

## Раздел 6 ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Раздел «Электрохимия» включает два подраздела. Один из них содержит закономерности, характерные для растворов электролитов («Электропроводность растворов»), а другой - особенности электрохимических процессов на границе раздела фаз («Электрохимические процессы»).

### 6.1 Электропроводность растворов электролитов

Перенос электрических зарядов от одного полюса к другому под действием электрического поля называется **электрическим током**. **Способность вещества проводить электрический ток называется электропроводностью (проводимостью)**.

Различают два вида проводимости.

- **Электронная проводимость**, осуществляемая движением носителей заряда – электронов. Этот вид проводимости характерен для металлов, которые являются проводниками I рода.
- **Ионная проводимость**, которая реализуется за счет движения ионов в растворах электролитов, относящихся к проводникам II рода. По сравнению со скоростью электронов скорость движения ионов крайне мала.

Рассмотрим закономерности электропроводности растворов электролитов. Раствор, по которому протекает ток, является проводником. Согласно закону Ома сопротивление проводника  $R$  прямо пропорционально его длине  $l$  и обратно пропорционально площади его поперечного сечения  $S$ :

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

где  $\rho$  – удельное сопротивление.

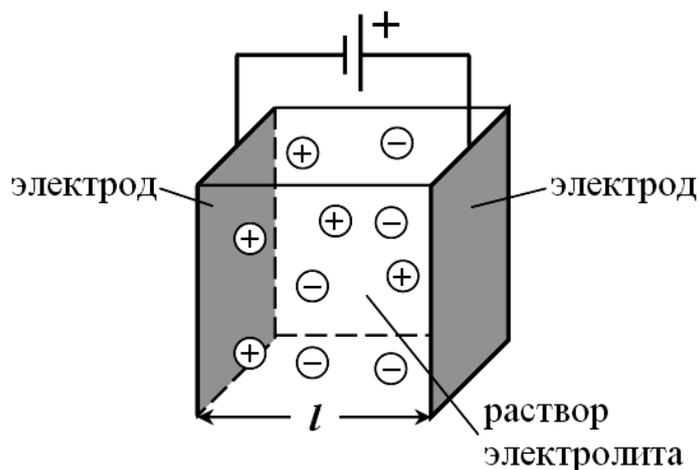
Величина  $L$ , обратная сопротивлению раствора, называется его электропроводностью

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

а величина, обратная его удельному сопротивлению, называется удельной электропроводностью  $\kappa$ :

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

**Удельная электропроводность – это величина, обратная сопротивлению столба раствора длиной  $l$  и площадью поперечного сечения  $S$ .** На практике наиболее часто используют размерность  $l$  в см, а  $S$  в см<sup>2</sup>, поэтому удельную электропроводность измеряют в Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> (См\*·см<sup>-1</sup>). Удельная электропроводность является важнейшей характеристикой свойств раствора электролита. Ее измерения проводят в специальных ячейках (рис. 24)

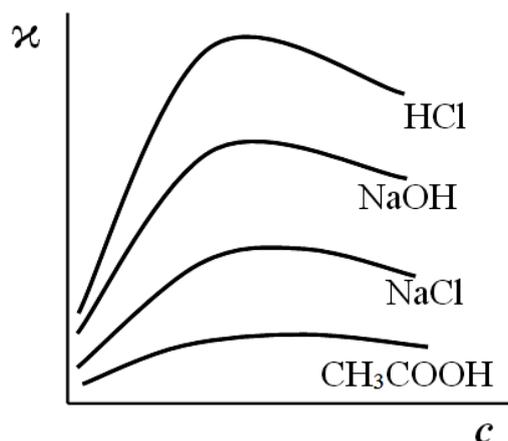


**Рисунок 24. Ячейка для измерения электропроводности растворов**

Факторами, определяющими величину электропроводности, являются, во-первых, концентрация электролита, т.е. количество носителей заряда – ионов, а во-вторых, скорость, с которой они движутся. Рассмотрим влияние этих факторов на электропроводность электролитов. На рис. 25 показаны типичные зависимости удельной электропроводности от концентрации электролитов.

---

\* **Сименс** (русское обозначение См) - единица измерения электрической проводимости в Международной системе единиц (СИ)

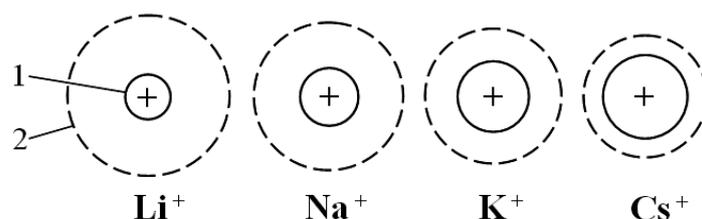


**Рисунок 25. Зависимость удельной электропроводности ( $\kappa$ ) от концентрации растворов ( $c$ ).**

Ход всех приведенных кривых идентичен. При относительно малых концентрациях возрастание удельной электропроводности связано с повышением числа ионов в растворе. Однако, после достижения максимальных величин электропроводность начинает снижаться. В этом случае проявляется фактор снижения скорости движения ионов. В случае сильных электролитов (HCl, NaOH, NaCl) это связано со снижением коэффициентов активности ионов вследствие торможения ионной атмосферы, а в случае слабого электролита (CH<sub>3</sub>COOH) — с уменьшением степени диссоциации согласно закону разбавления Оствальда.

Помимо эффекта торможения при относительно высоких концентрациях растворов на скорость движения ионов оказывают влияние индивидуальные свойства ионов, на что указывает взаимное расположение кривых (рис.25) для сильных электролитов. Скорость движения ионов зависит от их размеров и гидратации. Например, при сопоставлении электропроводности растворов хлорида аммония и тетраметиламмоний хлорида электропроводность первого выше, так как размер иона NH<sub>4</sub><sup>+</sup> меньше, чем (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>. По той же причине электропроводность раствора ацетата натрия выше, чем бензоата натрия.

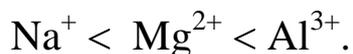
Влияние степени гидратации на скорость движения ионов хорошо прослеживается на так называемом лиотропном ряду ионов щелочных металлов.



*Рисунок 26. Лиотропный ряд ионов щелочных металлов. 1 – негидратированный ион, 2 – гидратная оболочка.*

В этом ряду кристаллографические радиусы ионов увеличиваются от лития к цезию, однако, степень гидратации при этом резко уменьшается, в результате чего размеры гидратированных ионов понижаются. Чем выше размер иона, тем ниже скорость его движения и тем меньше электропроводность содержащих его растворов. В ряду хлоридов щелочных металлов электропроводность раствора LiCl минимальна, а CsCl – максимальна.

Еще одним фактором, влияющим на электропроводность растворов является заряд ионов, содержащихся в них электролитов. Чем выше заряд, тем большее количество электричества переносит ион и выше электропроводность раствора. Например, электропроводность растворов, содержащих одинаковое количество моль-эквивалентов электролита, увеличивается в ряду



Скорости движения ионов зависят не только от их природы и концентрации, но от напряженности электрического поля между электродами. Поэтому для сравнения скоростей различных ионов употребляется понятие **абсолютной скорости движения ионов**, которая равна отношению скорости движения иона к напряженности электрического поля. Если напряженность поля имеет размерность В/см, то абсолютная скорость движения иона измеряется в  $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Таблица 9 иллюстрирует влияние различных факторов на величину абсолютной скорости движения ионов. Данные таблицы подтверждают общие закономерности влияния природы ионов на электропроводность растворов электролитов. Однако из общего ряда закономерностей явно выделяются величины абсолютных скоростей ионов водорода и гидроксид-анионов, несмотря на то, что их размеры близки к

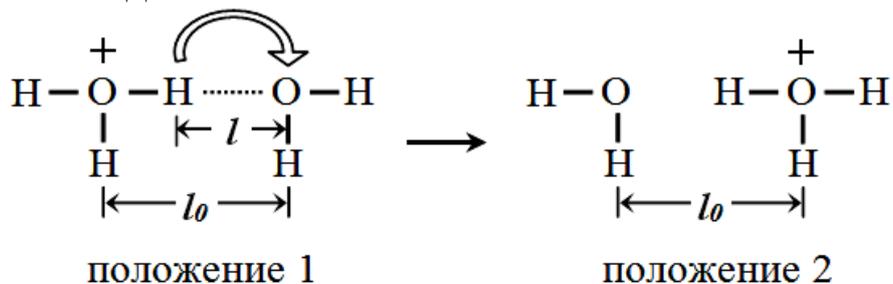
размерам других ионов. Причины такой аномалии объясняет прототропная теория проводимости. Основное положение этой теории заключается в следующем.

**Протоны в растворе движутся под влиянием электрического поля не только путем миграции вместе с ионом  $\text{H}_3\text{O}^+$ , но также по механизму протонного обмена, включающему перенос протонов от молекул воды (или ионов) к соседним молекулам (или ионам).**

*Таблица 9 Абсолютные скорости движения ионов  $u$  ( $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ), при 298 К.*

Вид иона	$u \cdot 10^{-4}$	Вид иона	$u \cdot 10^{-4}$
$\text{H}^+(\text{H}_3\text{O}^+)$	36,3	$\text{OH}^-$	20,5
$\text{Li}^+$	4,01	$\text{Cl}^-$	7,90
$\text{Na}^+$	5,20	$\text{Br}^-$	8,12
$\text{K}^+$	7,62	$\text{NO}_3^-$	7,40
$\text{NH}_4^+$	7,60	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	4,24
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$	5,59	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	3,71
$\text{Mg}^{2+}$	5,50	$\text{SO}_4^{2-}$	8,27

Рассмотрим процесс передачи протона от иона гидроксония к молекулам воды

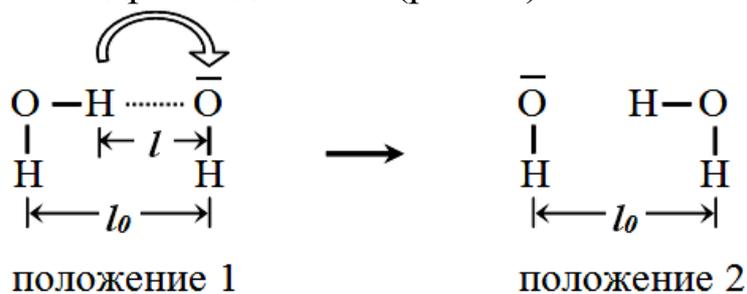


*Рисунок 27. Схема протонного обмена между ионом гидроксония и молекулой воды.*

Если бы обмен местами иона гидроксония и молекул воды проходил путем диффузии или миграции, то они должны были бы преодолеть расстояние  $l_0$ . Однако электроотрицательный атом кислорода молекулы воды притягивает протон иона гидроксония, ослабляет и разрушает в нем связь О-Н и присоединяет протон. В результате ион гидроксония и молекула воды, как бы меняются местами. Однако при этом протон преодолевает гораздо меньшее расстояние  $l$ , чем это было бы при диффузии или миграции

частиц. Перескок протона проходит гораздо быстрее по сравнению с диффузией или миграцией, результатом чего является аномально высокая скорость движения ионов водорода. Если в данной схеме справа поместить ряд молекул воды, то перескок протона будет проходить по их цепочке. Такой механизм передвижения частиц называется эстафетным.

В растворах оснований проходит передача протона от молекул воды к гидроксид-ионам (рис.28).



**Рисунок 28. Схема протонного обмена между молекулой воды и гидроксид-ионом.**

Из данных таблицы 9 следует, что скорость движения иона гидроксония выше, чем гидроксид-иона почти в два раза. Такое явление позволяет объяснить протолитическая теория кислот и оснований, предложенная в 1923 г. Бренстедом и Лоури. Согласно этой теории кислота – донор протона, а основание – его акцептор. Чем сильнее кислота, тем легче она отдает протон. Ион гидроксония является более сильной кислотой, чем молекула воды, поскольку легче отдает протон. Поэтому скорость перескока протона от иона гидроксония к молекулам воды выше, чем от молекул воды к гидроксид-ионам. Это и является причиной того, что абсолютная скорость движения иона водорода выше скорости гидроксид-иона (табл. 9). Следствием является большая электропроводность растворов кислот, чем щелочей.

Помимо рассмотренных выше факторов на электропроводность растворов электролитов влияет температура. С ее повышением вследствие усиления теплового движения скорость перемещения ионов увеличивается, а у слабых электролитов к тому же еще и возрастает степень диссоциации. Согласно многочисленным экспериментальным данным

повышение температуры на один градус увеличивает электропроводность растворов на 1,5–2,7%.

Как мы видим, удельная электропроводность растворов электролитов зависит от многих факторов. Для более общего учета влияния на этот показатель их концентрации и степени взаимодействия между ионами Ленцем было введено понятие **эквивалентной электропроводности**. Этот термин используется, если состав раствора выражен в виде *молярной концентрации эквивалентов* вещества (нормальной концентрации). В настоящее время используется также термин «**молярная электропроводность**» в случае, если содержание вещества выражено *молярной концентрацией*. Далее мы будем пользоваться первым термином.

**Эквивалентной электропроводностью** называется **электропроводность столба раствора, содержащего 1 кмоль эквивалентов растворенного вещества, заключенного между электродами площадью  $1\text{ м}^2$ , находящимися на расстоянии 1 м.**

При уменьшении количества вещества в растворе, т.е. при увеличении разбавления, эквивалентная электропроводность уменьшается. Обозначим разбавление раствора буквой  $V$ . Тогда эквивалентная электропроводность  $\lambda$  равна произведению удельной электропроводности на разбавление:

$$\lambda = \kappa \cdot V.$$

Так как разбавление и концентрация находятся в обратно пропорциональной зависимости, то

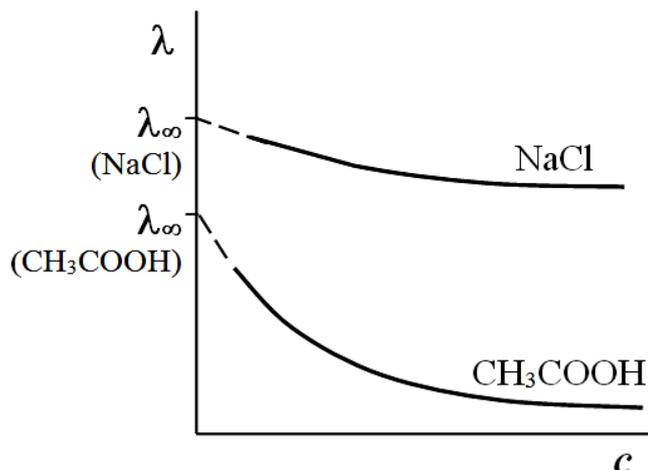
$$\lambda = \frac{\kappa}{c}$$

Таким образом, эквивалентная электропроводность раствора равна частному от деления величины удельной электропроводности на его концентрацию.

Если для измерения эквивалентной электропроводности использовать ячейку, показанную на рис. 24, с размерами  $l = 1\text{ см}$ ,  $S = 1\text{ см}^2$ , а нормальную концентрацию раствора выразить как  $[\text{моль/л}] = [\text{моль/дм}^3]$ , то размерность эквивалентной электропроводности  $[\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}]$ .

Эксперимент показывает, что эквивалентная электропроводность растворов всех электролитов увеличивается

с уменьшением их концентрации, достигая определенного значения, называемого эквивалентной электропроводностью при бесконечном разбавлении раствора  $\lambda_{\infty}$ . Эта величина не может быть определена экспериментально, а определяется экстраполяцией зависимости  $\lambda = f(c)$  на ось ординат (при  $c \rightarrow 0$  или  $V \rightarrow \infty$ ). Типичная зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации раствора электролита показана на рис.29.



*Рисунок 29. Концентрационная зависимость эквивалентной электропроводности.*

Эквивалентная электропроводность в области больших концентраций является константой, характеризующей электролит при определенной постоянной температуре. Увеличение эквивалентной электропроводности со снижением концентрации раствора связано с повышением коэффициентов активности ионов сильных электролитов или степени диссоциации слабых электролитов. Аналитические зависимости  $\lambda$  от  $c$  описываются уравнением

$$\lambda = \lambda_{\infty} - a\sqrt{c},$$

где  $a$  – коэффициент, зависящий от природы электролита, свойств растворителя и температуры. Так же, как и удельная электропроводность, эквивалентная электропроводность увеличивается с повышением температуры за счет теплового движения частиц. Увеличение температуры на 1 градус повышает эквивалентную электропроводность на 2,0–2,5 %.

Зависимость эквивалентной электропроводности слабых электролитов от различных факторов получена Аррениусом:

$$\lambda = \alpha F (u_K + u_A).$$

**Эквивалентная электропроводность раствора при данной концентрации пропорциональна степени электролитической диссоциации  $\alpha$  и сумме абсолютных скоростей движения катионов  $u_K$  и анионов  $u_A$ .** Коэффициентом пропорциональности является число Фарадея  $F = 96500$  Кл/моль.

Кольрауш на основе экспериментов показал, что в разбавленных растворах каждый из ионов обуславливает свою долю эквивалентной электропроводности. Он выявил, что эквивалентная электропроводность является аддитивным свойством электролита, т.е. суммой двух независимых величин – эквивалентных электропроводностей катиона  $\lambda_K$  и аниона  $\lambda_A$  при бесконечном разбавлении раствора. Эти величины называются подвижностями. Согласно закону Кольрауша:

**Эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении раствора равна сумме подвижностей катиона и аниона**

$$\lambda_{\infty} = \lambda_K + \lambda_A .$$

Физический смысл подвижностей выявляется сопоставлением уравнения Аррениуса и закона Кольрауша. При бесконечном разбавлении степень диссоциации  $\alpha \rightarrow 0$ , а  $\lambda \rightarrow \lambda_{\infty}$  и уравнение Аррениуса приобретает вид

$$\lambda_{\infty} = F u_K + F u_A,$$

т.е. **подвижность – это произведение абсолютной скорости движения иона на число Фарадея.** Значения подвижностей некоторых ионов приведены в таблице 10.

По величинам подвижностей можно рассчитать **числа переноса** – доли тока, переносимого каким-либо ионом электролита в его растворе:

$$t_K = \frac{\lambda_K}{\lambda_K + \lambda_A} ; \quad t_A = \frac{\lambda_A}{\lambda_K + \lambda_A} ,$$

где  $t_K$  и  $t_A$  – соответственно числа переноса катиона и аниона.

**Таблица 10. Подвижности ( $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ ) катионов и анионов в водных растворах электролитов при 298 °К.**

Катион	$\lambda_K$	Анион	$\lambda_A$
$\text{H}^+(\text{H}_3\text{O}^+)$	349,8	$\text{OH}^-$	197,6
$\text{Li}^+$	38,6	$\text{Cl}^-$	76,4
$\text{Na}^+$	50,1	$\text{Br}^-$	78,1
$\text{K}^+$	73,5	$\text{NO}_3^-$	71,4
$\text{NH}_4^+$	73,5	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	40,9
$\text{Mg}^{2+}$	53,0	$\text{SO}_4^{2-}$	80,0

Расчет по данным, приведенным в таблице 10, показывает, что числа переноса ионов в растворах KCl или  $\text{KNO}_3$  довольно близки и немного отличаются от 0,5. В то же время в растворах кислот и щелочей числа переноса ионов водорода или гидроксидов велики. Так в растворе HCl число переноса иона гидроксония равно 0,82, т.е. он переносит значительную долю общего тока.

Измерение электропроводности растворов является основой кондуктометрического метода анализа. По данным электропроводности растворов определяется растворимость малорастворимых электролитов. При кондуктометрическом измерении электропроводности растворов слабых электролитов определяется их степень диссоциации как отношение эквивалентных электропроводностей электролита при данной конкретной концентрации к ее величине при бесконечном разбавлении  $\alpha = \lambda / \lambda_\infty$ . Таким же образом определяются коэффициенты активности сильных электролитов.

Измерение электропроводности используется при анализе вод в процессах их кондиционирования и очистки. Сильно загрязненные и минерализованные воды обладают очень высокой электропроводностью и эффективность их очистки может быть оценена измерением электропроводности. Оценка засоленности почв может быть проведена измерением электропроводности почвенных вытяжек дистиллированной водой. Методом кондуктометрии определяется влажность зерна, почвы и других

объектов. Полученные данные позволяют правильно управлять природоохранной и сельскохозяйственной деятельностью.

## 6.2 Электрохимические процессы

Одним из основных разделов электрохимии является учение об электродвижущих силах. Изучение связи между электрическими и химическими явлениями началось в XVIII веке трудами Вольта, Гальвани и других ученых и активно продолжается в настоящее время. Методы электрохимии получили широкое применение в агрохимии, почвоведении и других дисциплинах.

### *Электродный потенциал. Уравнение Нернста*

При исследовании двухфазных систем, состоящих из твердого металлического электрода и воды или водных растворов, было выявлено, что поверхностные ионы кристаллической решетки металла гидратируются и переходят в раствор, т.е. металл частично растворяется. При этом компенсирующие заряд положительно заряженных ионов металла электроны остаются в фазе металла и отрицательно заряжают поверхностный слой. Гидратированные катионы металла притягиваются к его поверхности, в результате чего образуется двойной электрический слой. Чем прочнее кристаллическая решетка металла, тем труднее ионы переходят в раствор, а чем выше энергия гидратации, тем легче это происходит. Двойной электрический слой препятствует дальнейшему растворению металла и в системе устанавливается динамическое равновесие.

В 1879 г. Гельмгольц выдвинул предположение, что двойной электрический слой подобен плоскому конденсатору в один диаметр молекулы. Однако, это положение не учитывало связи строения двойного слоя с изменением концентрации раствора и температуры. По современным представлениям формирование двойного слоя идет за счет двух разнонаправленных процессов – электростатического притяжения и теплового движения. Согласно теории, предложенной Штерном в 1925 г. двойной электрический слой состоит из двух частей (рис. 30) – плотной, толщина которой

равна диаметру ионов, и диффузной, толщина которой тем больше, чем ниже концентрация раствора и выше температура.

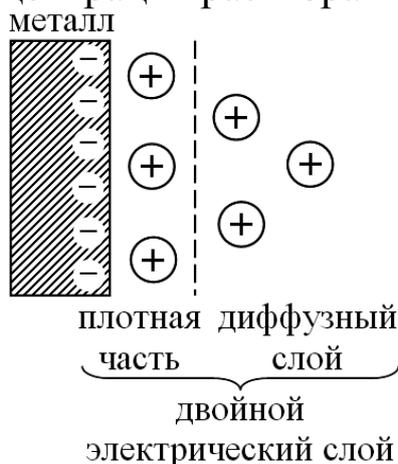


Рисунок 30. Строение двойного электрического слоя

Так как двойной электрический слой подобен плоскому конденсатору, то, как и для конденсатора между его обкладками (заряженной поверхностью металла и ионами раствора) возникает разность потенциалов. Эта пограничная разность потенциалов называется **электродным потенциалом**.

Математическая зависимость скачка потенциала от параметров системы была установлена Нернстом.

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}}$$

где  $E$  – электродный потенциал,  $E^{\circ}$  – стандартный электродный потенциал,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура,  $F$  – число Фарадея,  $n$  – число электронов, участвующих в электрохимическом процессе,  $a_{Me^{n+}}$  – активность иона металла в растворе. В растворах малых концентраций активность может быть заменена величиной концентрации иона в растворе.

Уравнение Нернста при расчетах чаще используют, учтя постоянство величин  $R$  и  $F$  и приведя значение  $E$  к стандартной температуре 298 К, а также перейдя от натуральных логарифмов к десятичным. Тогда уравнение принимает вид

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg a_{Me^{n+}}$$

Если активность иона металла равна 1 моль/л, то второе слагаемое равно нулю и  $E = E^{\circ}$ , т.е. потенциал электрода равен стандартному.

**Стандартным электродным потенциалом называется такой потенциал, который возникает на металлическом электроде, находящемся в контакте с одноименными ионами в растворе с активностью 1 моль/л.**

Абсолютные значения потенциалов определить невозможно, поэтому их измеряют относительно стандартов. Общепринятым стандартом является потенциал нормального водородного электрода, который условно принимают равным нулю. Водородный электрод (рис. 31) состоит из стеклянного сосуда, в который залит раствор серной кислоты с нормальной концентрацией 1 моль/л, в который погружена платиновая проволока.

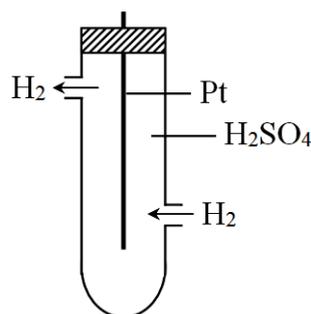


Рисунок 31. Водородный электрод

Через раствор при давлении 101,3 кПа (1 атм.) пропускается водород. На платиновом электроде устанавливается равновесие  $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$ . Согласно уравнению Нернста потенциал электрода

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg [\text{H}^+]^2$$

Восстановленная форма водорода  $\text{H}_2$  в уравнение не входит, так как ее концентрация есть величина постоянная. Так как  $E^{\circ}$  принят равным нулю, то после преобразования получим

$$E = 0,059 \lg[\text{H}^+].$$

Если электродный потенциал металла больше водородного, то его принято считать положительным, а сам металл неактивным. Металлы с отрицательным электродным потенциалом, меньшим, чем у водородного, называют

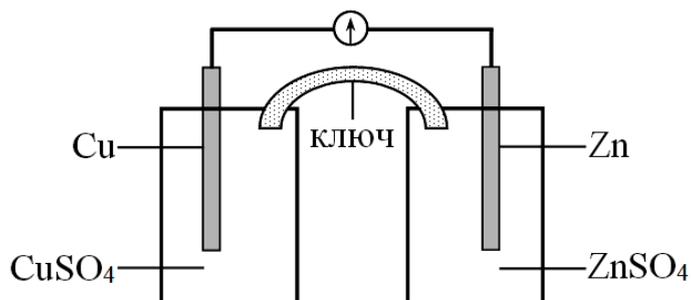
активными. Например, медь относится к неактивным ( $E^{\circ} (Cu^{2+}/Cu) = +0,34 \text{ В}$ ), а цинк ( $E^{\circ} (Zn^{2+}/Zn) = -0,76 \text{ В}$ ) к активным металлам. На этих принципах построен ряд напряжений (активности) металлов.

### ***Гальванические элементы и их электродвижущие силы (ЭДС)***

**Устройство, в котором энергия химической реакции непосредственно превращается в электрическую энергию, называется гальваническим элементом.**

Гальванические элементы в основном конструируются из двух пластинок разных металлов, каждая из которых погружена в раствор, содержащий ионы того же металла.

Рассмотрим систему, состоящую из медного и цинкового электродов (рис. 32)



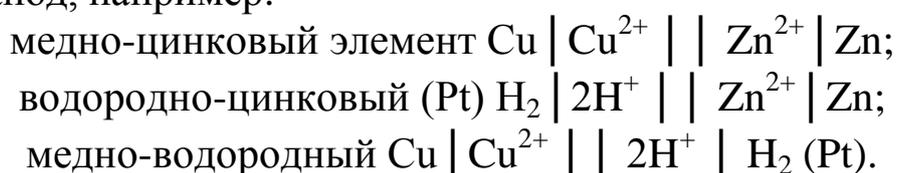
**Рисунок 32. Медно-цинковый гальванический элемент**

Если соединить оба электрода проводником с гальванометром, то равновесие на границах металлов и растворов не будут нарушены, так как цепь остается разомкнутой. Для замыкания цепи растворы соединяют электролитическим ключом, представляющим собой гель с содержащимся в нем хлоридом калия. После замыкания цепи на границах раздела каждого из металлов с раствором соответствующего электролита происходит сдвиг равновесия вследствие протекания электрохимических реакций.

Цинк является активным металлом и поэтому на цинковом электроде проходит процесс его растворения с отдачей электронов (окисление):  $Zn^0 - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+}$ . Накапливающиеся на цинковом электроде электроны по проводнику проходят на медный электрод, где происходит осаждение меди вследствие реакции восстановления катионов:  $Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu^0$ . В электрохимии принято называть анодом электрод, на котором

происходит окисление, поэтому в данном случае цинковый электрод – анод, обладающий отрицательным зарядом. Катодом называют электрод, на котором протекает процесс восстановления. Медный электрод является катодом и заряжен положительно. Возникающее при работе гальванического элемента напряжение или ЭДС со временем снижается из-за расходования материала анода и снижения концентрации ионов, восстанавливающихся на катоде.

Схематично гальванические цепи обычно изображают так, что поверхность раздела металл-раствор обозначают одной вертикальной чертой, электролитический ключ, замыкающий цепь – двумя вертикальными чертами. Справа записывают катод, а слева – анод, например:



При работе гальванических элементов возникает ЭДС, представляющая собой разность потенциалов катода и анода:

$$\text{ЭДС} = E_K - E_A.$$

Рассчитаем ЭДС медно-цинкового электрода. Примем условие, что концентрации катионов в растворах составляют 1 моль/л. В этом случае потенциал каждого из электродов, в соответствии с уравнением Нернста, равен стандартному, а ЭДС – разности стандартных потенциалов металлов:

$$\text{ЭДС} = E^0 (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^0 (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0,34 \text{ В} - (-0,76 \text{ В}) = 1,10 \text{ В}.$$

### ***Концентрационные цепи***

Гальванические цепи могут быть составлены из двух электродов, представляющих собой один и тот же металл, но погруженные в растворы их солей разной концентрации. В этом случае в гальванической цепи электрод с меньшей концентрацией раствора будет анодом, а с большей – катодом. Предположим, что концентрация сульфата цинка на одном из электродов равна  $c_1$ , а на другом  $c_2$ , причем  $c_2 > c_1$ . Тогда при работе такого элемента на аноде будет идти реакция  $\text{Zn}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ , а на катоде

$Zn^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Zn^0$ . ЭДС такой цепи не зависит от стандартных электродных потенциалов, так как при ее расчете их величины взаимно уничтожаются. Следовательно

$$ЭДС = \frac{0,059}{2} \lg c_2 - \frac{0,059}{2} \lg c_1 = \frac{0,059}{2} \lg \frac{c_2}{c_1}$$

Пусть  $c_2 = 1$  моль/л, а  $c_1 = 0,01$  моль/л, тогда ЭДС равна

$$ЭДС = \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{0,01} = 0,059 \text{ В}$$

Сопоставление ЭДС гальванических и концентрационных цепей показывает, что ЭДС первых выше и поэтому в электрохимических устройствах, в частности батарейках или аккумуляторах, используются гальванические элементы с разными металлами.

### ***Виды электродов***

Все электроды делят на следующие виды.

**Электроды I рода** – это электроды, состоящие из металлической пластины, погруженной в раствор соли этого же металла, такие как медный или цинковый. По способу применения электроды I рода являются **индикаторными**. Они позволяют определять концентрацию ионов металлов растворах путем измерения их потенциалов.

**Электроды II рода** – это электроды, в которых металл, покрытый слоем малорастворимой соли этого же металла, находится в растворе, насыщенном этой солью и содержащим легко растворимую соль с тем же анионом. Потенциалы этих электродов регулируются только концентрацией аниона соли в растворе. По способу применения такие электроды используются в качестве **электродов сравнения**. Главное требование к электродам сравнения – постоянство их потенциала при работе.

При определении концентрации ионов в растворе составляются гальванические цепи, состоящие из индикаторного электрода и электрода сравнения, измеряется их ЭДС, а величины концентраций рассчитываются по потенциалу индикаторного электрода.

В качестве электрода сравнения долгое время использовался достаточно надежный каломельный электрод  $Hg | Hg_2Cl_2, KCl$ ,

однако в настоящее время широко применяется **хлоридсеребряный электрод**  $\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{KCl}$ . Его использование, во-первых, позволило избежать работы со ртутью, а, во-вторых, по сравнению с каломельным его потенциал мало зависит от температуры, что создает дополнительные удобства в работе.

Хлоридсеребряный электрод (рис. 33) представляет собой стеклянный сосуд, в который помещена серебряная проволока, поурята осадком хлорида серебра.

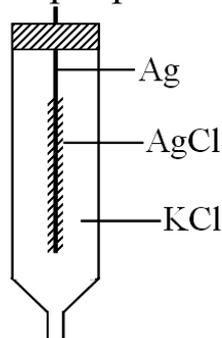


Рисунок 33. Хлоридсеребряный электрод

Погруженная в раствор хлорида калия. На электроде при работе гальванической цепи проходит реакция  $\text{AgCl} + \bar{e} \rightarrow \text{Ag}^0 + \text{Cl}^-$ . Потенциал электрода зависит от концентрации ионов  $\text{Ag}^+$ , которая связана с концентрацией ионов  $\text{Cl}^-$  величиной константы произведения растворимости  $K_S$ . Поэтому потенциал хлоридсеребряного электрода может быть записан как

$$\begin{aligned} E_{xc} &= E_{xc}^{\circ'} + 0,059 \lg [\text{Ag}^+] = E_{xc}^{\circ'} + 0,059 \lg \frac{K_S}{[\text{Cl}^-]} = \\ &= E_{xc}^{\circ'} + 0,059 \lg K_S - 0,059 \lg [\text{Cl}^-] \end{aligned}$$

Так как  $K_S$  – величина постоянная, то сумма  $E_{xc}^{\circ'} + 0,059 \lg K_S$  тоже постоянна. Обозначив эту сумму через  $E_{xc}^{\circ}$ , получим

$$E_{xc} = E_{xc}^{\circ} - 0,059 \lg [\text{Cl}^-]$$

Хлоридсеребряный электрод содержит чаще всего насыщенный раствор хлорида калия и поэтому концентрация хлорид-ионов в нем постоянна. Следовательно, хлоридсеребряный электрод отвечает требованиям, предъявляемым к электродам сравнения. При 298 К величина стандартного электродного потенциала составляет 0,699 В.

В качестве индикаторных, помимо электродов I рода, широкое применение нашли **мембранные электроды**. В основе

работы таких электродов лежат ионообменные реакции, протекающие на границах раздела мембран с растворами электролитов, т.е. процесс проходит без участия электронов. В зависимости от свойств мембран с помощью таких электродов можно определять содержание в растворах как катионов, так и анионов.

При исследовании биологических систем и контроле сельскохозяйственной продукции важнейшей задачей является измерение рН. В настоящее время с этой целью используется так называемый *стеклянный электрод*. Он представляет собой трубку, выполненную из стекла определенного химического состава (рис. 34), внутри которой помещен раствор хлороводородной кислоты концентрацией 0,2-1,0 моль/л. В раствор погружена платиновая проволока.

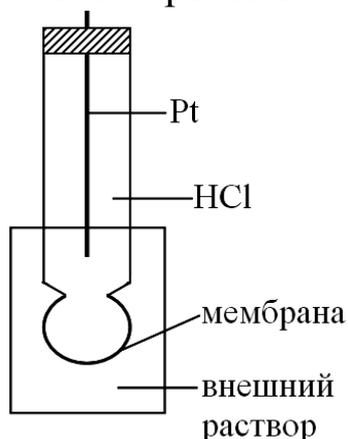
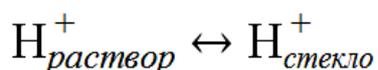


Рисунок 34. Стеклянный электрод

Нижняя часть трубки представляет собой тонкую стеклянную мембрану, которая селективна по отношению к ионам водорода. Мембрана разделяет два раствора с разной концентрацией  $H^+$ -ионов, внутренний (HCl) и внешний, в котором измеряется рН. Между раствором и стеклом проходит обмен



Так как заряд иона водорода соответствует элементарному количеству электричества, то переход иона из одной фазы в другую эквивалентен перемещению единичного заряда. В стеклянном электроде реализуется концентрационная цепь, включающая два скачка потенциала – на границе мембраны с внешним и внутренним растворами, причем скачок потенциала

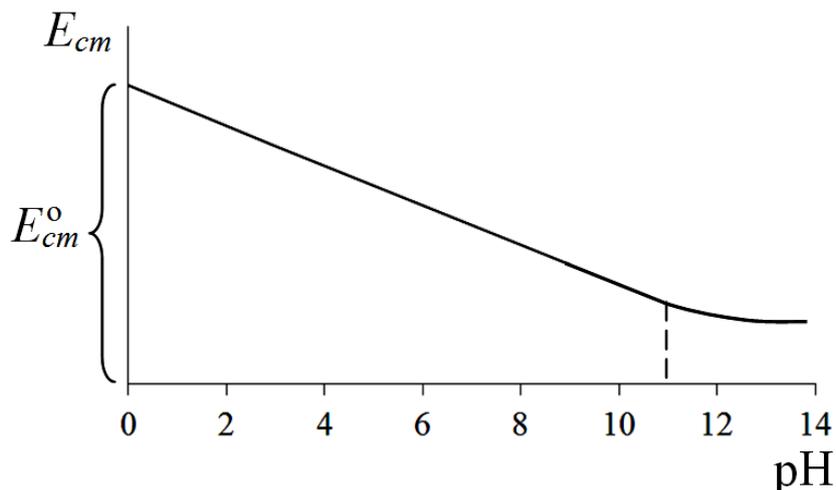
на внутренней границе есть величина постоянная. Поэтому скачок потенциала на границе мембраны и внешнего раствора определяется содержанием ионов водорода во внешнем растворе, а следовательно рН этого раствора. Так как концентрация ионов водорода в стекле и потенциал на границе мембраны и внутреннего раствора постоянны, то их значения входят в величину стандартного потенциала стеклянного электрода  $E_{cm}^{\circ}$  и тогда потенциал электрода  $E_{cm}$  описывается уравнением

$$E_{cm} = E_{cm}^{\circ} + 0,059 \lg [H^{+}]$$

Так как  $pH = -\lg [H^{+}]$ , то уравнение имеет вид

$$E_{cm} = E_{cm}^{\circ} - 0,059 pH$$

Обратная линейная зависимость потенциала стеклянного электрода от рН (рис. 35) сохраняется в интервале рН от 0 до 11.



*Рисунок 35. Зависимость потенциала стеклянного электрода от рН*

В сильнощелочной области линейность нарушается вследствие того, что в обменной реакции раствора со стеклом помимо ионов водорода принимают участие ионы щелочных металлов, также происходит частичное растворение стекла (выщелачивание). Для биологических систем характерна слабокислая, нейтральная или слабощелочная среда, поэтому стеклянный электрод является важным и надежным инструментом при исследовании этих систем.

Гальванические пары, составленные из индикаторного электрода и электрода сравнения нашли широкое применение в определении концентраций ионов в растворах в **потенциометрическом методе анализа**. Этот метод включает

*прямую потенциометрию* (ионометрию), когда непосредственно измеряется концентрация иона и *потенциометрическое титрование*, основанное на определении точки эквивалентности по резкому изменению потенциала индикаторного электрода. Пара, составленная из стеклянного и хлоридсеребряного электродов используется не только для прямого измерения рН, но и для определения содержания в растворе сильных и слабых кислот, оснований и гидролизующихся солей, констант диссоциации, емкости буферных смесей. При исследовании биологических систем с помощью этих электродов измеряют рН крови, кислотность растительных соков, продуктов жизнедеятельности животных организмов, почвенных вытяжек. Методом потенциометрического титрования исследуется качественный и количественный состав гумуса различных почв.

В настоящее время в потенциометрии используют и другие ионоселективные электроды. При анализе сельскохозяйственных объектов и мониторинге окружающей среды используют нитратные, калиевые, аммониевые и другие мембранные индикаторные электроды. Например, при определении качества растениеводческой продукции находит применение нитратселективный электрод. При анализе почвенных вытяжек и контроле пищевой продукции очень важно знать содержание в них ионов тяжелых металлов, особенно свинца, ртути и кадмия, для чего используются соответствующие электроды. Методы анализа, основанные на измерении электродных потенциалов, совершенствуются и применяются на все большем количестве объектов.

### ***Окислительно-восстановительные потенциалы***

В окислительно-восстановительных реакциях, частным случаем которых являются некоторые электрохимические процессы, происходит переход электронов от одного вещества – **восстановителя**, к другому, выступающему в роли **окислителя**. Окислители и восстановители различаются между собой по химической активности. При этом в качестве окислителей выступают окисленные формы элементов, а в роли восстановителей – восстановленные. Окисленные формы атомов

имеют более высокую степень окисления ( $Mn^{+7}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cl^0$ ), чем восстановленные ( $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Cl^-$ ). Чем более сильным является окислитель, тем менее активным восстановителем является восстановленная форма элемента. Например, самым сильным окислителем является свободный фтор, а его восстановленная форма фторид-ион практически не обладает восстановительными свойствами.

Количественной характеристикой окислителя и восстановителя является **окислительно-восстановительный потенциал**. Он определяет возможность и направленность протекания окислительно-восстановительной реакции. Относительную величину окислительно-восстановительного потенциала можно определить, используя гальванический элемент, состоящий из платинового электрода и стандартного водородного электрода, потенциал которого условно принимается равным нулю. Платиновый электрод не участвует в окислительно-восстановительном процессе, а играет только роль проводника электронов. Концентрационная зависимость равновесного окислительно-восстановительного потенциала ( $E$ ) определяется уравнением Нернста:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}},$$

где  $E^{\circ}$  – стандартный окислительно-восстановительный потенциал;  $a_{Ox}$ ,  $a_{Red}$  – активности окисленной и восстановленной форм вещества соответственно. Наиболее часто используют запись уравнения Нернста для  $T = 298 \text{ K}$  ( $t = 25^{\circ}\text{C}$ ):

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

Если одна из форм (например, восстановленная) является твёрдым веществом, то её активность принимается равной 1 и тогда уравнение Нернста принимает вид:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg a_{Ox}$$

Например, в случае окислительно-восстановительной реакции  $Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn^0$ .

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Zn}^{2+}}$$

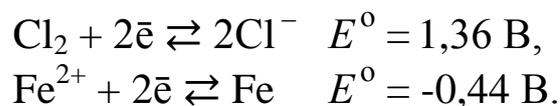
Таким образом, при данной температуре равновесный окислительно-восстановительный потенциал определяется природой окислительно-восстановительной пары и активностью веществ в растворе. Значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов для некоторых окислительно-восстановительных процессов приведены в таблице 10.

Таблица 10. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы при 298 К.

Символ элемента	Высшая степень окисления	$n\bar{e}$	Низшая степень окисления	$E^{\circ}$ ; В
С	$\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}^+$	$+2\bar{e}$	$\text{CH}_4\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+0,59
	$\text{НСОН} + 2\text{H}^+$	$+2\bar{e}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	+0,19
	$\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}^+$	$+2\bar{e}$	$\text{CH}_3\text{СОН}$	-0,12
	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+$	$+2\bar{e}$	$\text{CO}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	-0,12
	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+$	$+2\bar{e}$	$\text{НСООН}$	-0,20
Cl	$\text{Cl}_2\uparrow$	$+2\bar{e}$	$2\text{Cl}^-$	+1,36
	$2\text{HClO} + 2\text{H}^+$	$+2\bar{e}$	$\text{Cl}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+1,63
	$\text{HClO} + \text{H}^+$	$+2\bar{e}$	$\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,50
Cr	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$	$+6\bar{e}$	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	$+3\bar{e}$	$\text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + 5\text{OH}^-$	-0,13
Cu	$\text{Cu}^{2+}$	$+2\bar{e}$	$\text{Cu}\downarrow$	+0,34
Fe	$\text{Fe}^{3+}$	$+1\bar{e}$	$\text{Fe}^{2+}$	+0,77
	$\text{Fe}^{2+}$	$+2\bar{e}$	$\text{Fe}\downarrow$	-0,44
H	$2\text{H}_2\text{O}$	$+2\bar{e}$	$\text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$	-0,83
	$2\text{H}^+(10^{-7}\text{M})$	$+2\bar{e}$	$\text{H}_2\uparrow$	-0,41
Mn	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+$	$+3\bar{e}$	$\text{MnO}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,69
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	$+5\bar{e}$	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
N	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+$	$+1\bar{e}$	$\text{NO}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+0,99
	$2\text{HNO}_2 + 6\text{H}^+$	$+6\bar{e}$	$\text{N}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,44
	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+$	$+2\bar{e}$	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
	$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+$	$+10\bar{e}$	$\text{N}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,24
	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+$	$+8\bar{e}$	$\text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,87
O	$\text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+$	$+4\bar{e}$	$2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
	$\text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+(10^{-7}\text{M})$	$+4\bar{e}$	$2\text{H}_2\text{O}$	+0,81

Символ элемента	Высшая степень окисления	$n\bar{e}$	Низшая степень окисления	$E^{\circ}; \text{В}$
	$\text{O}_3\uparrow + 2\text{H}^+$	$+2\bar{e}$	$\text{O}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+2,07
	$\text{O}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	$+2\bar{e}$	$\text{O}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$	+1,24
S	$\text{S}\downarrow$	$+2\bar{e}$	$\text{S}^{2-}$	-0,48
	$\text{S}\downarrow + 2\text{H}^+$	$+2\bar{e}$	$\text{H}_2\text{S}\uparrow$	+0,14
	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	$+2\bar{e}$	$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$	$+6\bar{e}$	$\text{S}\downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,36

Используя приведённые данные, можно определить, какое из веществ в данной реакции будет окислителем, а какое восстановителем, в каком направлении пойдёт процесс и рассчитать величину равновесного окислительно-восстановительного потенциала. Например, равновесный окислительно-восстановительный потенциал реакции  $\text{Fe} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{FeCl}_2$  рассчитывается следующим образом. По данным таблицы 10 значения стандартных окислительных потенциалов для полуреакций составляют



Окислителем в данном случае будет хлор, участвующий в процессе восстановления, а восстановителем – железо, которое окисляется. Окислительно-восстановительный потенциал этой реакции вычисляется как разница между потенциалом пары, выступающей в роли катода и парой, играющей роль анода

$$E = E_K - E_A = +1,36 - (-0,44) = 1,80 \text{ В}.$$

Данный расчёт приведён для случаев, когда отношение активностей окисленной и восстановленной форм каждой пары равно 1. Если же они не равны, то для вычисления окислительно-восстановительного потенциала необходимо учитывать их реальные активности согласно уравнению Нернста.

При исследовании окислительно-восстановительных свойств компонентов различных объектов широко применяются потенциометрические методики. Например, ими определяется антиоксидантная активность веществ, применяемых в пищевой промышленности. В почвоведении важной характеристикой почв, определяющей их плодородие, является окислительно-

восстановительный потенциал, измеряемый методом прямой потенциометрии.

Оптимальные пределы окислительно-восстановительного потенциала почв 750-200 мВ. При более высоких потенциалах преобладают окислительные процессы и вещества необходимые для развития растений переходят в нерастворимую форму, например соединения Fe и Mn. При потенциалах ниже 200 мВ преобладают восстановительные процессы. Образуются вредные вещества – нитрит, метан, сероводород, развивается дефицит фосфора. Это приводит к задержке развития растений.

### **КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ**

1. Электропроводность растворов. Удельная электропроводность и зависимость ее от температуры и концентрации для растворов сильных и слабых электролитов.
2. Влияние скорости движения ионов в растворе на его электропроводность. Лиотропный ряд ионов. Прототропная теория проводимости растворов кислот и оснований
3. Эквивалентная или молярная электропроводность. Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации растворов сильных и слабых электролитов.
4. Эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении. Законы Аррениуса и Кольрауша.
5. Механизм возникновения двойного электрического слоя у поверхности твердой фазы и его строение. Электродные потенциалы. Уравнение Нернста.
6. Стандартный электродный потенциал. Гальванические и концентрационные цепи. Вычисление ЭДС гальванической и концентрационной цепей.
7. Виды электродов. Электроды I рода, электроды II рода. Устройство хлоридсеребряного электрода.
8. Мембранные электроды. Устройство стеклянного электрода. Использование стеклянного электрода для измерения pH растворов.
9. Окислительно-восстановительные потенциалы. Использование окислительно-восстановительных потенциалов при составлении уравнений реакций. Окислительно-восстановительный потенциал почвы.