappa_{KCl+KI} = \omega_{KCl} \cdot \kappa_{KCl} + \omega_{KI} \cdot \kappa_{KI},$$

где ω – массовая доля соли в растворе.

Подставляя в формулу числовые значения из условия задачи и, учитывая, что $\omega_{KCl} + \omega_{KI} = 1$, получаем уравнение:

$$98,45 = \omega_{KCl} \cdot 186,53 + (1 - \omega_{KCl}) \cdot 89,00.$$

Решая уравнение, найдем, что $\omega_{KCl} = 0,097$.

Ответ: $\omega_{KCl} = 0,097$.

Пример 5. Молярная электропроводность водного раствора сильного электролита при 25 °С равна 109,9 См·см²/моль при $C_1 = 6,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л и 106,1 См·см²/моль при $C_2 = 1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Определить предельную молярную электропроводность электролита.

По закону квадратного корня для сильных электролитов (уравнение Кольрауша) предельная эквивалентная электропроводность равна

$$\lambda_{\infty} = \lambda_1 + A\sqrt{C_1} = \lambda_2 + A\sqrt{C_2}.$$

Вычисляем константу A :

$$A = \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\sqrt{C_2} - \sqrt{C_1}} = \frac{109,9 - 106,1}{\sqrt{1,5 \cdot 10^{-2}} - \sqrt{6,2 \cdot 10^{-3}}} = 86,89.$$

Подставляем константу A в уравнение Кольрауша для одной из концентраций и вычисляем предельную эквивалентную электропроводность электролита:

$$\begin{aligned} \lambda_{\infty} &= \lambda_1 + A\sqrt{C_1} = 109,9 + 86,89\sqrt{6,2 \cdot 10^{-3}} = \\ &= 116,7 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Ответ: $\lambda_{\infty} = 116,7 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$.

Пример 6. Константа диссоциации масляной кислоты $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ $K = 1,74 \cdot 10^{-5}$. Эквивалентная электропроводность раствора λ при разведении $V=1024 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ равна 41,3 См·см²·моль⁻¹. Рассчитайте степень диссоциации α , pH и предельную эквивалентную электропроводность λ_{∞} раствора кислоты.

По закону разведения Оствальда константа диссоциации слабого электролита связана с его степенью диссоциации соотношением:

$$K = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha) \cdot V}.$$

После подстановки числовых значений из условия задачи и математических преобразований получаем квадратное уравнение:

$$\alpha^2 + 0,0178\alpha - 0,0178 = 0.$$

Решая уравнение, найдем степень диссоциации $\alpha=0,125$.

Вычисляем концентрацию ионов водорода

$$C_{H^+} = \alpha \cdot \frac{1}{V} = 0,125 \cdot \frac{1}{1024} = 1,22 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

и затем водородный показатель pH:

$$pH = -\lg C_{H^+} = -\lg 1,22 \cdot 10^{-4} = 3,91.$$

По уравнению Аррениуса для слабых электролитов

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}.$$

Следовательно,

$$\lambda_{\infty} = \frac{\lambda}{\alpha} = \frac{41,3}{0,125} = 330,4 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Ответ: $\alpha=0,125$; $pH=3,91$; $\lambda_{\infty}(C_3H_7COOH)=330,4 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$.

Пример 7. Удельная электропроводность κ насыщенного раствора карбоната бария в воде при 18°C равна $2,54 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Удельная электропроводность воды $\kappa=4,5 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Подвижность ионов Ba^{2+} и CO_3^{2-} при 18°C равны 55 и 66 $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{экв}^{-1}$. Рассчитайте растворимость S $BaCO_3$ в воде при 18°C в $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$, считая соль полностью диссоциированной, а эквивалентную электропроводность равной предельной электропроводности.

Вычисляем удельную электропроводность собственно карбоната бария:

$$\begin{aligned} \kappa(BaCO_3) &= \kappa(\text{раствора}) - \kappa(H_2O) = 2,54 \cdot 10^{-3} - 4,5 \cdot 10^{-5} = \\ &= 2,495 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}. \end{aligned}$$

По закону о независимой миграции ионов вычисляем предельную эквивалентную электропроводность карбоната бария:

$$\begin{aligned} \lambda_{\infty}(BaCO_3) &= \lambda_{\infty}(Ba^{2+}) + \lambda_{\infty}(CO_3^{2-}) = 55 + 66 = \\ &= 121 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{экв}^{-1} = 1,21 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{экв}^{-1}. \end{aligned}$$

Эквивалентная и удельная электропроводность связаны соотношением

$$\lambda = \frac{\kappa}{C_n},$$

откуда

$$C_n = \frac{\kappa}{\lambda} = \frac{2,495 \cdot 10^{-3}}{1,21 \cdot 10^{-2}} = 0,206 \text{ г} - \text{эkv} \cdot \text{м}^{-3} = 2,06 \cdot 10^{-4} \text{ г} - \text{эkv} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Пересчитаем нормальность раствора в его молярность с учетом того, что BaCO_3 – это средняя соль, 1 моль которой содержит по 1 моль двухзарядных катионов и анионов, т.е. ее фактор эквивалентности равен $\frac{1}{2}$:

$$S = C_m = C_n \cdot f_9 = 2,06 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{1}{2} = 1,03 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

$$\text{Ответ: } S(\text{BaCO}_3) = 1,03 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Вопросы и задачи для самостоятельного решения

1. Что называется удельной электропроводностью растворов? В каких единицах она выражается? Объясните ход графической зависимости удельной электропроводности от концентрации раствора.

2. Что называется молярной (эквивалентной) электропроводностью растворов? В каких единицах она выражается? Объясните ход зависимости эквивалентной электропроводности от концентрации для слабых и сильных электролитов.

3. Как трактуется закон независимого движения ионов Кольрауша? Предельная эквивалентная электропроводность при 25°C для водных растворов CH_2ClCOOH и $\text{CH}_2\text{ClCOONa}$ составляет соответственно $38,95 \cdot 10^{-3}$ и $8,98 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, хотя кислота – слабый, а соль – сильный электролит. В чем причина такой большой разницы λ_∞ ?

4. Удельная электропроводность раствора NH_4OH при $C_1 = 0,0109 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$ $\kappa = 1,22 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$; при $C_2 = 0,0219 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$ $\kappa = 1,73 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Рассчитайте соответствующие указанным концентрациям раствора значения эквивалентной электропроводности, степени диссоциации и концентрации гидроксид-ионов. Вычислите константу диссоциации NH_4OH . Для NH_4OH $\lambda_\infty = 27,1 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кмоль}^{-1}$.

5. Водный раствор LiX концентрации $0,1 \text{ кмоль/м}^3$ имеет удельную электропроводность $0,9 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$ при 25°C . Ионная электропроводность Li^+ $3,95 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кг}\cdot\text{экв}^{-1}$. Определите эквивалентную электропроводность раствора и ионную электропроводность аниона X^- .

6. Какую долю общего тока переносит ион Li^+ в водном растворе LiCl при 25°C ?

7. В таблице приведены константы диссоциации слабых электролитов K_0 при 298 К. Рассчитайте степень диссоциации и pH раствора при заданном разведении V , а также электропроводность растворов (удельную и эквивалентную), если известны предельные подвижности ионов λ_∞^i .

Вариант	Электролит	$K_0 \cdot 10^5$	$V, \text{ м}^3 \cdot \text{кмоль}^{-1}$	$\lambda_\infty^i \cdot 10^4, \text{ См}\cdot\text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	
				λ^+	λ^-
1	HCOOH	17,72	32	349,8	54,6
2	HCOOH	17,72	64	349,8	54,6
3	CH_3COOH	1,75	64	349,8	40,9
4	CH_3COOH	1,75	128	349,8	40,9
5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	1,34	128	349,8	35,8
6	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	1,34	256	349,8	35,8
7	NH_4OH	1,77	16	73,5	198,3
8	NH_4OH	1,77	32	73,5	198,3
9	$\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	42,40	8	44,9	198,3
10	$\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	42,40	16	44,9	198,3
11	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	1,51	16	349,8	32,6
12	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	1,51	32	349,8	32,6

8. Удельная электропроводность насыщенного раствора бромида таллия при 20°C равна $2,158 \cdot 10^{-2} \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$, удельная электропроводность воды, применяемой для опыта, равна $4,4 \cdot 10^{-5} \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$. Эквивалентная электропроводность этой соли при бесконечном разведении равна $1,383 \cdot 10^{-2} \text{ См}\cdot\text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Вычислите растворимость бромида таллия.

9. Эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленных растворов соляной кислоты, хлорида натрия и ацетата натрия при 25 °С равна соответственно 425,0; 128,1; и 91,0 См·см²·моль⁻¹. Какова эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленного раствора уксусной кислоты при 25 °С?

10. Значения эквивалентной электропроводности цианоуксусной кислоты в воде при 298 К при разных концентрациях приведены в таблице:

$C, \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$	7,335	1,856	0,466
$\lambda, \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$	193,9	282,6	347,0

Рассчитайте константу диссоциации и предельную эквивалентную электропроводность кислоты.

4 ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЦЕПИ

Электрохимическими называют процессы прямого превращения химической энергии в электрическую и обратно.

Электрохимические процессы протекают на границе раздела фаз с участием заряженных частиц (ионов и электронов). Обычно одной из фаз является металл или полупроводник – материал, обладающий электронной проводимостью, другая фаза – раствор или расплав электролита либо твердый электролит – материал, имеющий ионную проводимость.

Рассмотрим систему, состоящую из металла, который обозначим Me , погруженного в раствор его собственных ионов, обозначаемых Me^{n+} . Такие системы называют *металлическими электродами* и обозначают Me^{n+}/Me . Например, при погружении пластины железа в раствор соли железа двухвалентного получим железный электрод Fe^{2+}/Fe , а при погружении пластины цинка в раствор соли цинка получим цинковый электрод Zn^{2+}/Zn .

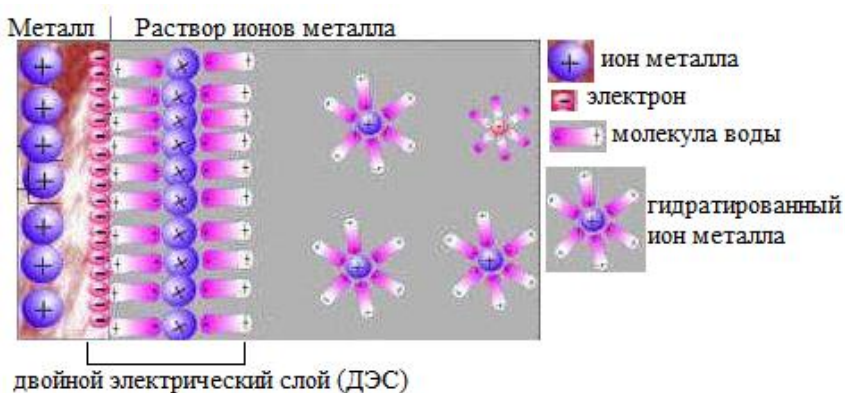


Рисунок 7 – Схематичное изображение состояния границы раздела фаз металл-раствор его собственных ионов

На границе раздела фаз металл-раствор ионов металла протекает ряд процессов (рис. 7).

1) Поверхностные атомы металла взаимодействуют с полярными молекулами воды, окисляются и переходят в раствор в виде гидратированных ионов



2) Электроны остаются вблизи поверхности металла, поверхность приобретает отрицательный заряд.

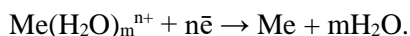
3) В растворе появляются положительные ионы, заряд которых не скомпенсирован зарядом противоионов, раствор приобретает положительный заряд.

4) Положительно заряженные ионы металла притягиваются к отрицательно заряженной металлической поверхности, что приводит к разделению зарядов и разности потенциалов.

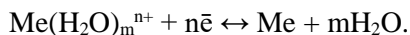
Совокупность всех зарядов, сконцентрированных на границе раздела фаз, образует структуру, называемую *двойным электрическим слоем (ДЭС)*.

Разность потенциалов на границе металл – раствор электролита называют *электродным потенциалом* E , B .

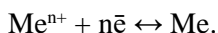
5) По мере увеличения отрицательного заряда на поверхности металла возрастает вероятность обратного процесса – восстановления ионов металла



6) В какой-то момент времени скорость реакции восстановления становится равной скорости реакции окисления и устанавливается равновесие



Число молекул воды в гидратной оболочке катиона металла неизвестно и меняется во времени, поэтому реакцию, описывающую равновесный процесс на границе металл-раствор его ионов, записывают, как



Таким образом, металлический электрод представляет собой окислительно-восстановительную пару, в которой Me^{n+} – окисленная форма (Ox), а Me – восстановленная форма (Red).

Разность потенциалов на границе металл – раствор электролита в условиях равновесия электродной реакции называют *равновесным электродным потенциалом* E_r , V .

Величина равновесного электродного потенциала служит мерой окислительно-восстановительной способности металла, другими словами, он показывает, какая форма металла, окисленная Me^{n+} или восстановленная Me , является термодинамически более устойчивой в данных условиях.

Равновесный электродный потенциал, как и другие термодинамические параметры, зависит от активности (концентрации) участников электродной реакции, температуры и давления. Для сравнения окислительно-восстановительной способности различных систем введено понятие о *стандартном электродном потенциале*.

Электродный или, в общем случае, окислительно-восстановительный *потенциал* считают *стандартным* и обозначают E^0 , когда активность (концентрация) каждого из участников обратимой электродной реакции в растворе равна $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, давление газообразных участников реакции равно 1 атм ($101\,325 \text{ Па}$), температура – 298 К .

Измерение электродных потенциалов

В настоящее время ни экспериментально, ни теоретически не разработаны способы измерения потенциалов *отдельных* электродов. Можно точно измерить только *разность потенциалов* двух электродов в составе электрохимической цепи.

Электрохимические цепи – это системы, состоящие из двух электродов, помещенных в раствор электролита или в два разных раствора, находящихся в контакте друг с другом.

Для практических целей достаточно иметь условные величины, характеризующие потенциалы различных электродов по отношению к потенциалу одного и того же электрода.

В качестве такого электрода сравнения, относительно которого определяют потенциалы всех остальных электродов, был выбран нормальный или стандартный *водородный электрод*, его потенциал условно считают равным нулю.

Устройство водородного электрода

Водородный электрод (рис. 8) состоит из платиновой пластинки, покрытой слоем мелкозернистой платины – платиновой чернью. Пластика погружена в раствор, содержащий ионы водорода H^+ (раствор нелетучей кислоты H_2SO_4 или $HClO_4$). К пластинке подают чистый газообразный водород H_2 под постоянным давлением.

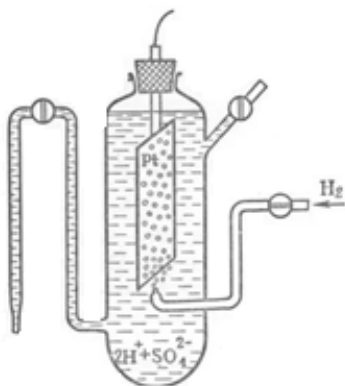
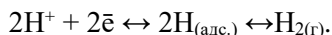


Рисунок 8 – Схема устройства водородного электрода

На платине происходит адсорбция молекулярного водорода и его диссоциация на атомы. Также платина является проводником первого рода, который поставляет в систему свободные электроны, с ее помощью протекает обмен электронами между адсорбированными атомами H и ионами H^+ в растворе



Потенциал водородного электрода считают стандартным и принимают равным нулю ($E_{2H^+/H_2}^0 = 0,00 \text{ В}$) при условии, что активность (концентрация) ионов водорода a_{H^+} равна 1 моль·л⁻¹, давление газообразного водорода p_{H_2} равно 1 атм и температура 298 К.

Из стандартного водородного электрода и исследуемого электрода, потенциал которого нужно измерить, составляют электрохимическую цепь (рис. 9). Во внешнюю цепь включают измерительный прибор – вольтметр. Показания прибора и есть потенциал исследуемого электрода.

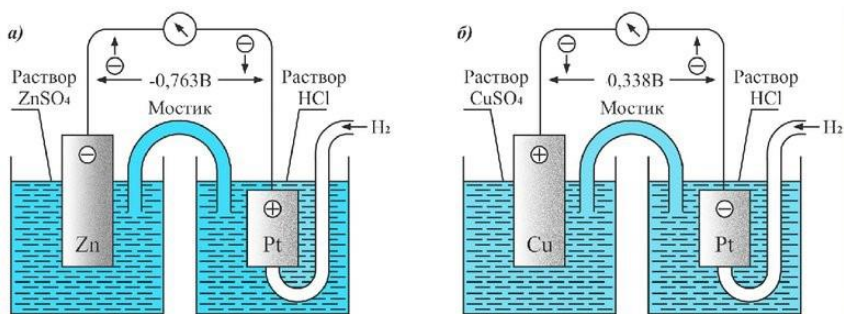


Рисунок 9 – Схема электрохимической цепи со стандартным водородным электродом для измерения стандартного потенциала цинкового (а) и медного (б) электрода

Если металл, например, цинк, окисляется и переходит в раствор в виде ионов, то исследуемый электрод заряжается *отрицательно* по отношению к водородному электроду, поэтому его потенциал считают *отрицательным*. Так, потенциал стандартного цинкового электрода $E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,763 \text{ В}$ (рис. 9 а).

Если ионы металла, например, меди, восстанавливаются и из раствора переходят на электрод, и он заряжается *положительно* по отношению к водородному электроду, то его потенциал считают *положительным*. Соответственно, потенциал стандартного медного электрода $E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,338 \text{ В}$ (рис. 9 б).

Ряд стандартных электродных потенциалов

Располагая окислительно-восстановительные пары Me^{n+}/Me в порядке увеличения их стандартных электродных потенциалов E^0 , получают электрохимический ряд напряжений (ряд активности) металлов (Приложение 1).

В паре Me^{n+}/Me с *более отрицательным электродным потенциалом* металл обладает большей активностью, он *легче окисляется* и более устойчивой является его окисленная форма Me^{n+} .

В паре Me^{n+}/Me с *более положительным электродным потенциалом* металл обладает меньшей активностью, *ионы металла Me^{n+} легче восстанавливаются* и более устойчивой является восстановленная металлическая форма в нулевой степени окисления.

На основе значений стандартных электродных потенциалов металлов можно сделать следующие выводы:

1) Каждый металл способен вытеснять из растворов солей те металлы, которые имеют более положительный электродный потенциал.

2) Водород может быть вытеснен из кислот только теми металлами, которые имеют отрицательный электродный потенциал.

Гальванический элемент

Электрохимические цепи, способные вырабатывать электрическую энергию, называют *гальваническими элементами*.

В гальваническом элементе превращение химической энергии в электрическую происходит за счет пространственного разделения сопряженных процессов окисления и восстановления.

Простейший гальванический элемент можно составить из двух металлических электродов, погруженных в растворы своих солей. Если растворы электролитов соединить электролитическим ключом или пористой перегородкой (мембраной), а металлические

электроды внешним проводником, то возникнет электрический ток за счет разности величин электродных потенциалов этих металлов.

В качестве примера рассмотрим работу медно-цинкового гальванического элемента (рис. 10).

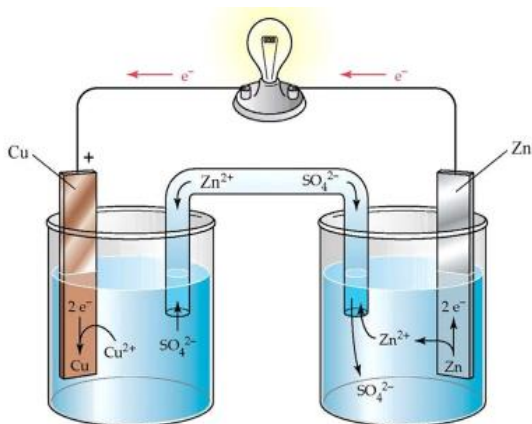


Рисунок 10 – Схематичное изображение медно-цинкового гальванического элемента Даниэля-Якоби

Сравнивая значения стандартных потенциалов медного (Cu^{2+}/Cu $E^0=0,34$ В) и цинкового (Zn^{2+}/Zn $E^0=-0,76$ В) электродов, можно сделать вывод, что способность посылать свои ионы в раствор (окисляться) у цинка больше, чем у меди, поэтому количество свободных электронов на цинковом электроде будет больше при прочих равных условиях. Электроны будут перемещаться по проводнику внешней цепи от цинкового к медному электроду, где их будут принимать ионы меди и восстанавливаться до металла. Этими процессами поддерживается постоянная разность потенциалов и переход электронов по внешней цепи, т.е. электрический ток. Заметим, что по электролитическому ключу или через мембрану в растворе электролитов направленно движутся ионы, например, сульфат-ионы движутся из раствора соли меди в раствор соли цинка, где в избытке образуются катионы.

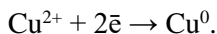
В любой электрохимической цепи *анод* – это электрод, на котором идет процесс окисления (отдача электронов). В гальваническом элементе анодом будет электрод с более отрицательным потенциалом.

Катод – это электрод, на котором идет процесс восстановления (присоединение электронов). В гальваническом элементе катодом будет электрод с более положительным потенциалом.

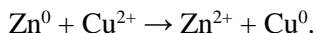
В медно-цинковом гальваническом элементе анодом будет цинковый электрод. Уравнение анодного процесса (окисления):



Катодом будет медный электрод. Уравнение катодного процесса (восстановления):



Складывая уравнения электродных процессов, получаем уравнение токообразующей реакции в ионном виде:



Правила ИЮПАК записи электрохимических схем

При записи схем электрохимических систем и уравнений необходимо соблюдать правила, рекомендованные конвенцией Международного союза по чистой и прикладной химии (ИЮПАК).

1) Для электродов (полуэлементов) вещества, находящиеся в растворе, указывают слева от вертикальной черты, справа указывают вещества, образующие вторую фазу или электрический потенциал:



Если одна фаза содержит несколько веществ, то их символы разделяются запятыми:



2) Для электрохимических элементов (цепей) слева располагается электрод, имеющий более отрицательный потенциал; растворы обоих электролитов разделяются двумя вертикальными чер-

тами, если между ними есть солевой мостик, или пунктирной линией при наличии мембраны:



Разность потенциалов катода ($E_{\text{к}}$) и анода ($E_{\text{а}}$) называется *электродвижущей силой (ЭДС)* гальванического элемента. Обозначая ее ΔE , получаем

$$\Delta E = E_{\text{к}} - E_{\text{а}}.$$

ЭДС стандартного медно-цинкового гальванического элемента равна:

$$\Delta E^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В}.$$

Термодинамика гальванического элемента и уравнение Нернста

В гальваническом элементе химическая энергия в виде работы $A_{\text{хим.}}$ преобразуется в электрическую работу $A_{\text{эл.}}$. По закону сохранения энергии

$$A_{\text{хим.}} = A_{\text{эл.}}$$

Электрическую работу можно выразить уравнением

$$A_{\text{эл.}} = Q \cdot \Delta E,$$

где Q – количество электричества, Кл; ΔE – разность потенциалов, или ЭДС гальванического элемента, В.

Количество электричества, необходимое для превращения на электродах 1 моль вещества, можно определить по формуле

$$Q = n \cdot F,$$

где n – количество электронов, затраченных для восстановления или окисления 1 моль вещества, моль; $F = 96\,500 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$ – постоянная Фарадея.

Максимальная химическая работа, которая может быть получена в равновесном процессе, равна убыли изобарно-изотермического потенциала или свободной энергии Гиббса ΔG :

$$A_{\text{хим.}} = -\Delta G.$$

Тогда

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E.$$

Физико-химический процесс при постоянной температуре T и давлении p протекает самопроизвольно, если энергия Гиббса системы в результате этого процесса убывает:

$$(\Delta G)_{T,p} < 0.$$

Это условие соблюдается, если $\Delta E > 0$. ЭДС гальванического элемента всегда положительна, токообразующая реакция протекает самопроизвольно. Но из полученного соотношения следует, что любая окислительно-восстановительная реакция протекает самопроизвольно в том же направлении, что и в гальваническом элементе. Вещества, которые окисляются на аноде в гальваническом элементе, играют роль восстановителя в ОВР ($E_a = E_{Red}$), соответственно, вещества, которые восстанавливаются на катоде, – это окислители ($E_k = E_{Ox}$), тогда условием самопроизвольного протекания ОВР будет

$$\Delta E = E_k - E_a = E_{Ox} - E_{Red} > 0.$$

Наличие взаимосвязи энергии Гиббса и ЭДС гальванического элемента позволяет решить ряд практических задач.

1) Вычислить ЭДС через термодинамические функции токообразующей реакции.

2) Вычислить термодинамические функции через измеренную ЭДС.

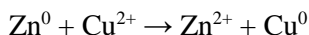
3) Вычислить потенциал электрода, который не может быть реализован на практике, через потенциалы других электродов.

Например, через стандартную ЭДС гальванического элемента можно рассчитать константу равновесия токообразующей реакции K при данной абсолютной температуре T :

$$\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{nF\Delta E^0}{RT},$$

где $R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ – универсальная газовая постоянная.

Для токообразующей реакции, протекающей в медно-цинковом гальваническом элементе,



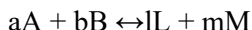
при температуре 298 К константа равновесия будет равна:

$$K = \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} = \exp\left(\frac{nF\Delta E^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{2 \cdot 96500 \cdot 1,1}{8,314 \cdot 298}\right) = e^{85,69} = 1,64 \cdot 10^{37}.$$

Константа равновесия показывает, при каком соотношении активностей ионов Zn^{2+} и Cu^{2+} в растворе реакция придет к равновесию, потенциалы обоих электродов станут одинаковыми и ЭДС гальванического элемента будет равна нулю.

Из уравнения изотермы химической реакции можно получить уравнение зависимости электродного потенциала от активности участников электродной реакции и температуры.

Для токообразующей реакции в общем виде



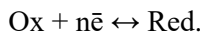
запишем уравнение изотермы

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_L^l \cdot a_M^m}{a_A^a \cdot a_B^b}.$$

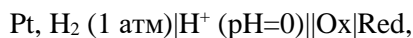
Выразим ЭДС гальванического элемента ΔE через энергию Гиббса ΔG :

$$\Delta E = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{\Delta G^0}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_L^l \cdot a_M^m}{a_A^a \cdot a_B^b} = \Delta E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A^a \cdot a_B^b}{a_L^l \cdot a_M^m}.$$

Запишем электродную реакцию в общем виде



ЭДС электрохимической цепи, составленной из исследуемого электрода $\text{Ox}|\text{Red}$ и стандартного водородного электрода,



будет равна

$$\Delta E = E_{\text{Ox}/\text{Red}} - E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0.$$

Потенциал стандартного водородного электрода условно равен нулю, поэтому ЭДС гальванического элемента будет равна потенциалу исследуемого электрода

$$\Delta E = E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}.$$

Это уравнение известно как *уравнение Нернста*.

При подстановке значений фундаментальных физических постоянных: универсальной газовой постоянной $R = 8,314 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ и постоянной Фарадея $F = 96\,500 \text{ Кл}\cdot\text{моль}^{-1}$, а также задавая значение температуры $T = 298 \text{ K}$, уравнение Нернста принимает вид:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,0257}{n} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}},$$

или, при замене натурального логарифма на десятичный,

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}.$$

В зависимости от типа электрода уравнение Нернста может быть приведено к еще более простой форме (см. Классификация электродов). Для разбавленных растворов и при приближенных расчетах активность ионов можно принять равной концентрации.

Алгоритм описания работы гальванического элемента

1. Вычислить по уравнению Нернста потенциалы электродов при заданных концентрациях потенциалопределяющих ионов.

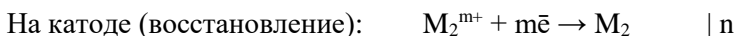
2. Выбрать анод и катод, учитывая, что $E_k > E_a$.

3. Составить схему гальванического элемента:

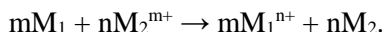


где M_1 – анод; M_2 – катод; M_1^{n+} и M_2^{m+} – катионы соответствующих металлов; C_1 и C_2 – их концентрация, $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$.

4. Составить уравнения электродных реакций, методом электронного баланса подобрать коэффициенты:



5. С учетом коэффициентов n и m записать уравнение токообразующей реакции:



6. Вычислить ЭДС: $\Delta E = E_k - E_a$.

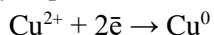
7. При необходимости вычислить изменение энергии Гиббса ΔG и константу равновесия K токообразующей реакции.

Классификация электродов

По направлению процесса различают электроды *обратимые* и *необратимые*.

Обратимыми называют электроды, на поверхности которых происходит одна и та же реакция, но в противоположных направлениях при прохождении электрического тока в разных направлениях.

Например, на поверхности медной пластинки, погруженной в раствор соли меди, могут происходить процесс восстановления

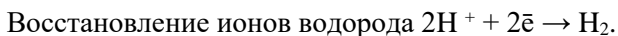


или процесс окисления



Необратимыми называют электроды, на поверхности которых при пропускании тока в противоположных направлениях протекают реакции, не являющиеся обратными друг другу.

Например, медную пластинку погрузили в раствор соляной кислоты. При прохождении тока в разных направлениях будут протекать следующие реакции:



В зависимости от устройства и природы электродной реакции различают несколько типов электродов.

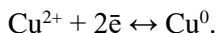
Электроды I рода – это металл или неметалл, погруженный в раствор электролита, содержащий его ионы. К электродам I рода относят электроды, обратимые относительно катиона или аниона, и амальгамные электроды.

Электроды I рода, обратимые относительно катиона, – это металлические электроды вида $\text{Me}^{n+}|\text{Me}$. Если в электродных процессах участвуют чистые твердые или жидкие вещества, то их активности равны единице. Уравнение Нернста для металлических электродов I рода может быть записано в следующем виде (здесь и далее все уравнения приведены для $T = 298 \text{ K}$):

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

Например, медный электрод в растворе соли меди $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$.

Уравнение реакции на этом электроде

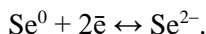


Электродный потенциал может быть вычислен по уравнению

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}}.$$

К неметаллическим электродам I рода относится, например, селеновый электрод $\text{Se}^{2-}|\text{Se}$.

Электродная реакция на нем

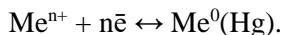


В таких электродах восстановленная форма – анион – находится в растворе, ее активность меняется с концентрацией раствора, а окисленная форма – чистое твердое вещество. Потенциал этого электрода вычисляется по уравнению

$$E_{\text{Se}^{2-}/\text{Se}} = E_{\text{Se}^{2-}/\text{Se}}^0 - \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Se}^{2-}}.$$

Амальгамные электроды состоят из амальгамы металла (сплав данного металла с ртутью, который при стандартной температуре 298 K является жидкостью) в контакте с раствором электролита, содержащим ионы данного металла. Амальгамный электрод можно представить схемой $\text{Me}^{n+}|\text{Me}, \text{Hg}$.

Ему отвечает электродная реакция



Потенциал амальгамного электрода рассчитывают по уравнению

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me(Hg)}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me(Hg)}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Me}^{n+}}}{a_{\text{Me}^{n+}(\text{Hg})}}.$$

где $a_{\text{Me}^{n+}}$ и $a_{\text{Me}^{n+}(\text{Hg})}$ – активности ионов металла соответственно в водном растворе и в амальгаме.

Электроды II рода состоят из металла, покрытого слоем его труднорастворимого соединения и погруженного в раствор хорошо растворимой соли, содержащей тот же анион, что и труднорастворимое соединение. Окисленной формой является труднорастворимая соль, а восстановленной – металл и анион соли. Электроды II рода обратимы по аниону, их потенциал является функцией активности аниона. К ним относятся, например, хлорсеребряный (рис. 11) и каломельный электроды.

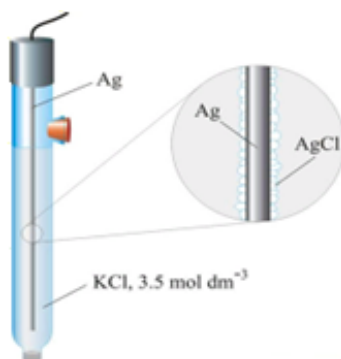


Рисунок 11 – Схема устройства хлорсеребряного электрода

Схематично хлорсеребряный электрод можно представить как систему $\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag}$, потенциал которой возникает за счет электродной реакции



Электродный потенциал можно рассчитать по уравнению

$$E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl,Ag}} = E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl,Ag}}^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}.$$

Устройство, принцип действия и уравнение потенциала каломельного электрода $\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$ аналогичны хлорсеребряному.

Также к электродам II рода по своему устройству относится *стеклянный электрод*. Он выполнен в виде трубки, оканчивающейся тонкостенным шариком из специального сорта токопроводящего стекла-ионита (рис. 12). Шарик наполнен 0,1 М раствором HCl , в который погружен вспомогательный хлорсеребряный электрод, служащий внешним выводом к одному из полюсов прибора для измерения потенциала.

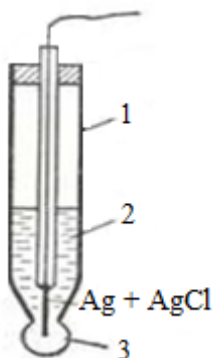


Рисунок 12 – Схема устройства стеклянного электрода: 1 – корпус с горловиной из изолирующего стекла; 2 – стандартный внутренний раствор электролита HCl ; 3 – шарик из стекла-ионита с ионами Na^+ и Li^+ .

Потенциал стеклянного электрода возникает за счет ионообменных, а не окислительно-восстановительных электродных реакций, рассмотренных выше. Поэтому стеклянный электрод относится к ионообменным электродам. *Ионообменные (ионселективные) электроды* состоят из ионита и раствора. Иониты – органические и неорганические полимерные высокомолекулярные электролиты, которые при контакте с раствором низкомолекулярных электролитов обменивают некоторые из своих ионов. В случае стеклянного электрода происходит обмен ионов стекла (K^+ , Na^+ , Li^+) на ионы

водорода H^+ из раствора. Ионит представляет собой мембрану, которая разделяет два раствора с различной активностью ионов. Разность потенциалов, устанавливающуюся между двумя сторонами мембраны, измеряют с помощью двух электродов (внутреннего и внешнего).

Электродный потенциал стеклянного электрода линейно зависит от рН раствора по уравнению

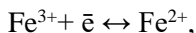
$$E = E^0 - \frac{2,3RT}{F} \cdot pH.$$

Стандартный потенциал каждого стеклянного электрода индивидуален, поэтому перед использованием таких электродов для измерения рН необходимо провести их калибровку по буферным растворам с известным значением водородного показателя.

Окислительно-восстановительные или *редокс-электроды* состоят из инертного металла (например, платины), который не участвует в реакции, а является переносчиком электронов между окисленной и восстановленной формами вещества, одновременно находящимися в растворе электролита

Ox, Red|Pt.

Например, $Fe^{3+}, Fe^{2+}|Pt$ с электродной реакцией



потенциал которого можно вычислить по уравнению

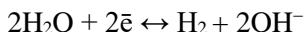
$$E = E^0 + 0,059 \lg \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}.$$

К окислительно-восстановительным электродам также относят *газовые электроды*, которые состоят из инертного металла, контактирующего одновременно и с газом, и с раствором электролита, содержащим ионы газообразного вещества. Примерами газовых электродов могут служить водородный (рис. 8), кислородный и хлорный электроды.

Водородный электрод записывают в виде схемы $H^+|H_2, Pt$ и протекающую на нем реакцию в виде уравнений:



или



(в нейтральных и щелочных растворах, $\text{pH} \geq 7$).

Потенциал водородного электрода рассчитывают по уравнению

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}}.$$

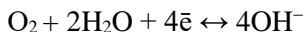
Учитывая, что $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,00 \text{ В}$, после математических преобразований получаем

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,0295 \lg p_{\text{H}_2} + 0,059 \lg a_{\text{H}^+}.$$

Если принять, что давление газообразного водорода равно 1 атм, а $\lg a_{\text{H}^+} = -\text{pH}$, то для вычисления потенциала водородного электрода можно использовать более простое уравнение

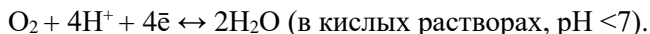
$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{pH}.$$

Кислородный электрод записывают в виде схемы $\text{OH}^-|\text{O}_2, \text{Pt}$ и протекающую на нем реакцию в виде уравнений:



(в нейтральных и щелочных растворах, $\text{pH} \geq 7$).

или



Кислородный электрод обратим по аниону. Окисленной формой является молекулярный кислород, а восстановленной – ион гидроксила, содержащий кислород в степени окисления -2 . Потенциал кислородного электрода рассчитывают по уравнению

$$E_{\text{OH}^-/\text{O}_2} = E_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^0 + \frac{0,059}{4} \lg \frac{p_{\text{O}_2}}{a_{\text{OH}^-}^4}.$$

После подстановки значения $E_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^0 = 0,4 \text{ В}$ и математических преобразований получаем

$$E_{\text{OH}^-/\text{O}_2} = 0,4 + 0,015 \lg p_{\text{O}_2} - 0,059 \lg a_{\text{OH}^-}.$$

При давлении газообразного кислорода 1 атм и с учетом того, что $-\lg a_{\text{OH}^-} = p\text{OH} = 14 - p\text{H}$, уравнение для вычисления потенциала кислородного электрода принимает вид:

$$E_{\text{OH}^-/\text{O}_2} = 1,23 - 0,059 p\text{H}.$$

По функциональному назначению электроды подразделяют на индикаторные и электроды сравнения.

Индикаторные электроды – это электроды, потенциал которых однозначно зависит от концентрации определяемых ионов.

Например, потенциал водородного и стеклянного электрода зависит от концентрации ионов водорода.

Электроды сравнения – это электроды, потенциал которых устойчив, точно воспроизводится и не зависит от концентрации определяемых ионов. Например, хлорсеребряный электрод.

Классификация электрохимических цепей

В зависимости от природы и свойств электродов, из которых составлена электрохимическая система, различают два основных вида электрохимических цепей: химические и концентрационные.

В *химических цепях* электроды отличаются друг от друга химическими свойствами, т.е. материал электродов химически не идентичен. В таких цепях источником электрической энергии служит химическая реакция.

Химические цепи принято разделять на простые и сложные.

В *простых химических цепях* оба электрода погружены в один и тот же раствор электролита. Примером такой цепи является водородно-кислородный гальванический элемент



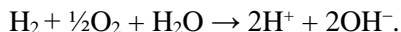
На водородном электроде (аноде) протекает реакция окисления:



На кислородном электроде (катоде) протекает реакция восстановления:



Суммарная токообразующая реакция в элементе

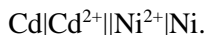


Таким образом, источником электрической энергии служит реакция между кислородом и водородом с образованием воды.

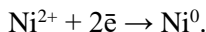
ЭДС этого гальванического элемента определяется разностью потенциалов кислородного (катода) и водородного (анода) электродов

$$\Delta E = E_{\text{OH}^-/\text{O}_2} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 1,23 - 0,059 \text{ pH} - 0,059 \text{ pH} = 1,23 \text{ В}.$$

В *сложных химических цепях* имеется граница раздела между растворами электролитов, в которые погружены электроды. Например, кадмиевый и никелевый электроды погружены в растворы своих солей:

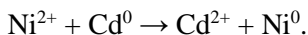


На катоде (правом электроде) протекает реакция



На аноде (левом электроде): $\text{Cd}^0 \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\bar{e}$.

Уравнение токообразующей реакции



ЭДС данной цепи можно рассчитать по формуле

$$\begin{aligned} \Delta E = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} &= (E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Ni}^{2+}}) - (E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 + \\ &+ \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Cd}^{2+}}) = \Delta E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Ni}^{2+}}}{a_{\text{Cd}^{2+}}}. \end{aligned}$$

Или в общем виде

$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{пр}}}{a_{\text{лев}}},$$

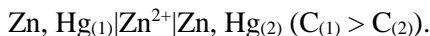
где $a_{\text{пр}}$ и $a_{\text{лев}}$ – активности ионов в растворе у правого и левого электрода соответственно.

Концентрационные цепи состоят из электродов с одинаковыми потенциалопределяющими реакциями, которые отличаются друг от друга активностью участвующих в них веществ.

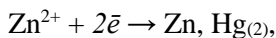
Существуют цепи I и II рода.

Концентрационные цепи I рода состоят из двух одинаковых по природе электродов, которые различаются активностью материала, погруженных в один и тот же раствор электролита.

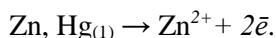
Например, цинковая концентрационная цепь амальгамного типа



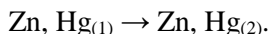
Чем больше концентрация амальгамы, тем отрицательнее потенциал электрода, поэтому на правом электроде (с более положительным потенциалом, катоде) протекает реакция восстановления



а на левом электроде (с более отрицательным потенциалом, аноде) – реакция окисления



Суммарный процесс сводится к переносу цинка из более концентрированной амальгамы с концентрацией металла $C_{(1)}$ в менее концентрированную амальгаму с концентрацией металла $C_{(2)}$:



ЭДС такой цепи будет равна

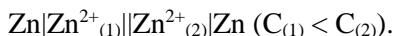
$$\Delta E = E_{\text{пр}} - E_{\text{лев}} = (E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}(\text{Hg})(2)}}) - (E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}(\text{Hg})(1)}})$$

или

$$\Delta E = \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Me}^{n+}(\text{Hg})(1)}}{a_{\text{Me}^{n+}(\text{Hg})(2)}}.$$

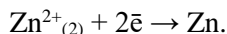
Концентрационные цепи II рода состоят из двух одинаковых электродов, погруженных в два раствора одного и того же электролита с различной концентрацией ионов.

Например, цинковая концентрационная цепь, состоящая из двух цинковых электродов, погруженных в растворы нитрата цинка различной концентрации:

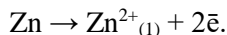


Чем больше концентрация ионов в растворе электролита, тем больше потенциал электрода.

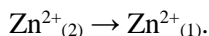
На правом электроде происходит реакция



На левом электроде происходит реакция



Суммарная реакция сводится к переносу ионов цинка из более концентрированного электролита в менее концентрированный



ЭДС такой цепи будет равна

$$\Delta E = E_{\text{пр}} - E_{\text{лев}} = (E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}(2)}) - (E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}(1)}).$$

или

$$\Delta E = \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Me}^{n+}(2)}}{a_{\text{Me}^{n+}(1)}}.$$

Потенциометрические измерения

Потенциометрия – это электрохимический метод анализа, основанный на зависимости потенциала электрода, следовательно, и ЭДС цепи, от состава раствора. С помощью потенциометрии можно определять термодинамические характеристики токообразующих реакций, коэффициенты активности электролитов, pH растворов и т.п.

1. Определение термодинамических характеристик

Зная стандартную ЭДС гальванического элемента, можно рассчитать ΔG^0 и константу равновесия протекающей в элементе реакции:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{nF\Delta E^0}{RT}\right).$$

Измеряя ЭДС элемента при нескольких температурах, можно определить $\left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T}\right)_p$ – температурный коэффициент ЭДС, зная кото-

рый можно рассчитать ΔS и ΔH реакции, протекающей в гальваническом элементе:

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = nF \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T} \right)_p,$$

$$\Delta H = -nF\Delta E + nFT \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T} \right)_p.$$

2. Потенциометрическое определение pH

Метод основан на измерении ЭДС цепи, составленной из индикаторного электрода, потенциал которого зависит от pH среды, и электрода сравнения, потенциал которого устойчив и от pH среды не зависит.

Например, для измерения pH раствора составляют цепь из стеклянного и хлорсеребряного электродов (рис. 13).

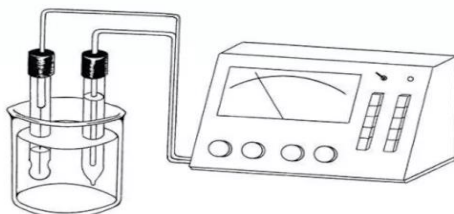


Рисунок 13 – Схема установки для электрохимического определения pH растворов

Условная запись такой гальванической цепи, где индикаторный электрод – стеклянный, а электрод сравнения – хлорсеребряный, имеет вид



ЭДС цепи рассчитывается как разность потенциалов правого и левого электродов

$$\begin{aligned} \Delta E = E_{\text{пр}} - E_{\text{лев}} &= E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl, Ag}}^0 - E_{\text{СЭ}}^0 - 0,059\text{pH} = \\ &= \Delta E^0 - 0,059\text{pH}, \end{aligned}$$

где $E_{Cl^-/AgCl,Ag}^0 = 0,22$ В; $E_{СЭ}^0$ – стандартный потенциал стеклянного электрода.

Водородный показатель можно найти через измеренную ЭДС как

$$pH = \frac{\Delta E - \Delta E^0}{0,059}.$$

Стандартный потенциал стеклянного электрода зависит от сорта стекла, и даже потенциалы электродов из одной партии могут отличаться на несколько милливольт. Чтобы избежать этой неопределенности, измеряют потенциал E_s в эталонном растворе с известным значением pH (pH_s), а затем потенциал E_x в анализируемом растворе с pH_x , который по результатам измерений можно рассчитать как

$$pH_x = pH_s - \frac{(E_s - E_x)}{0,059}.$$

Таким образом, pH раствора находят косвенным методом, измеряя потенциал электрода E в буферном растворе с известным значением pH и в анализируемом растворе.

В современных измерительных приборах (pH-метрах) предварительно измеряют потенциал в двух-трех калибровочных буферных растворах. На основе полученных данных прибор определяет и запоминает калибровочную водородную характеристику электрода, и при последующих анализах прибор измеряет потенциал электрода в растворе и вычисляет значение pH.

3. Потенциометрическое титрование

Потенциометрическое титрование является методом определения общей концентрации кислоты или основания. Сущность метода заключается в измерении потенциала электрода, погруженного вместе с электродом сравнения в титруемый раствор.

По мере титрования значение ЭДС цепи изменяется, причем в точке эквивалентности происходит резкий скачок. Представляя результат эксперимента графически определяют точку эквивалентности (ТЭ) по изменению хода кривых (рис. 14).

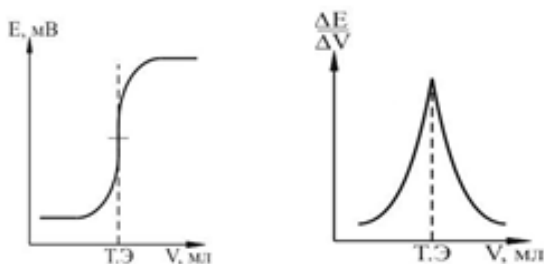


Рисунок 14 – Графическое определение точки эквивалентности по результатам потенциометрического титрования

Концентрацию исследуемого раствора определяют по формуле закона эквивалентов:

$$C_{\text{н}}(\text{кислота}) = \frac{C_{\text{н}}(\text{основание}) \cdot V(\text{основание})}{V(\text{кислота})}.$$

Примеры решения задач

Пример 1. Гальванический элемент составлен из свинцового электрода в 0,1 М растворе нитрата свинца (II) и серебряного электрода в 0,01 М растворе нитрата серебра. Составить схему гальванического элемента, уравнения электродных и токообразующей реакций. Вычислить ЭДС гальванического элемента, энергию Гиббса и константу равновесия токообразующей реакции при 298 К. Активности ионов считать равной их концентрации.

Вычислим потенциалы электродов по уравнению Нернста для металлических электродов I рода. Концентрация ионов Pb^{2+} и Ag^+ равна концентрации их солей. Стандартные потенциалы электродов возьмем из Приложения.

$$\begin{aligned} E_{\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}} &= E_{\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Pb}^{2+}} = -0,13 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = \\ &= -0,16 \text{ В.} \end{aligned}$$

$$E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Ag}^+} = 0,8 + 0,059 \lg 0,01 = 0,68 \text{ В.}$$

Сравниваем потенциалы: $E_{Pb^{2+}|Pb} < E_{Ag^+|Ag}$. Делаем вывод о том, что $Pb^{2+}|Pb$ – анод, а $Ag^+|Ag$ – катод.

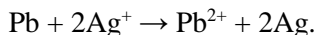
Составим схему гальванического элемента:



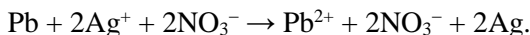
Запишем уравнения электродных реакций.



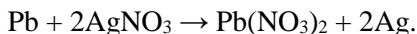
Сложим уравнения электродных реакций, умножая уравнение катодного процесса на коэффициент 2, и запишем уравнение токообразующей реакции в сокращенном ионно-молекулярном виде:



Добавим ионы с противоположным знаком NO_3^- в левую и правую часть уравнения в таком количестве, чтобы суммарный заряд ионов был равен нулю:



На основании полученного полного ионно-молекулярного уравнения запишем уравнение токообразующей реакции в молекулярном виде:



Вычислим ЭДС гальванического элемента:

$$\Delta E = E_k - E_a = E_{Ag^+|Ag} - E_{Pb^{2+}|Pb} = 0,68 - (-0,16) = 0,84 \text{ В.}$$

Вычислим энергию Гиббса токообразующей реакции:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E = -2 \cdot 96\,500 \cdot 0,84 = -162,12 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Вычислим константу равновесия токообразующей реакции:

$$\Delta E^0 = E_{Ag^+|Ag}^0 - E_{Pb^{2+}|Pb}^0 = 0,8 - (-0,13) = 0,93 \text{ В.}$$

$$K = \frac{[Pb^{2+}]}{[Ag^+]^2} = \exp\left(\frac{nF\Delta E^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{2 \cdot 96\,500 \cdot 0,93}{8,31 \cdot 298}\right) = 3,2 \cdot 10^{31}.$$

Ответ: $\Delta E = 0,84 \text{ В}$; $\Delta G = -161,12 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $K = 3,2 \cdot 10^{31}$.

Пример 2. ЭДС гальванического элемента, составленного из стандартного цинкового электрода и водородного электрода, равна

0,53 В. Электроны во внешней цепи движутся от цинкового к водородному электроду. Вычислить рН раствора кислоты. Составить схему гальванического элемента, уравнения электродных и токообразующей реакций.

Электроны во внешней цепи гальванического элемента движутся от анода к катоду, следовательно, стандартный цинковый электрод $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$ – анод, а водородный электрод – катод. Составим схему гальванического элемента:



Потенциал стандартного цинкового электрода возьмем из Приложения: $E^0 = -0,76 \text{ В}$. Из уравнения для ЭДС гальванического элемента выразим потенциал водородного электрода – катода:

$$E_{\text{H}^+|\text{H}_2} = E_{\text{к}} = \Delta E + E_{\text{а}} = 0,53 + (-0,76) = -0,23 \text{ В}.$$

Из уравнения Нернста для водородного электрода

$$E_{\text{H}^+|\text{H}_2} = -0,059 \text{pH}$$

выразим рН:

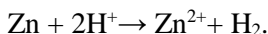
$$\text{pH} = -\frac{E_{\text{H}^+|\text{H}_2}}{0,059} = \frac{0,23}{0,059} = 3,9.$$

Запишем уравнения электродных реакций.

На аноде (окисление): $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\bar{\text{e}}$.

На катоде (восстановление): $2\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} \rightarrow \text{H}_2$.

Сложим уравнения электродных реакций и запишем уравнение токообразующей реакции:



Ответ: $\text{pH} = 3,9$.

Пример 3. ЭДС элемента $\text{Pt}, \text{H}_2|\text{HCl}|\text{AgCl}, \text{Ag}$ при 25°C равна 0,322 В. Вычислите рН раствора соляной кислоты.

Запишем формулу для вычисления ЭДС гальванического элемента:

$$\Delta E = E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag}} - E_{\text{H}^+|\text{H}_2} = (E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag}}^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}) - (-0,059 \lg a_{\text{H}^+}).$$

Подставим значения ЭДС и стандартного потенциала хлорсеребряного электрода:

$$0,322 = 0,222 - 0,059(\lg a_{\text{Cl}^-} + \lg a_{\text{H}^+}).$$

Учитывая, что в растворе HCl активности ионов H^+ и Cl^- одинаковы ($a_{\text{H}^+} = a_{\text{Cl}^-}$), решим уравнение относительно a_{H^+} :

$$-0,059(\lg a_{\text{Cl}^-} + \lg a_{\text{H}^+}) = 0,1;$$

$$\lg(a_{\text{Cl}^-} \cdot a_{\text{H}^+}) = \lg(a_{\text{H}^+})^2 = -1,695;$$

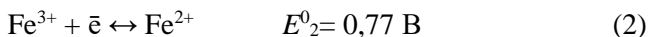
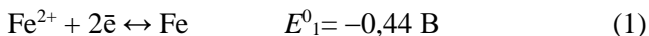
$$\lg a_{\text{H}^+} = -0,847.$$

Поскольку $pH = -\lg a_{\text{H}^+}$, то $pH = 0,847$.

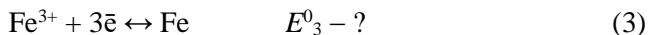
Ответ: $pH = 0,847$.

Пример 4. Рассчитайте стандартный электродный потенциал электрода Fe^{3+}/Fe по стандартным окислительно-восстановительным потенциалам для пар Fe^{2+}/Fe и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Запишем уравнения электродных реакций для соответствующих окислительно-восстановительных пар и значения ОВП из Приложения 2.



Складывая уравнения (1) и (2), получим уравнение электродной реакции для электрода Fe^{3+}/Fe :



Выразим через потенциалы энергию Гиббса электродных реакций:

$$\Delta G_1^0 = -2FE_1^0; \quad \Delta G_2^0 = -FE_2^0; \quad \Delta G_3^0 = -3FE_3^0.$$

Энергия Гиббса – это функция состояния, поэтому, если реакция (3) является суммой реакций (1) и (2), то

$$\Delta G_3^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 \text{ или } -3FE_3^0 = -2FE_1^0 - FE_2^0.$$

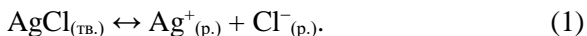
Следовательно,

$$E_3^0 = \frac{-F(2E_1^0 + E_2^0)}{-3F} = \frac{2 \cdot (-0,44) + 0,77}{3} = -0,036 \text{ В}.$$

Ответ: $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = -0,036 \text{ В}$.

Пример 5. Рассчитайте произведение растворимости (ПР) AgCl в воде при 25 °С по данным о стандартных электродных потенциалах.

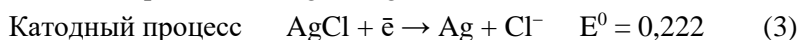
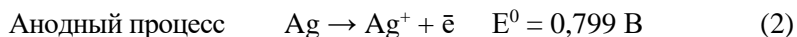
Запишем уравнение обратимой химической реакции, константа равновесия которой является произведением растворимости:



Покажем, что эта реакция является токообразующей в гальваническом элементе:



На электродах этого гальванического элемента протекают реакции:



Сумма уравнений реакций (2) и (3) есть уравнение реакции (1).

ЭДС гальванического элемента будет равна

$$\Delta E^0 = E^0_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag}} - E^0_{\text{Ag}|\text{Ag}^+} = 0,222 - 0,799 = -0,577 \text{ В}.$$

Через ЭДС вычислим константу равновесия или ПР_{AgCl}:

$$\text{ПР}_{\text{AgCl}} = \exp\left(\frac{nF\Delta E^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{96\,500 \cdot (-0,577)}{8,31 \cdot 298}\right) = 1,75 \cdot 10^{-10}.$$

Ответ: ПР_{AgCl} = 1,75 · 10⁻¹⁰.

Вопросы и задачи для самостоятельного решения

1. Дайте определения следующим понятиям: электрод, электродный потенциал, электродный процесс, электрохимическая цепь.

2. Опишите устройство гальванического элемента. Как можно вычислить его ЭДС? Как связана ЭДС гальванического элемента с ΔG и константой равновесия реакции, протекающей в нем?

3. Реакция, протекающая на электроде, выражается уравнением $\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Sn}^{2+}$. К какому типу относится данный электрод? Напишите уравнение Нернста для этого электрода. Как изменится его потенциал при увеличении концентрации ионов Sn^{2+} ?

4. Какие электроды относятся к электродам I рода? Приведите примеры. Напишите уравнение Нернста для электрода I рода. Влияет ли и как присутствие посторонних индифферентных ионов на потенциал электрода I рода в растворах с низкой концентрацией потенциалопределяющих ионов?

5. К какому типу электродов относится водородный электрод? Каково его устройство? Какая реакция протекает на водородном электроде? Напишите уравнение, по которому вычисляется его потенциал. Как надо изменить давление водорода, чтобы потенциал водородного электрода уменьшился на 0,1 В?

6. Составьте электрод II рода, если имеются: Ag (металл), AgNO_3 , K_2CrO_4 , Pt (металл), HNO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Ag_2CrO_4 . Напишите уравнение электродной реакции и уравнение Нернста для этого электрода.

7. Классификация электрохимических цепей. Существуют ли гальванические элементы, для которых величина ЭДС не зависит от величин стандартных электродных потенциалов? Если существуют, то укажите тип этих элементов. Приведите пример.

8. Измерение электродных потенциалов. Ряд стандартных электродных потенциалов. Исходя из положения железа в ряду стандартных электродных потенциалов, сделайте вывод о возможности восстановления железом ионов из растворов: а) Cu^{2+} ; б) H^+ ; в) Ca^{2+} ; г) Ni^{2+} ; д) Cr^{3+} .

9. Вычислите электродный потенциал цинка в растворе хлорида цинка с активностью ионов цинка $7 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹.

10. Вычислите ЭДС серебряно-кадмиевого гальванического элемента, в котором активности ионов серебра и кадмия соответственно составляют 0,1 и 0,005 моль·л⁻¹. Составьте схему гальванического элемента, напишите уравнения электродных реакций.

11. Вычислите pH растворов, в которых потенциал водородного электрода составляет: а) -201 мВ; б) -431 мВ.

12. При какой активности ионов Pb^{2+} (моль·л⁻¹) ЭДС свинцово-водородного гальванического элемента будет равна нулю? Возможна ли такая активность?

13. Вычислите ЭДС концентрационного элемента, состоящего из цинковых электродов, погруженных в растворы сульфата цинка с активностью ионов соответственно 0,02 и 0,0032 моль·л⁻¹. Приведите схему гальванического элемента, уравнения электродных процессов и токообразующей реакции.

14. ЭДС элемента $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{HCl}|\text{Q}\cdot\text{QH}_2|\text{Pt}$ равна 0,190 В. Чему равен pH раствора HCl? Стандартный потенциал хингидронного электрода ($\text{Q}\cdot\text{QH}_2|\text{Pt}$) равен 0,6994 В. Электродная реакция хингидронного электрода записывается так: $\text{Q} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{QH}_2$.

15. Рассчитайте константу равновесия реакции диспропорционирования $2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$ при 25 °С по данным о стандартных электродных потенциалах.

16. Рассчитайте растворимость хлорида серебра в воде при 323 К, если при этой температуре ЭДС гальванического элемента $\text{Ag}|\text{AgCl}(\text{нас. раствор})||\text{AgNO}_3(0,05\text{m})|\text{Ag}$ равна 0,199 В, а коэффициент активности иона Ag^+ в 0,05 моляльном растворе нитрата серебра при 323К равен 0,9.

5 ЭЛЕКТРОЛИЗ

Электролизом называется совокупность окислительно-восстановительных процессов, протекающих на электродах при прохождении электрического тока через раствор или расплав электролита.

Взаимодействуя с электродами ионы электролита уменьшают свой заряд или теряют его (разряжаются) и превращаются в нейтральные атомы или группы атомов. Ячейка для электролиза состоит из двух электродов (катода и анода) и электролита между ними (рис. 15).

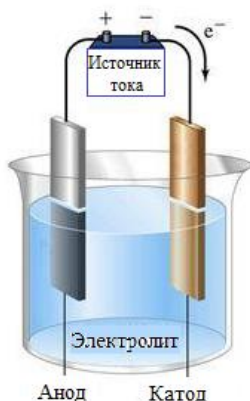


Рисунок 15 – Схема электролитической ячейки

Электрод, на котором идет восстановление, заряжен отрицательно и называется *катодом*. Электрод, на котором идет окисление, заряжен положительно и называется *анодом*.

Законы Фарадея

Количественное описание процесса электролиза дается законами Фарадея.

I закон Фарадея. Масса вещества m , выделившегося на электроде при электролизе, прямо пропорциональна количеству электричества, прошедшего через раствор или расплав электролита

$$m = k \cdot Q,$$

где Q – количество электричества, Кл, которое определяется произведением силы тока I , А на время τ , с; k – электрохимический эквивалент вещества, г/Кл.

Электрохимический эквивалент можно найти как отношение молярной массы эквивалента вещества M_3 или молярного объема эквивалента вещества V_3 к постоянной Фарадея F :

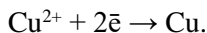
$$k = \frac{M_3(V_3)}{F}.$$

Молярная масса эквивалента конденсированного (жидкого или твердого) вещества и молярный объем эквивалента газообразного вещества рассчитывается по формуле

$$M_3(V_3) = \frac{M(A, V_m)}{n_e},$$

где M или A – молярная или атомная масса вещества, г·моль⁻¹; V_m – молярный объем газа, л·моль⁻¹; n_e – число моль электронов, участвующих в электродном процессе в расчете на 1 моль вещества.

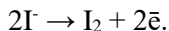
Например, на катоде протекает реакция восстановления ионов меди, и медь выделяется в виде атомов



Тогда молярная масса эквивалента меди будет рассчитываться по формуле

$$M_3(\text{Cu}) = \frac{A(\text{Cu})}{n_e} = \frac{64}{2} = 32 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Или на аноде протекает реакция окисления ионов йода, и йод выделяется в виде молекул

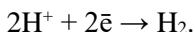


Тогда молярная масса эквивалента йода будет рассчитываться по формуле

$$M_3(\text{I}_2) = \frac{M(\text{I}_2)}{n_e} = \frac{254}{2} = 127 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Если же в результате электролиза на электродах выделяются газы, то расчет молярного объема эквивалента проводится следу-

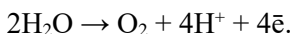
ющим образом. Например, на катоде в результате восстановления выделяется газообразный водород



Тогда молярный объем эквивалента водорода при нормальных условиях (н.у.) будет равен

$$V_{\text{э}}(\text{H}_2) = \frac{V_m}{n_e} = \frac{22,4}{2} = 11,2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Или на аноде при электролизе водного раствора выделяется кислород



Тогда молярный объем эквивалента кислорода (н.у.) будет равен

$$V_{\text{э}}(\text{O}_2) = \frac{V_m}{n_e} = \frac{22,4}{4} = 5,6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

При практическом проведении электролиза действительный расход электричества превышает количество электричества, рассчитанное по закону Фарадея, вследствие протекания побочных процессов.

Отношение практически полученных массы m или объема V вещества к тому, которое должно было бы получиться при расчете, $m_{\text{т}}$ или $V_{\text{т}}$, называется *выходом по току* a :

$$a = \frac{m}{m_{\text{т}}} = \frac{V}{V_{\text{т}}}.$$

Объединяя формулы в одно уравнение, получим

$$m = \frac{M_{\text{э}} \cdot I \cdot \tau \cdot a}{F} \text{ или } V = \frac{V_{\text{э}} \cdot I \cdot \tau \cdot a}{F}.$$

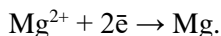
II закон Фарадея. При прохождении одинакового количества электричества на электродах при электролизе выделяются эквивалентные массы различных веществ, причем для выделения 1 моля эквивалента вещества необходимо пропустить количество электричества, равное F или 96 500 Кл, т.е. число молей эквивалента веществ, выделяющихся на катоде $n_{\text{э,к}}$ и аноде $n_{\text{э,а}}$ одинаково:

$$\frac{m_{\text{а}}}{M_{\text{э,а}}} = \frac{m_{\text{к}}}{M_{\text{э,к}}}.$$

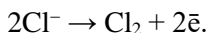
Электролиз расплавов

Процессы, протекающие при электролизе расплавов и растворов одних и тех же веществ, могут быть разными.

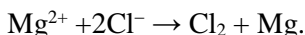
Примером электролиза расплава может служить электролиз хлорида магния MgCl_2 . При прохождении тока через расплав MgCl_2 катионы магния под действием электрического поля движутся к отрицательному электроду (катоде) и здесь, взаимодействуя с приходящими по внешней цепи электронами, восстанавливаются:



Анионы хлора перемещаются к положительному электроду (аноду) и, отдавая избыточные электроны, окисляются. Образующиеся атомы хлора при этом связываются в молекулы



Складывая уравнения процессов, протекающих на электродах, получаем суммарное уравнение электролиза расплава



Эта реакция не может протекать самопроизвольно. При электролизе химическая реакция осуществляется за счет энергии электрического тока, подводимой извне, а при работе гальванического элемента энергия самопроизвольно протекающей в нем химической реакции превращается в электрическую энергию.

В расплаве MgCl_2 присутствует только один вид катионов и один вид анионов, поэтому схема электролиза простая. В водных растворах солей, кроме катионов и анионов соли, присутствуют также ионы водорода и ионы гидроксидов, т.е. имеется уже несколько видов ионов одного знака, и схема электролиза усложняется.

Кинетика электродных процессов

Кинетика электродных процессов изучает скорость и механизм протекания электрохимических реакций.

Любая электрохимическая реакция является гетерогенной и протекает как минимум в три стадии.

- 1) Подвод реагентов к электроду.
- 2) Собственно электрохимическая реакция.
- 3) Отвод продуктов реакции от электрода.

Особенностью электрохимических реакций является влияние скорости их протекания на потенциал электрода.

Проведение процесса электролиза всегда вызывает возникновение некоторой разности потенциалов между электродами, направленной противоположно той, которую накладывают извне. Это явление получило название *поляризации*.

Поляризацией электрода называется отклонение потенциала электрода от равновесного или стандартного значения.

Существует несколько видов поляризации: химическая, концентрационная и электрохимическая (перенапряжение).

При выделении продуктов электролиза на электродах меняется химическая природа материала электрода, что и вызывает изменение потенциала. Этот процесс называется *химической поляризацией*. Равновесный потенциал E_p рассчитывается по уравнению Нернста для электрода, образованного из продукта электродного процесса.

Например, при электролизе водного раствора сульфата меди с платиновыми электродами происходит выделение меди на катоде и кислорода на аноде. Это приводит к тому, что первоначальная электролитическая ванна превращается в гальваническую цепь $\text{Cu}|\text{CuSO}_4|\text{O}_2, \text{Pt}$, ЭДС которой и обуславливает химическую поляризацию электродов.

Концентрационная поляризация $\Delta E_{\text{конц}}$ заключается в изменении потенциала электрода вследствие изменения концентрации окисленной и восстановленной формы вещества в процессе электролиза на границе электролит-электрод. Концентрационная поляризация обычно имеет значительную величину, если концентрация потенциалопределяющих ионов в приэлектродном слое меняется

в результате процесса на несколько порядков. Такое явление можно наблюдать в тех случаях, когда равновесная концентрация этих ионов достаточно низкая. Если же концентрация потенциалопределяющих ионов превышает величину $0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, то существенного изменения не происходит, и концентрационной поляризацией можно пренебречь.

Причиной концентрационной поляризации является замедленность стадии подвода или отвода реагентов, вследствие чего и меняется концентрация потенциалопределяющих ионов в катодном и анодном пространстве.

Электрохимической поляризацией или перенапряжением η называется изменение потенциала электрода, обусловленное замедленностью стадии собственно электрохимической реакции.

Величина перенапряжения зависит от условий проведения электролиза и материала электрода. Для металлов перенапряжение обычно невелико, но имеет значительную величину для газов, получаемых из воды – водорода и кислорода (табл. 4).

Таблица 4. Перенапряжение выделения водорода и кислорода

Материал электрода	Перенапряжение, В	
	H ₂	O ₂
Pt (гладкая)	–0,09	0,45
Pt (чернь)	0	0,25

Таким образом, устойчивый процесс электролиза начинается при превышении всех отклонений, вызванных поляризацией электродов.

Напряжение разложения – это минимальное внешнее напряжение, при превышении которого наблюдается резкое возрастание силы тока, и начинается устойчивый длительный процесс электролиза. Напряжение разложения U можно вычислить по формуле

$$U = E_{\text{разр.,a}} - E_{\text{разр.,к}},$$

где $E_{\text{разр.,a}}$ и $E_{\text{разр.,к}}$ – потенциалы разряда анода и катода, В.

Потенциал разряда – минимальный потенциал, при превышении которого начинается устойчивое протекание электродного процесса данной природы.

Потенциал разряда определяется значением равновесного потенциала для электродного процесса, протекающего при электролизе, и поляризацией электрода:

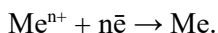
$$E_{\text{разр.}} = E_p + \Delta E_{\text{конц.}} + \eta.$$

Особенности электролиза водных растворов

При электролизе водных растворов электролитов возможно электролитическое разложение воды, т.е. выделение водорода на катоде и кислорода на аноде.

В связи с этим *на катоде* возможно протекание следующих процессов:

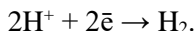
- 1) Восстановление ионов металла:



- 2) Восстановление ионов водорода, связанных в воду, из нейтральных и щелочных растворов ($\text{pH} \geq 7$):



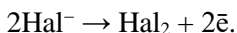
- 3) Восстановление свободных ионов водорода из кислых растворов ($\text{pH} < 7$):



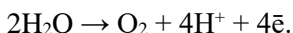
В первую очередь на катоде будет протекать процесс, которому соответствует *более положительный* потенциал разряда.

На аноде возможно протекание следующих процессов:

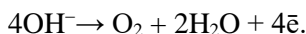
- 1) Окисление ионов галогенов:



- 2) Окисление кислорода, входящего в состав иона OH^- и связанного в воду, из кислых и нейтральных растворов ($\text{pH} \leq 7$):



3) Окисление кислорода, входящего в состав свободного иона OH^- из щелочных растворов ($\text{pH} > 7$):



4) Окисление металла анода, если он не является инертным (инертными являются аноды, изготовленные из платины или угля):

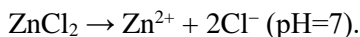


На аноде в первую очередь протекает процесс, которому соответствует *более отрицательный* потенциал разряда.

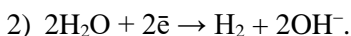
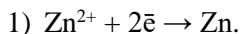
Анионы кислородсодержащих кислот, такие как SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} и т.п., при электролизе водных растворов не окисляются. В этом случае окисляется кислород из воды или иона OH^- в зависимости от pH среды.

Разработка модели электролиза

Рассмотрим электролиз 1 М водного раствора хлорида цинка с платиновыми электродами. В водном растворе хлорид цинка диссоциирует на ионы:



Запишем возможные катодные процессы:



Вычислим потенциалы разрядов для каждого процесса.

Для первого процесса

В результате химической поляризации платиновый электрод покрывается цинком, поэтому равновесный потенциал считаем для цинкового электрода:

$$E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{Zn}^{2+}} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 1 = -0,76 \text{ В}.$$

Концентрационной поляризацией можно пренебречь, т.к. концентрация ионов цинка в 1 М растворе соли значительно превышает $0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Перенапряжение – величина значительная только для водорода и кислорода, для металлов ею можно пренебречь.

Таким образом,

$$E_{\text{разр.,1}} = E_p + \Delta E_{\text{конц.}} + \eta = -0,76 + 0 + 0 = -0,76 \text{ В.}$$

Для второго процесса

В результате химической поляризации платиновый электрод покрывается слоем газообразного водорода, поэтому равновесный потенциал считаем для водородного электрода в нейтральной среде (pH=7):

$$E_{H^+|H_2} = -0,059pH = -0,059 \cdot 7 = -0,41 \text{ В.}$$

При выделении водорода на катоде среда из нейтральной (pH=7) становится щелочной (pH=14), т.е. концентрация ионов H^+ меняется на несколько порядков, следовательно, имеет место концентрационная поляризация:

$$\Delta E_{\text{конц.}} = -0,059(pH_{\text{кон.}} - pH_{\text{нач.}}) = -0,059(14 - 7) = -0,41 \text{ В.}$$

Перенапряжение выделения водорода на гладкой платине $\eta(H_2) = -0,09 \text{ В}$ (см. табл. 4).

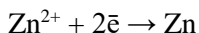
Таким образом,

$$E_{\text{разр.,2}} = -0,41 + (-0,41) + (-0,09) = -0,91 \text{ В.}$$

Сравним потенциалы разряда возможных катодных процессов:

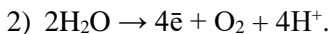
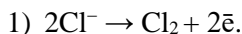
$$E_{\text{разр.,1}} > E_{\text{разр.,2}}.$$

Делаем вывод, что легче протекает первый процесс и на катоде будет выделяться цинк:



при потенциале разряда $E_{\text{разр.,к}} = -0,76 \text{ В.}$

Запишем возможные анодные процессы:



Вычислим потенциалы разрядов для каждого процесса.

Для первого процесса

В результате химической поляризации платиновый электрод покрывается слоем газообразного хлора, поэтому равновесный потенциал считаем для хлорного электрода:

$$E_{Cl^-|Cl_2} = E_{Cl^-|Cl_2}^0 - 0,059 \lg C_{Cl^-} = 1,36 - 0,059 \lg 2 = 1,34 \text{ В.}$$

Концентрационной поляризацией можно пренебречь, т.к. концентрация ионов хлора в 1 М растворе соли значительно превышает $0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Перенапряжение – величина значительная только для водорода и кислорода, следовательно, $\eta(Cl_2) = 0 \text{ В}$.

Таким образом,

$$E_{\text{разр.,1}} = E_p + \Delta E_{\text{конц.}} + \eta = 1,34 + 0 + 0 = 1,34 \text{ В.}$$

Для второго процесса

В результате химической поляризации платиновый электрод покрывается слоем газообразного кислорода, поэтому равновесный потенциал считаем для кислородного электрода:

$$E_{OH^-/O_2} = 1,23 - 0,059 pH = 1,23 - 0,059 \cdot 7 = 0,82 \text{ В.}$$

Согласно уравнению второго электродного процесса, в результате выделения кислорода среда в приэлектродном пространстве из нейтральной ($pH=7$) становится кислой ($pH=0$), значит, имеет место концентрационная поляризация:

$$\Delta E_{\text{конц.}} = -0,059(pH_{\text{кон.}} - pH_{\text{нач.}}) = -0,059(0 - 7) = 0,41 \text{ В.}$$

Перенапряжение выделения кислорода на гладкой платине $\eta(O_2) = 0,45 \text{ В}$ (см. табл. 4).

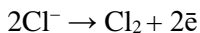
Таким образом,

$$E_{\text{разр.,2}} = 0,82 + 0,41 + 0,45 = 1,68 \text{ В.}$$

Сравним потенциалы разряда возможных анодных процессов:

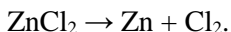
$$E_{\text{разр.,1}} < E_{\text{разр.,2}}.$$

Делаем вывод, что легче протекает первый процесс и на аноде будет выделяться хлор:



при потенциале разряда $E_{\text{разр.,a}} = 1,34 \text{ В}$.

Суммарная реакция электролиза протекает по уравнению:



Рассчитаем напряжение разложения, необходимое для ее осуществления:

$$U = E_{\text{разр.,а}} - E_{\text{разр.,к}} = 1,34 - (-0,76) = 2,1 \text{ В.}$$

Электролиз в промышленности

Процессы электролиза в промышленности используются в нескольких направлениях.

В *химической* промышленности электролиз используется для получения чистых веществ и газов. Например, путем электролиза водного раствора поваренной соли получают едкий натр NaOH и газообразный хлор.

Получение водорода осуществляется путем электролитического разложения воды. Ввиду очень малой электропроводности воды для уменьшения расхода электроэнергии электролизу подвергают не чистую воду, а раствор такого электролита, ионы которого, отличные от H^+ и OH^- , разряжаются много труднее их. В результате такой электролит практически полностью сохраняется, а вода разлагается на водород и кислород. В качестве такого электролита чаще всего используют гидроксид калия KOH.

В электрометаллургии процесс электролиза используется для получения активных металлов, таких как K, Na, Ca, Mg, Al. Такие металлы могут окисляться водой, и поэтому их соединения подвергают электролизу не в водных растворах, а в расплавленном состоянии. Все эти процессы проводятся при высокой температуре и являются энергоемкими.

Другое направление применения электролиза в электрометаллургии – это рафинирование металлов (получение их в чистом виде). В наибольшем масштабе этот процесс применяется для рафинирования меди (рис. 16). Электролитом служат растворы

сульфата меди и серной кислоты. Листы сырой неочищенной меди служат анодом. Процесс сводится к растворению анода и выделению меди на катоде. Электролит регенерируется и сохраняется в растворе. Содержавшиеся в сырой меди примеси переходят при этом в раствор и большей частью осаждаются в виде шлама. Выделяющаяся на катоде медь получается очень чистой (99,9%) и выпускается под названием *рафинированная* или *электролитическая медь*.

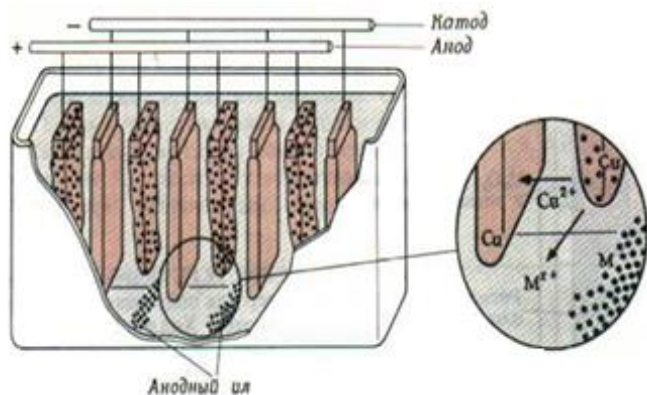


Рисунок 16 – Схема электролитического рафинирования меди

Широкое распространение электролиз получил в процессах нанесения металлических покрытий: гальваностегии и гальванопластики.

Гальваностегия – нанесение металлических покрытий на поверхность металлических изделий для защиты от коррозии, упрочнения поверхности или придания декоративного вида. Например, хромирование повышает коррозионную устойчивость черных металлов, а также увеличивает твердость поверхностного слоя и сопротивление истиранию. Никелирование применяется обычно для улучшения внешнего вида изделия и т.д.

Все эти процессы осуществляются по методам, аналогичным рафинированию меди. Покрываемое изделие служит катодом, покрывающий металл – анодом (рис. 17). Качество покрытия зависит от состава электролита, плотности тока и пр.

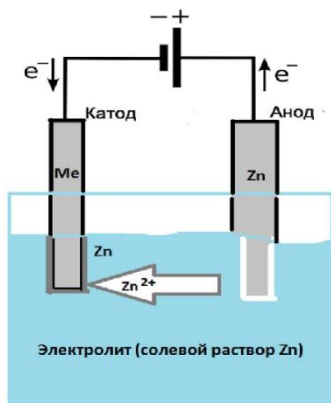


Рисунок 17 – Схема получения гальванических покрытий (цинковых)

Гальванопластика – получение металлических копий с различных матриц, а также покрытие неметаллических предметов слоем металла. Последний процесс (золочение деревянных статуй и ваз) был известен еще в Древнем Египте, но научные основы гальванопластики были заложены русским ученым Б. Якоби в 1838 году.

Примеры решения задач

Пример 1. При электролизе нитрата калия получили при н.у. водород объемом 44,8 л. Написать уравнения реакций, протекающих на нерастворимых аноде и катоде, и рассчитать, сколько времени протекал электролиз, если ток был 100 А.

Электролит: $\text{KNO}_3 = \text{K}^+ + \text{NO}_3^-$, H_2O , $\text{pH} = 7$.

Электроды: инертные.

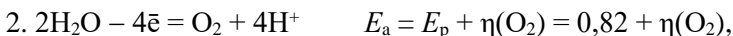
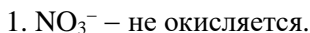
Запишем возможные катодные процессы и их потенциалы.



где $E_p = -0,059pH = -0,41 \text{ В}.$

$E_{K1} < E_{K2}$, следовательно, на катоде восстанавливается водород: $2H_2O + 2\bar{e} = H_2 + 2OH^-.$

Запишем возможные анодные процессы и их потенциалы.



где $E_p = 1,23 - 0,059pH = 0,82 \text{ В}.$

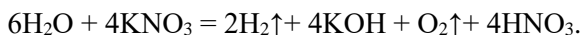
Сложим катодный и анодный процесс:



Добавим ионы K^+ и NO_3^- :



Запишем уравнение в молекулярной форме:



По закону Фарадея:

$$V(H_2) = \frac{V_3(H_2) \cdot I \cdot t}{F}.$$

$$V_3(H_2) = \frac{V_m}{n_e} = \frac{22,4}{2} = 11,2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

$$t = \frac{V(H_2) \cdot F}{V_3(H_2) \cdot I} = \frac{44,8 \cdot 96\,500}{11,2 \cdot 100} = 6219 \text{ с} = 1,73 \text{ ч}.$$

Ответ: $t = 1,73 \text{ ч}.$

Пример 2. На сколько граммов уменьшится масса цинкового анода при пропускании тока силой 6 А в течение 30 мин через раствор хлорида натрия? Напишите уравнения электродных реакций.

Электролит: $NaCl = Na^+ + Cl^-$, H_2O , $pH = 7.$

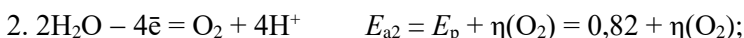
Электроды: Zn – анод.

Запишем возможные катодные процессы и их потенциалы.



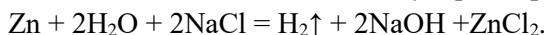
$E_{\text{к1}} < E_{\text{к2}}$, следовательно на катоде будет восстанавливаться водород: $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$.

Запишем возможные анодные процессы и их потенциалы.



$E_{\text{а3}} < E_{\text{а1}} < E_{\text{а2}}$, следовательно, будет окисляться цинковый анод: $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\bar{e}$.

Суммарная реакция в сокращенной ионно-молекулярной форме: $\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^- + \text{Zn}^{2+}$ и в молекулярной форме:



Массу растворившегося цинка вычислим по закону Фарадея:

$$m(\text{Zn}) = \frac{A(\text{Zn}) \cdot I \cdot \tau}{n_e F} = \frac{65 \cdot 6 \cdot 30 \cdot 60}{2 \cdot 96\,500} = 3,6 \text{ г}.$$

Ответ: $m(\text{Zn}) = 3,6 \text{ г}.$

Вопросы и задачи для самостоятельного решения

1. Дайте определение следующим понятиям: электролиз, напряжение разложения, потенциал разряда.

2. Количественное описание процесса электролиза законами Фарадея.

3. Из каких величин складывается потенциал разряда электродного процесса при электролизе? С какими явлениями связана каждая из этих величин?

4. Охарактеризуйте различие электролиза расплава и раствора электролита.

5. Особенности электролиза водных растворов.

6. Разработайте модель электролиза 1 М водного раствора сульфата меди с медными электродами. Рассчитайте напряжение разложения.

7. Имеется раствор, содержащий хлорид калия и нитрат меди. Предложите наиболее простой способ получения чистого нитрата калия.

8. Вычислите количество электричества, необходимого для выделения всего серебра из 10 л 0,01 М раствора нитрата серебра.

9. При пропускании тока 2 А в течение 1 часа 14 минут 24 секунд через водный раствор хлорида двухвалентного металла, на одном из графитовых электродов выделился металл массой 2,94 грамма. Определите, что это за металл, если выход по току 100%.

10. Рассчитайте силу тока при электролизе водного раствора HCl в течение 1 час 40 минут 25 секунд, если на катоде при этом выделилось 1,4 литра водорода, измеренного при нормальных условиях.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Основы физической химии. Теория и задачи: учебное пособие для вузов / В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская [и др.]. – Москва: Экзамен, 2005. – 480 с.
2. Зимон, А.Д. Физическая химия: [учебник для технол. специальностей вузов] / А.Д. Зимон; М-во образования и науки Рос. Федерации, Федер. агентство по образованию, Моск. гос. ун-т технологий и упр. – Изд. 3-е. – Москва: АГАР, 2006. – 315 с.
3. Общая химия. Теория и задачи / Н.В. Коровин, Н.В. Кулешов, О.Н. Гончарук [и др.]; под редакцией Н.В. Коровина и Н.В. Кулешова. – 7-е изд., стер. – Санкт-Петербург: Лань, 2023. – 492 с.
4. Глинка, Н.Л. Общая химия: учебник для вузов / Н.Л. Глинка; под редакцией В.А. Попкова, А.В. Бабкова. – 20-е изд., перераб. и доп. – Москва: Юрайт, 2024. – 717 с.
5. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: учебно-практическое пособие / Н.Л. Глинка; под редакцией В.А. Попкова, А.В. Бабкова. – 14-е изд. – Москва: Юрайт, 2024. – 236 с.

Приложение

Таблица П-1. Ряд стандартных электродных потенциалов

№	Электродная реакция	E^0 , В при 25 °С
1	$\text{Li}^{++} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Li}$	– 3,04
2	$\text{K}^{++} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{K}$	– 2,92
3	$\text{Ba}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ba}$	– 2,90
4	$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ca}$	– 2,87
5	$\text{Na}^{++} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Na}$	– 2,71
6	$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mg}$	– 2,36
7	$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Al}$	– 1,67
8	$\text{Ti}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ti}$	– 1,63
9	$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}$	– 1,15
10	$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	– 0,83
11	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn}$	– 0,76
12	$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cr}$	– 0,71
13	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	– 0,44
14	$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cd}$	– 0,40
15	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Co}$	– 0,28
16	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ni}$	– 0,23
17	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}$	– 0,14
18	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pb}$	– 0,13
19	$2\text{H}^{++} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,00
20	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^{++} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,20
21	$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^{++} + 8\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 0,30
22	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$	+ 0,34
23	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^{++} + 6\bar{e} \rightleftharpoons \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 0,36
24	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	+ 0,40
25	$\text{I}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+ 0,54
26	$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Hg}$	+ 0,79

Окончание табл. II-1

№	Электродная реакция	E^0 , В при 25 °С
27	$\text{Ag}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ag}$	+ 0,80
28	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,81
29	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\bar{e} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 0,87
30	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 0,96
31	$\text{Br}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2 \text{Br}^-$	+ 1,07
32	$\text{Pt}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pt}$	+ 1,19
33	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,23
34	$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+ 1,36
35	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Au}$	+ 1,50
36	$\text{F}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+ 2,85

Таблица II-2. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы

Элемент	Реакция	E^0 , В при 25 °С
Al	$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Al}$	– 1,66
	$\text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{Al} + 4\text{OH}^-$	– 2,35
Br	$\text{Br}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Br}^-$	+1,09
	$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} = \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,52
	$2\text{BrO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\bar{e} = \text{Br}_2 + 12\text{OH}^-$	+0,50
	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45
	$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	+0,61
Cl	$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Cl}^-$	+ 1,36
	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\bar{e} = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 1,35
Cr	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = [\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-} + 2\text{OH}^-$	– 0,13
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+ 1,36
Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$	+ 0,34
	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\bar{e} = \text{Cu} + 2\text{OH}^-$	– 0,22
	$\text{Cu}^{2+} + \bar{e} = \text{Cu}^+$	+ 0,15

Продолжение табл. II-2

Элемент	Реакция	E^0 , В при 25 °С
Fe	$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} = \text{Fe}^{2+}$ $\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Fe}$ $\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\bar{e} = \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	+ 0,77 – 0,44 – 0,88
H	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$ $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	0,00 – 0,83
I	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\bar{e} = \text{I}_2 + 12\text{OH}^-$ $\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ $2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$ $\text{I}_2 + 2\bar{e} = 2\text{I}^-$	+ 0,21 + 1,00 + 1,19 + 0,26 + 0,54
Mn	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{MnO}_2 + 2\text{OH}^-$ $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{MnO}_4^- + \bar{e} = \text{MnO}_4^{\cdot -}$ $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$ $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,23 + 1,51 + 0,56 + 0,60 + 1,23
N	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$ $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \bar{e} = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{N}_2 + 8\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{NH}_4^+$ $\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^-$	+ 0,94 + 0,01 + 0,80 + 0,96 + 0,26 – 1,16
O	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = 4\text{OH}^-$ $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\bar{e} = 2\text{OH}^-$	– 0,68 + 1,23 + 0,40 + 0,88
P	$\text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{PO}_2^- + 3\text{OH}^-$	– 1,57
Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pb}$ $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	– 0,13 + 1,68

Окончание табл. II-2

Элемент	Реакция	E^0 , В при 25 °С
S	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 0,36
	$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,20
	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	– 0,93
	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\bar{e} = 2\text{SO}_4^{2-}$	+ 2,05
	$2\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\bar{e} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	+ 0,29
	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\bar{e} = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+ 0,09
	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\bar{e} = 2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 0,50
	$\text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 0,40
Sn	$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} = \text{Sn}^{2+}$	+ 0,15
	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Sn}$	– 0,14
Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}$	– 0,76
	$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	– 1,25

Учебное издание

*Рошупкина Ирина Юрьевна,
Тупикова Елена Николаевна,
Муханова Ирина Михайловна*

ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Практикум

Редакционно-издательская обработка издательства
Самарского университета

Подписано в печать 18.11.2024. Формат 60x84 1/16.
Бумага офсетная. Печ. л. 6,25.
Тираж 27 экз. Заказ .

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)
443086, САМАРА, МОСКОВСКОЕ ШОССЕ, 34.

Издательство Самарского университета.
443086, Самара, Московское шоссе, 34.

