

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Г. П. Дудчик, А. И. Клындюк, Е. А. Чижова

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Рекомендовано

*учебно-методическим объединением высших учебных заведений
Республики Беларусь по химико-технологическому образованию
в качестве пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по специальностям 1-48 01 01 «Химическая
технология неорганических веществ, материалов и изделий»,
1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ,
материалов и изделий», 1-48 01 04 «Технология электрохимических
производств», 1-48 02 01 «Биотехнология», 1-47 02 01 «Технология
полиграфических производств», 1-54 01 03 «Физико-химические методы
и приборы контроля качества продукции»*

Минск 2008

УДК 544.6(075.8)

ББК 24.57я7

Д81

Рецензенты:

кафедра химии Белорусского национального технического
университета (зав. кафедрой профессор,
доктор химических наук *В. Н. Яглов*);
зав. кафедрой химии Белорусского государственного
университета информатики и радиоэлектроники
профессор, доктор химических наук *И. В. Боднар*

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Дудчик, Г. П.

Д81 Физическая химия : пособие для студентов специальностей
1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, ма-
териалов и изделий», 1-48 01 02 «Химическая технология орга-
нических веществ, материалов и изделий», 1-48 01 04 «Техноло-
гия электрохимических производств», 1-48 02 01 «Биотехноло-
гия», 1-47 02 01 «Технология полиграфических производств»,
1-54 01 03 «Физико-химические методы и приборы контроля ка-
чества продукции» / Г. П. Дудчик, А. И. Клындюк, Е. А. Чижова. –
Минск : БГТУ, 2008. – 148 с.
ISBN 978-985-434-837-7

В издании рассмотрены основные понятия равновесной электрохимии, типы электродов и гальванических элементов, приведены примеры решения задач, описан метод потенциометрии и дан ряд лабораторных работ, выполнение которых раскрывает широкие возможности этого метода. Издание включает в себя различные по содержанию и форме задания, структурированные по степени сложности с учетом уровня подготовки студентов.

УДК 544.6(075.8)

ББК 24.57я7

ISBN 978-985-434-837-7

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2008
© Дудчик Г. П., Клындюк А. И.,
Чижова Е. А., 2008

ПРЕДИСЛОВИЕ

Электрохимия – это химическая наука, которая изучает физико-химические свойства ионных проводников (растворов и расплавов электролитов, твердых электролитов), а также явления и процессы, протекающие с участием ионов и электронов на границах раздела фаз в электрохимических системах. Среди электрохимических систем важнейшими являются *гальванические элементы* (ГЭ), которые часто называют электрохимическими ячейками или цепями.

В данном пособии рассматриваются гетерогенные электрохимические процессы, которые протекают в гальванических элементах, составленных из металлов и водных растворов электролитов. Металлы (проводники первого рода с электронной проводимостью) и находящиеся в контакте с ними электролиты (проводники второго рода с ионной проводимостью) называются *электродами* и являются основными составляющими гальванического элемента.

В гальваническом элементе *самопроизвольно* протекает окислительно-восстановительная реакция, которая является результатом сложения двух полуреакций, или реакций на электродах: окисления на электроде-восстановителе (*аноде*) и восстановления на электроде-окислителе (*катоде*). Самопроизвольное химическое взаимодействие веществ в ГЭ сопровождается направленным переносом электронов от анода к катоду по внешней цепи элемента. Это означает, что в гальванических элементах происходит непосредственное превращение одного вида энергии в другой: энергия химического взаимодействия превращается в электрическую энергию. Благодаря этому гальванические элементы могут быть использованы в качестве *химических источников тока* с достаточно большим значением коэффициента полезного действия.

Изучение теоретических и прикладных аспектов работы гальванических элементов базируется на фундаментальных кинетических и термодинамических принципах. Кинетика рассматривает процессы переноса заряда в ГЭ в *динамике*, т. е. в неравновесных, реальных условиях. Термодинамика исследует те же системы и явления в отсутствие прохождения электрического тока, или, говоря точнее, в условиях термодинамически обратимого, бесконечно медленного процесса переноса заряда, когда скорость химического превращения веществ и, соответственно, сила тока в цепи стремятся к нулю. Термодинамика определяет направления (тенденции) разви-

тия электродных процессов, устанавливает критерии равновесия в электрохимических системах и факторы, способствующие преобразованию химической энергии веществ в электрическую работу с минимально возможными потерями.

Мы будем рассматривать электрохимические процессы под термодинамическим углом зрения, т. е. иметь дело с *равновесной электрохимией*. Термодинамический анализ равновесных электрохимических систем имеет большое теоретическое и прикладное значение, так как позволяет установить и исследовать совокупность фундаментальных электрохимических явлений и закономерностей и на этой основе получить множество практических выходов. Среди них: разработка новых эффективных *химических источников энергии*, в том числе экологически чистых; электрохимическое получение веществ, которые не могут быть получены другими способами, т. е. *электросинтез*; *электролиз*, в том числе *гальванотехника*; высокоточное определение термодинамических характеристик реакций (ΔG , ΔH , ΔS , K_a) путем измерения электродвижущих сил гальванических элементов; экспериментальное определение большого числа других свойств индивидуальных веществ и растворов электролитов; электрохимические методы анализа; коррозионная защита и др.

Пособие состоит из четырех разделов. В разд. 1 даны краткие теоретические сведения о фундаментальных принципах, на которых основано термодинамическое описание процессов в гальванических элементах, рассмотрены основные понятия равновесной электрохимии, их физический смысл и единицы измерения, типы электродов и гальванических элементов. Разд. 2 дает примеры решения задач с детальной интерпретацией узловых моментов для того, чтобы углубить понимание материала предыдущего раздела и показать возможности его практического применения.

В разд. 3 показано применение электрохимических измерений для определения величин электродных потенциалов, электродвижущих сил гальванических элементов, физико-химических характеристик веществ и реакций. Здесь дано описание ряда лабораторных работ, выполнение которых позволяет получить представление о возможностях одного из важнейших экспериментальных физико-химических методов – *метода потенциометрии*. Разд. 4 включает в себя различные по содержанию и форме задания для самостоятельной работы студентов и ее контроля: вопросы в виде тестовых заданий, задачи для самостоятельного решения и многовариантные задания для

проведения текущего контроля знаний студентов преподавателями при защите лабораторных работ и сдаче коллоквиумов. Материал данного раздела структурирован по степени сложности на основе принципа индивидуализации и дифференциации учебных занятий, с учетом уровня подготовки студентов, целей и задач контроля.

Для лучшего усвоения учебного материала рекомендуем придерживаться следующего порядка работы с пособием. Вначале необходимо ознакомиться со списком обозначений и единиц измерений, приведенным в прил. 1, и с вопросами, обсуждаемыми в подразд. 1.1–1.3, обратив особое внимание на физический смысл основных понятий равновесной электрохимии, обозначения величин и их размерности.

При работе с материалом подразд. 1.4 и 1.5 студент должен получить полное представление о типах электродов и гальванических элементов, т. е. научиться правильно записывать схему электрода и гальванического элемента любого типа, уравнения электродных процессов и окислительно-восстановительной реакции, протекающей в элементе, а также уравнение Нернста для потенциала электрода любого типа, не пользуясь при этом подсказками, которые можно найти в справочной таблице стандартных электродных потенциалов. Необходимо также получить навыки расчета электродных потенциалов по уравнению Нернста, чтобы предсказывать влияние активности действующих веществ на характер изменения анодных и катодных свойств электрода.

Для гальванического элемента нужно уметь рассчитывать его электродвижущую силу при заданных условиях работы и термодинамические характеристики реакции, являющейся источником электрического тока. Усвоению этого материала помогут примеры решения практических задач, подробно рассмотренные в разд. 2. В процессе работы с этим разделом следует внимательно прочитать комментарии, которыми дополнены решения задач. Они помогут расширить рамки обсуждаемого вопроса и на более высоком уровне осмыслить соответствующий теоретический материал предыдущего раздела. Затем полезно самостоятельно проконтролировать результаты своей работы путем выполнения тестовых заданий и задач из подразд. 4.1. Рекомендуем начинать с самых простых тестовых заданий, обозначенных уровнем А, и лишь после того, как ответы на эти вопросы не будут вызывать затруднений, можно переходить на более высокие уровни заданий и решать задачи подразд. 4.2 и 4.3. В любом случае при необходимости можно вернуться за разъяснениями к учебному базовому

материалу разд. 1 и еще раз внимательно проработать примеры решения задач из разд. 2.

Рекомендации по методике подготовки допуска к выполнению лабораторных работ даны в начале разд. 3.

Для углубленного изучения учебного материала, представленного в разд. 1 и 2, рекомендуем обратиться к пособию [4], в котором дано подробное изложение фундаментальных понятий и явлений равновесной электрохимии, обращено особое внимание на их взаимосвязь, физический смысл и практическое применение. Полный список рекомендуемой учебной и справочной литературы находится в конце пособия.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ, ПРОЦЕССЫ РАВНОВЕСНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ, ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИХ ПРОТЕКАНИЯ И СПОСОБЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ

1.1. Основные принципы равновесной электрохимии.

Термодинамическая трактовка электродвижущей силы гальванического элемента

Равновесная электрохимия – это наука о взаимосвязи химических и электрохимических явлений в гальванических элементах, основанная на принципах классической термодинамики. По своему содержанию равновесная электрохимия представляет собой часть химической термодинамики в приложении к гальваническим элементам. Поэтому понимание природы электродных процессов, свойств электродов и гальванических элементов возможно только на основе термодинамической теории равновесия.

При описании электрохимических систем используются фундаментальные понятия, представления, соотношения химической термодинамики, среди которых:

- понятия внутренней энергии (U), энтальпии (H), энтропии (S), энергии Гиббса (G) и их изменения (ΔU , ΔH , ΔS , ΔG);
- первый и второй законы термодинамики;
- представления о термодинамически обратимых и необратимых процессах;
- понятие максимальной полезной работы ($A'_{\text{макс}}$) обратимого процесса;
- представления о химическом равновесии и термодинамической константе равновесия (K_a);
- критерии равновесия и направленности процессов в гетерогенных системах;
- принцип Ле Шателье.

Одним из основных термодинамических соотношений, которое применимо к обратимо работающему гальваническому элементу, является

$$A'_{\text{макс}} = -\Delta G_T, \quad (1.1.1)$$

где $A'_{\text{макс}} = A'_{\text{эл}}$ – максимальная полезная (электрическая) работа, которую способна произвести окислительно-восстановительная реакция при ее термодинамически обратимом (т. е. бесконечно медленном, равновесном) протекании в элементе; $-\Delta G_T$ – убыль энергии Гиббса при заданных начальных условиях протекания реакции.

Рассмотрим подробно смысл уравнения (1.1.1) и применим это уравнение к гальваническому элементу $Zn | ZnCl_2 (p-p) | Cl_2(Pt)$, составленному из цинкового электрода первого рода $ZnCl_2 | Zn$ и хлорного электрода $ZnCl_2 | Cl_2(Pt)$ ¹, опущенных в один и тот же водный раствор хлорида цинка.

Схематически устройство данного гальванического элемента показано на рис. 1.1.

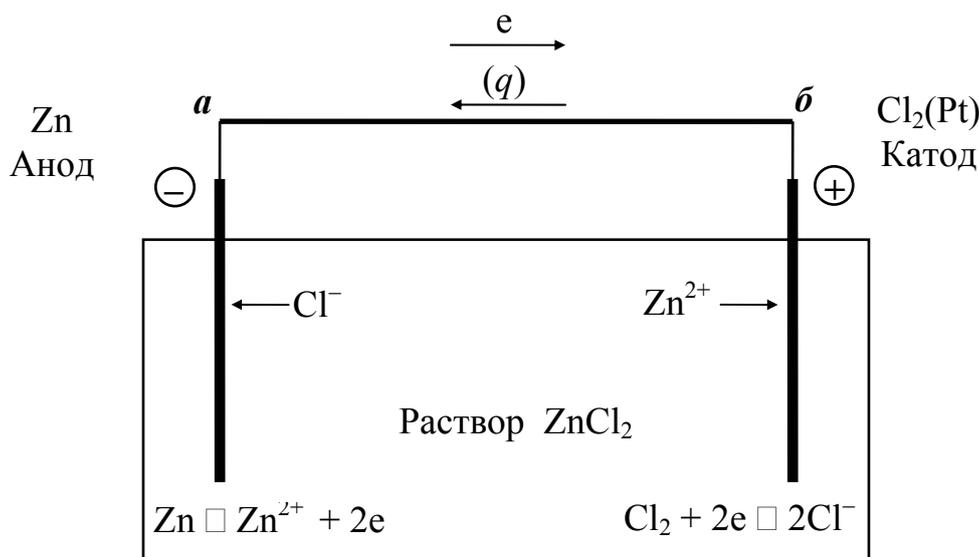


Рис. 1.1. Электродные процессы и направление движения электронов и ионов во внешней и внутренней² цепях гальванического элемента, составленного из цинкового и хлорного электродов, опущенных в раствор $ZnCl_2$: ab – медный проводник (внешняя цепь); e – электроны; q – условный положительный заряд

Символом q на рис. 1.1 изображен поток условного положительного заряда, определяющий направление электрического тока в цепи гальванического элемента.

¹ Символ Pt записан в скобках, так как платина является только переносчиком электронов, но не участвует в химическом взаимодействии.

² Катионы и анионы во внутренней цепи (растворе электролита) гальванического элемента самопроизвольно движутся таким образом, чтобы обеспечивалось условие электронейтральности раствора. Этот принципиальный вопрос подробно обсужден в подразд. 6.2 учебного пособия [4].

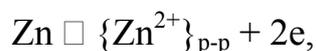
Поток электронов (реальных переносчиков тока во внешней цепи элемента) обозначен символом «e». Чтобы не усложнять рисунок, на нем не показан специальный стеклянный чехол, в который помещена платиновая пластинка, на которой адсорбируется хлор. Назначение чехла – исключить прямой доступ хлора к цинковому электроду.

В элементе возможно образование сильного электролита $ZnCl_2$ из простых веществ по реакции



Эту реакцию можно провести в открытом сосуде с раствором хлорида цинка, в который опущены цинковая пластинка и пластинка из платины, омываемая газообразным хлором. При этом пластинки не изолированы друг от друга, так что имеется доступ хлора к цинку.

В такой реакционной системе металлический цинк имеет естественную тенденцию к окислению в соответствии с уравнением



а газообразный хлор – к восстановлению в соответствии с уравнением



Особо следует подчеркнуть тот момент, что процессы окисления цинка и восстановления хлора в данном случае *не разделены в пространстве*, они идут на одной и той же границе раздела контактирующих фаз – цинка (твердой) и хлора (газообразной). Поэтому взаимодействие реагентов пройдет как обычный химический процесс, с конечной скоростью и *без совершения полезной работы*.

В гальваническом элементе ситуация принципиально другая. Процессы окисления и восстановления реагентов с помощью защитного чехла *разделены в пространстве* и протекают на *двух различных межфазных границах*. Процесс окисления имеет место на границе раздела цинк – раствор хлорида цинка, процесс восстановления протекает на границе раздела между платиной с адсорбированным на ее поверхности хлором и тем же раствором.

Эти две разделенные в пространстве полуреакции могут рассматриваться как сопряженные между собой процессы только благодаря наличию металлического проводника, соединяющего между собой цинковую и платиновую пластинки. Проводник обеспечивает перенос электронов, образующихся при окислении цинка, к платиновой пластинке, где электроны восстанавливают хлор. Сложение уравнений двух полу-

реакций, как легко убедиться, дает стехиометрическое уравнение (1.1.2) для реакции образования раствора $ZnCl_2$ из простых веществ.

Химическая энергия взаимодействующих веществ в ГЭ превращается в электрическую энергию, так как протекание реакции (1.1.2) в элементе сопровождается *направленным* переносом электронов в пространстве от цинкового электрода к хлорному. Совершается полезная (электрическая) работа $A'_{эл}$.

Из курса физики известно, что работа $A'_{эл}$ переноса заряда q между двумя точками с разностью потенциалов $\Delta\phi$ равна:

$$A'_{эл} = q\Delta\phi. \quad (1.1.3)$$

В нашем случае заряд переносится от одного электрода к другому и может быть рассчитан по уравнению

$$q = zF. \quad (1.1.4)$$

В уравнении (1.1.4) z – количество моль экв заряженных веществ, претерпевших превращение на электродах, F – число Фарадея, или величина заряда, который несет 1 моль экв любых заряженных частиц (катионов, анионов, электронов).

Объединяя (1.1.3) и (1.1.4), получаем:

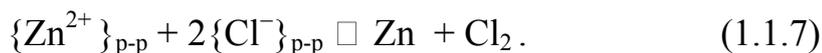
$$A'_{эл} = zF\Delta\phi. \quad (1.1.5)$$

Разность потенциалов между электродами при термодинамически обратимой работе элемента называется электродвижущей силой (ЭДС) и обозначается $E_{ГЭ}$ или E . Тогда максимальная электрическая работа элемента запишется уравнением:

$$A'_{\max} = A'_{эл} = zFE_{ГЭ}. \quad (1.1.6)$$

Обратим особое внимание на то, каким образом можно осуществить протекание реакции (1.1.2) в ГЭ термодинамически обратимым путем. Первое необходимое для этого условие – природа самой реакции. Она является, как известно, обратимой, т. е. может протекать в противоположном направлении под действием внешнего источника энергии (разложение $ZnCl_2$ на Zn и Cl_2 путем электролиза раствора хлорида цинка). Однако для того, чтобы провести данную химически обратимую реакцию *термодинамически обратимо*, необходимо «вести» ее бесконечно медленно, так, чтобы на всем протяжении процесса реакционная система и внешняя среда находились в непрерывно сменяющихся друг друга состояниях равновесия.

Присоединим к гальваническому элементу внешний источник электрического тока с противоположно направленным напряжением. В зависимости от величины приложенного встречного напряжения ток в цепи ГЭ можно ослабить, полностью прекратить или изменить его направление. Но поскольку ток в цепи нашего гальванического элемента – это направленный перенос электронов от окисляющегося цинкового электрода к хлорному, на котором идет образование ионов Cl^- , то ослабление, прекращение или изменение направления тока означает точно такое же влияние и на ход реакции: мы можем ее ослабить, полностью прекратить или заставить идти в обратном направлении:



Остановимся на случае, когда внешнее встречное напряжение полностью прекратит течение реакции, т. е. сила тока в цепи ГЭ окажется равной нулю: $I = 0$. Это будет означать, что разность потенциалов между электродами (внутренняя движущая сила процесса) точно скомпенсирована внешней разностью потенциалов:

$$\vec{E}_{\text{ГЭ}} = \vec{E}_{\text{внеш}}. \quad (1.1.8)$$

При соблюдении равенства (1.1.8) мы имеем *состояние термодинамического равновесия* между исследуемой системой (ГЭ) и средой (внешним источником тока с противоположно направленным напряжением). В этом состоянии перенос электронов во внешней цепи ГЭ прекращен и тем самым прекращено взаимодействие реагентов. Однако следует подчеркнуть, что *тенденция* к самопроизвольному переносу электронов от анода к катоду по-прежнему существует, другими словами, реакционная система не находится в состоянии *химического равновесия*. Течение реакции приостановлено не оттого, что внутренняя химическая сила исчерпала себя, а оттого, что она уравновешена внешней силой.

Теперь уменьшим внешнее напряжение на бесконечно малую величину $dE_{\text{внеш}}$ (например, на одну миллионную долю вольта). Электроны во внешней цепи перейдут от цинкового электрода к хлорному в количестве dz моль экв, вызвав в цепи ГЭ бесконечно малый по величине ток силой dI . Соответственно, на цинковом электроде окислится, а на хлорном восстановится по dz моль экв цинка и хлора, а в растворе образуется такое же бесконечно малое количество моль экв хлорида цинка. Однако все эти изменения во внешнем источнике тока и в гальваническом элементе в силу своей

ничтожности не нарушат состояния термодинамического равновесия между системой и средой.

Увеличим внешнее напряжение по отношению к разности потенциалов между электродами элемента на бесконечно малую величину $dE_{\text{внешн}}$. Тем самым мы «заставим» электроны во внешней цепи двигаться в противоположном направлении – от хлорного электрода к цинковому (против градиента потенциала в ГЭ). Элемент из источника тока превращается в электролизер. Понятно, что результатом явится разложение (не самопроизвольное!) бесконечно малого количества (dz) моль экв хлорида цинка на простые вещества в соответствии с уравнением реакции (1.1.7). Однако система и среда по-прежнему будут находиться в состоянии термодинамического равновесия.

Таким образом, обратимая окислительно-восстановительная реакция в гальваническом элементе может быть проведена термодинамически обратимо, если обеспечить связь элемента с внешним источником электрического тока с противоположно направленным напряжением и следовать условию (1.1.8). Однако не все элементы могут работать термодинамически обратимо. В некоторых из них протекают химически необратимые процессы, так что оказывается невозможным изменить направление химической реакции на противоположное, изменяя на бесконечно малую величину приложенное внешнее напряжение.

Величина встречного напряжения, прекращающего ток в цепи ГЭ и «останавливающего» реакцию, протекающую самопроизвольно в элементе при заданных активностях взаимодействующих веществ, является *мерой электродвижущей силы* (ЭДС) ГЭ. Очевидно, что ЭДС – это сугубо равновесная термодинамическая характеристика гальванического элемента.

Из уравнений (1.1.1) и (1.1.6) вытекает прямая связь между термодинамическими параметрами химической реакции, протекающей в элементе, и его ЭДС:

$$E_{\text{ГЭ}} = -\frac{\Delta G_T}{zF}. \quad (1.1.9)$$

Последнее соотношение простое по форме, но весьма глубокое по своему содержанию. Фактически оно содержит в себе всю термодинамику процессов, протекающих в гальваническом элементе, и определяет все свойства ЭДС элемента. Убедимся в этом, раскрыв выражение для ΔG_T в соответствии с уравнением изотермы химической реакции

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln \left(\frac{\prod_i a_i^{v_i \text{ прод}}}{\prod_j a_j^{v_j \text{ исх}}} \right) \text{ н. усл.} \quad (1.1.10)$$

Величины ΔG_T° и ΔG_T в уравнении (1.1.10) имеют далеко не простой физический смысл. ΔG_T – это изменение энергии Гиббса, которое при данной температуре T соответствует взаимодействию стехиометрических количеств (v_j) реагентов и образованию стехиометрических количеств (v_i) продуктов реакции при активностях всех веществ (и исходных, и продуктов), заданных начальными условиями, и при таких больших массах всех веществ, что их изменение в результате реакции не сказывается на первоначально заданном составе реакционной смеси (активности, или концентрации, всех веществ не изменяются в результате протекания реакции!).

Стандартное изменение энергии Гиббса ΔG_T° в уравнении изотермы имеет аналогичный смысл, но для начальных условий, которые являются стандартными: при заданной температуре T активности всех веществ равны единице. Для данной реакции ΔG_T° является константой, которая определяется природой реакции и при заданной температуре T не зависит от концентраций (активностей) веществ.

Числитель дроби в уравнении (1.1.10) представляет собой произведение активностей a_i продуктов реакции, знаменатель – произведение активностей a_j исходных веществ; показатели степеней v_i и v_j численно равны стехиометрическим коэффициентам для заданного пробега в уравнении реакции. Активности всех веществ соответствуют так называемым *начальным условиям проведения реакции*, т. е. это те активности, которые задаются экспериментатором *произвольно*, исходя из практических соображений. Не следует путать эти активности с активностями веществ в состоянии равновесия. Второй член в уравнении (1.1.10) можно назвать концентрационным членом. Он выражает форму зависимости ΔG_T от концентрации (активности) веществ и показывает, что в зависимости от заданных начальных активностей величина ΔG_T , в отличие от ΔG_T° , при данной температуре T может принимать бесчисленное множество значений.

Запишем уравнение изотермы реакции для процесса (1.1.2), протекающего в гальваническом элементе $\text{Zn} \mid \text{ZnCl}_2 \text{ (p-p)} \mid \text{Cl}_2 \text{ (Pt)}$.

Изменение энергии Гиббса для этого процесса в соответствии с (1.1.10) равно

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln \left(\frac{a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2}{a_{\text{Zn}} \cdot a_{\text{Cl}_2}} \right) \text{ н. усл.},$$

где $a_{\text{Zn}^{2+}}$ и a_{Cl^-} – активности ионов, определяемые концентрацией приготовленного раствора ZnCl_2 .

Учитывая, что $a_{\text{Cl}_2} = p_{\text{Cl}_2}$, а $a_{\text{Zn}} = 1$ (металлический цинк – конденсированная фаза постоянного состава), получаем окончательно:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln \left(\frac{a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2}{p_{\text{Cl}_2}} \right) \text{ н. усл.} \quad (1.1.11)$$

Подставим это выражение для ΔG_T в уравнение (1.1.9) для ЭДС элемента:

$$E_{\text{ГЭ}} = -\frac{\Delta G_T^\circ}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2}{p_{\text{Cl}_2}} \right) \text{ н. усл.} \quad (1.1.12)$$

По аналогии с (1.1.9) первое слагаемое в уравнении (1.1.12) можно заменить величиной E° . Для реакции (1.1.2), протекающей в нашем элементе, $z = 2$ моль экв. Тогда окончательно получаем

$$E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{ГЭ}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2} \right) \text{ н. усл.} \quad (1.1.13)$$

Уравнение (1.1.13) дает зависимость величины ЭДС конкретного элемента от температуры и активностей участников реакции.

В общем случае для ЭДС любого элемента можно записать:

$$E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{ГЭ}}^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{\prod_i a_i^{\nu_i \text{исх}}}{\prod_j a_j^{\nu_j \text{прод}}} \right) \text{ н. усл.} \quad (1.1.14)$$

В выражении (1.1.14) для ЭДС первый член – стандартная величина ЭДС (E°), которая отражает индивидуальные особенности гальванического элемента, его природу. Для каждого ГЭ величина E° является константой, зависящей только от температуры (так же, как и величина ΔG_T° в уравнении изотермы химической реакции отражает природу реакции).

Второй член уравнения (1.1.14) – концентрационный; именно он позволяет варьировать величину ЭДС путем изменения первоначаль-

ных концентраций и давлений веществ на электродах: если требуется увеличить значение ЭДС, необходимо, как это видно из уравнения (1.1.14), увеличить начальные активности исходных реагентов и уменьшить активности продуктов реакции, протекающей в элементе.

Для элемента $Zn | ZnCl_2 (p-p) | Cl_2 (Pt)$ это означает увеличение давления хлора на хлорном электроде и уменьшение концентрации раствора хлорида цинка, в который опущены оба электрода.

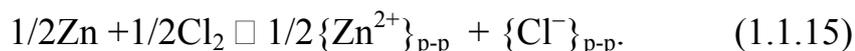
В дальнейшем мы не будем писать второй член в уравнениях типа (1.1.14) с поясняющим индексом «н. усл.», однако всегда будем иметь в виду, что под знаком логарифма стоят активности, заданные экспериментатором *до начала проведения опыта*. Кроме того, для упрощения записей будем опускать нижний индекс «ГЭ» в обозначении ЭДС элемента.

Таким образом, применение термодинамического метода к описанию гальванического элемента позволяет установить основные свойства важнейшей характеристики элемента – его электродвижущей силы. ЭДС гальванического элемента – сугубо равновесная, термодинамическая характеристика, зависящая, в соответствии с уравнением (1.1.14), от природы реакции, протекающей в элементе (т. е. от природы электродов), температуры и активностей всех веществ на электродах.

Из (1.1.9) вытекает, что *ЭДС гальванического элемента – это такая термодинамическая величина, которая численно равна убыли энергии Гиббса химической реакции, протекающей в элементе, отнесенной к одному фарадею электричества.*

Это означает, что ЭДС ГЭ – *интенсивная* термодинамическая характеристика, не зависящая от выбранного пробега реакции. Соотношение (1.1.14) является строгим термодинамическим обоснованием известного из опыта факта, что величина ЭДС никак не связана с размерами гальванического элемента, формой электродов, объемами электролитов. Интенсивной величиной в (1.1.14) является также число Фарадея F , которое, как мы знаем, относится к фиксированному количеству заряженного вещества – к 1 моль экв.

С другой стороны, величины z и ΔG_T для одной и той же реакции принимают различные значения в зависимости от того, как записано уравнение реакции, т. е. каков выбранный пробег. Например, уравнение реакции (1.1.2) можно записать по-другому, а именно:



Для такого пробега реакции $z = 1$ моль экв, и величина ΔG_T будет в 2 раза меньше, чем для пробега по уравнению (1.1.2). Таким образом, z и ΔG_T – *экстенсивные* свойства, принимающие разные значения в зависимости от количества вещества, прореагировавшего на электродах гальванического элемента. Отметим также, что величина z является характеристикой только пробега реакции и, в отличие от ΔG_T , не зависит от природы реакции, протекающей в элементе, и активностей (концентраций и давлений) реагентов на электродах.

Рассмотрим понятие *стандартной ЭДС* гальванического элемента. Представим себе, что до начала реакции активности всех реагентов были заданы равными *единице* (температура – *любая*). В химической термодинамике такое состояние вещества или всей системы называется *стандартным*. Часто для характеристики такого состояния употребляют термин «стандартные условия». Если в системе протекает какой-либо процесс, на всем протяжении которого условия сохраняются стандартными, то этому процессу соответствует *стандартное изменение энергии Гиббса* ΔG_T° .

Для стандартных условий уравнение (1.1.9) переписывается следующим образом:

$$E^\circ = -\frac{\Delta G_T^\circ}{zF}. \quad (1.1.16)$$

Величина E° называется *стандартной ЭДС* гальванического элемента. Из сказанного выше вытекает, что при заданной температуре для данного гальванического элемента E° является константой, величина которой определяется только природой реакции (природой элемента). Стандартная ЭДС – очень удобная характеристика для сопоставления электрохимических свойств различных элементов. Обычно для сравнения используют величину E° при одной и той же температуре, равной 298 К. Ее обозначают символом E_{298}° . На практике нижний индекс «298» при обозначении стандартной ЭДС часто не записывают, хотя и имеют его в виду.

Остановимся на понятиях *состояние равновесия в гальваническом элементе* и *ЭДС элемента в состоянии равновесия*.

Если активности всех участников электродных процессов принимают те значения, которые соответствуют состоянию равновесия обратимой окислительно-восстановительной реакции, то по определению $\Delta G = 0$. Анализ уравнения (1.1.9) для состояния равновесия дает следующий результат: $E_{ГЭ} = 0$.

Что стоит за этим выводом?

При достижении равновесия исчезает тенденция к химическому взаимодействию веществ на электродах (не забудем, что в состоянии равновесия активности реагентов не изменяются сколь угодно долго). Следовательно, в состоянии равновесия полностью отсутствует движущая сила процесса переноса заряда в цепи гальванического элемента. ЭДС такого элемента равна нулю, соответственно, равна нулю и сила тока. Элемент, в котором реакция пришла в состояние химического равновесия, не способен совершить электрическую работу:

$$A'_{\text{эл}} = -\Delta G = zFE_{\text{ГЭ}} = 0.$$

Говорят, что элемент «выработался», т. е. достиг равновесных значений активностей, после чего исчезли тенденции к изменению каких-либо характеристик элемента.

В заключение данного подраздела рассмотрим вопрос о связи знаков $A'_{\text{макс}}$, $E_{\text{ГЭ}}$ и ΔG с *направлением самопроизвольного процесса в гальваническом элементе*.

Если имеется обратимо работающий ГЭ, то для него по определению $E_{\text{ГЭ}} > 0$. Такой элемент способен произвести максимальную по величине полезную работу по переносу электрического заряда. Поскольку эту работу элемент совершает самопроизвольно против внешней среды, в соответствии с выбранной в химической термодинамике системой знаков работа считается положительной: $A'_{\text{макс}} > 0$. Это согласуется с выражением (1.1.6), в котором записана также положительная величина $E_{\text{ГЭ}}$ для ЭДС элемента. Элемент способен произвести положительную полезную работу потому, что в нем возможно самопроизвольное протекание химической реакции. Это означает, что изменение энергии Гиббса реакции отрицательно: $\Delta G < 0$. Отрицательная величина ΔG соответствует положительной величине $E_{\text{ГЭ}}$ в формуле (1.1.1).

1.2. Электродный потенциал, его физический смысл.

Принцип определения величины и знака электродного потенциала. Выбор знака электродов в гальваническом элементе

Рассмотрим простейшую электродную систему, представляющую собой металлический проводник М, погруженный в раствор, содержащий ионы этого металла M^{z+} . Такой электрод обозначается следующим образом: $M^{z+} | M$. Например, медный электрод $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$ (или $\text{CuSO}_4 | \text{Cu}$) и т. д. В данной электродной системе металл является

проводником первого рода (носители зарядов – электроны), а раствор электролита – проводником второго рода (носители заряда – ионы).

При соприкосновении ($P, T = \text{const}$) двух электронейтральных фаз, одна из которых металл, а другая – раствор электролита, вещество самопроизвольно переходит в ту фазу, где его химический потенциал μ_i меньше. В нашем конкретном случае материальные частицы являются носителями электричества, поэтому при переходе вещества из одной фазы в другую будет происходить и перенос заряда. В результате в одной фазе появится избыток положительного, а в другой – избыток отрицательного заряда. Произойдет разделение зарядов в пространстве, и каждая из двух фаз (обозначим их греческими буквами α и β) приобретет свой электрический потенциал $\varphi(\alpha)$ и $\varphi(\beta)$.

Из теории гетерогенного равновесия Гиббса следует, что перенос вещества будет происходить до тех пор, пока не установится состояние гетерогенного равновесия. В нашем случае этому состоянию будет соответствовать равновесная разность *внутренних электрических потенциалов* $\Delta\varphi(\beta, \alpha)$ между двумя фазами α и β .

Величина $\Delta\varphi(\beta, \alpha)$ может быть представлена следующим образом:

$$\Delta\varphi(\beta, \alpha) = \varphi(\beta) - \varphi(\alpha) = \frac{\mu_i(\alpha) - \mu_i(\beta)}{z_i F}. \quad (1.2.1)$$

Здесь $\Delta\varphi(\beta, \alpha)$ – электрический потенциал внутри фазы β по отношению к электрическому потенциалу в фазе α , $\mu_i(\alpha)$ и $\mu_i(\beta)$ – химические потенциалы i -того компонента в фазах α и β в состоянии равновесия, $\varphi(\alpha)$ и $\varphi(\beta)$ – равновесные электрические потенциалы внутри каждой фазы.

Как следует из (1.2.1), равновесная величина $\Delta\varphi(\beta, \alpha)$ определяется двумя факторами: разностью химических потенциалов материального носителя электричества в двух фазах и зарядовым числом z_i его частиц.

Применительно к нашему простейшему электроду $M^{z+} | M$ уравнение (1.2.1) для равновесной разности электрических потенциалов на границе раздела металл – раствор соли металла запишется следующим образом:

$$\Delta\varphi(M, S) = \varphi(M) - \varphi(S) = \frac{\mu_{M^{z+}}(S) - \mu_{M^{z+}}(M)}{(z_+) F}. \quad (1.2.2)$$

Заряженными частицами, способными переходить из одной фазы в другую, в рассматриваемой электродной системе являются ионы

металла M^{z+} , которые существуют как в растворе, так и в кристаллической решетке металла. Поэтому символы «M» и «S» в скобках обозначают металл и раствор соответственно (S – начальная буква английского слова *solution* – раствор).

Равновесная разность потенциалов $\Delta\phi(M, S)$ на границе раздела металл – раствор может быть как положительной, так и отрицательной величиной, в зависимости от того, каким образом система стремится прийти в состояние равновесия.

Если $\mu_{M^{z+}}(M) > \mu_{M^{z+}}(S)$, система испытывает естественное стремление к понижению химического потенциала ионов металла в кристаллической решетке путем частичного растворения металлического электрода и перехода некоторого количества ионов M^{z+} в раствор. В этом случае правая часть уравнения (1.2.2) меньше нуля, так как $z_+ > 0$. Следовательно, $\phi(M) < \phi(S)$ и $\Delta\phi(M, S) = \phi(M) - \phi(S) < 0$. Равновесная разность электрических потенциалов на границе раздела металл – раствор отрицательна. Это означает, что в кристаллической решетке электрода появляется избыток электронов, а поверхность электрода по отношению к раствору заряжается отрицательно.

Рассматриваемый случай, когда $\mu_{M^{z+}}(M) > \mu_{M^{z+}}(S)$, означает такое термодинамическое состояние системы, при котором возможен ее подход к равновесию только «со стороны металла» (за счет его растворения):



здесь e – символ электронов, z – количество электронов в молях (или в моль экв).

Если же концентрация ионов металла в растворе его соли так велика, что $\mu_{M^{z+}}(S) > \mu_{M^{z+}}(M)$, то при контакте металлического электрода с раствором часть его ионов дегидратируется и переходит в кристаллическую решетку металла, создавая на поверхности электрода избыточный положительный заряд. Одновременно раствор электролита вблизи поверхности электрода приобретает избыточный отрицательный заряд за счет нескомпенсированных зарядов анионов соли. Появление зарядов будет препятствовать дальнейшему переходу катионов из раствора в металл, установится электрохимическое равновесие. Так как поверхность электрода по отношению к раствору электролита заряжается положительно, разность электрических потенциалов на границе металл – раствор в этом случае также окажется положительной. Действительно, из уравнения (1.2.2) следует, что тенденция к переходу ионов раствора в кристаллическую решетку

может иметь место лишь при условии, что $\mu_{M^{z+}}(S) > \mu_{M^{z+}}(M)$. В этом случае правая часть уравнения (1.2.2) становится положительной и $\varphi(M) > \varphi(S)$. Следовательно, $\Delta\varphi(M, S) = \varphi(M) - \varphi(S) > 0$.

Таким образом, если электродная система имеет тенденцию к переходу в состояние термодинамического равновесия «со стороны раствора», т. е. путем восстановления катионов раствора согласно уравнению процесса

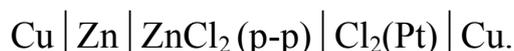


то соответствующая равновесная разность электрических потенциалов на границе металл – раствор соли металла будет положительна.

Разность электрических потенциалов $\Delta\varphi(\beta, \alpha) = \varphi(\beta) - \varphi(\alpha)$ между любой точкой фазы β и любой точкой фазы α называют *гальвани-потенциалом* межфазной границы $\alpha | \beta$ (а также *межфазным потенциалом* или *внутренней контактной разностью потенциалов*).

По причинам, подробное рассмотрение которых выходит за рамки данного пособия, гальвани-потенциал $\Delta\varphi(\beta, \alpha)$ не поддается точному расчету или экспериментальному определению. Отметим лишь, что понятие электрического потенциала реально связано только с *однородной* материальной средой – когда измеряется работа воображаемого переноса пробного заряда из одной точки в другую без изменения его химического окружения. Если же пробный заряд переносится из одной фазы в другую, то при пересечении межфазной границы скачком меняется характер взаимодействия заряда с окружающим его веществом. Это вносит неустранимые и не поддающиеся учету искажения в величину измеряемой электрической работы по переносу заряда (которая по определению является электрическим потенциалом φ). Именно поэтому экспериментально может быть измерена только разность потенциалов между двумя точками одной и той же фазы.

Однако разность потенциалов между двумя электродами измерить можно, присоединив к ним металлический проводник, например медный провод. При этом получают так называемую правильно разомкнутую цепь, например:



Если замкнуть элемент с помощью этого проводника, включив последовательно во внешнюю цепь соответствующее измерительное устройство, то в замкнутом контуре обнаружится протекание тока, а между электродами возникнет разность потенциалов, которую можно

измерить экспериментально. Измерение разности потенциалов становится возможным потому, что мы ищем ее между двумя точками, находящимися в *идентичных* фазах (в нашем случае между двумя медными клеммами элемента). Соединительный проводник может быть любым – медным, цинковым, нихромовым и т. д. Как правило, в условную схему гальванического элемента концевые звенья, контактирующие с электролитом, не включаются. Однако всегда подразумевается наличие такого соединительного проводника, т. е. наличие правильно разомкнутой гальванической цепи.

Напряжение на клеммах правильно разомкнутой гальванической цепи, измеренное в условиях термодинамически обратимой работы элемента, когда фактически отсутствует перенос заряда в цепи и сила тока стремится к нулю, называется ЭДС гальванического элемента. Условились представлять ЭДС как разность неких двух величин, каждая из которых характеризует отдельный электрод:

$$E = E_{\text{пр}} - E_{\text{лев}} = E_{\text{к}} - E_{\text{а}}. \quad (1.2.5)$$

Величины, записанные в уравнении (1.2.5), получили название *электродных потенциалов*. Электродные потенциалы определенным, хотя и неизвестным нам образом, связаны с соответствующими гальвани-потенциалами, например для хлорного электрода:

$$E_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-} = \Delta\varphi (\text{Cl}_2(\text{Pt}), \text{Cl}^-) + \text{const.}$$

В этом смысле величина электродного потенциала должна хорошо отражать свойства данного электрода. Однако практическое использование электродных потенциалов и уравнений типа (1.2.5) реально лишь в том случае, если изначально известно значение потенциала одного из двух электродов (так как величина ЭДС находится экспериментально). Поскольку абсолютные величины электродных потенциалов нам неизвестны, договорились один из электродов принять в качестве электрода сравнения, приписать его потенциалу нулевое значение и таким образом получить условную точку отсчета для потенциалов всех других электродов.

В качестве электрода сравнения выбран стандартный водородный электрод (СВЭ). СВЭ – это платинированный (со специально обработанной поверхностью) платиновый электрод, хорошо адсорбирующий газообразный водород, опущенный в раствор кислоты с активностью катионов водорода, равной единице, и работающий при давлении водорода, равном 1 атм. Схема СВЭ:



Платина является лишь переносчиком электронов, но в самой электродной реакции не участвует. Чтобы подчеркнуть инертность материала электрода, символ платины Pt в схеме берется в скобки. Условно принято, что неизвестная нам величина потенциала СВЭ при любых температурах равна нулю:

$$E_{\text{H}^+|\text{H}_2}^\circ \equiv 0. \quad (1.2.7)$$

Далее собирается гальванический элемент в соответствии со схемой



Справа расположен электрод из металла М, опущенный в раствор своей соли МХ, слева – стандартный водородный электрод. Активность раствора электролита МХ, в который опущен правый электрод, не оговаривается, т. е. она может быть любой, в том числе и равной единице. Температура, при которой находится ГЭ (1.2.8), также может быть любой. Пусть некоторым образом установлено, что в гальваническом элементе (1.2.8) наблюдается тенденция к самопроизвольному протеканию реакции



что соответствует окислению водорода на водородном электроде согласно уравнению



и восстановлению катионов металла из раствора на металлическом электроде согласно уравнению



Следовательно, СВЭ является анодом, а металлический электрод $\text{M}^{z+} | \text{M}$ – катодом.

По аналогии с (1.2.5) запишем выражение для ЭДС ГЭ (1.2.8):

$$E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{M}^{z+}|\text{M}} - E_{\text{H}^+|\text{H}_2}^\circ$$

или с учетом (1.2.7)

$$E_{\text{M}^{z+}|\text{M}} = E_{\text{ГЭ}}. \quad (1.2.9)$$

Соотношение (1.2.9) имеет принципиальное значение. В выбранной системе отсчета (она называется водородной шкалой) *электродный потенциал численно равен величине ЭДС гальванического элемента, составленного из данного электрода, записанного в схеме цепи справа, и стандартного водородного электрода, записанного слева.*

Последнее утверждение является определением понятия «электродный потенциал». Из него следует, что электродный потенциал (или потенциал электрода) является величиной *относительной*, т. е. измеряемой по отношению к условно принятому за ноль значению гальвани-потенциала СВЭ. Самое главное – электродный потенциал любого электрода *может быть найден экспериментально* путем измерения ЭДС ГЭ, включающего данный электрод и СВЭ.

Любой электрод может находиться в стандартном состоянии, когда активности всех участников электродного процесса равны единице (температура – любая!). В этом состоянии электродный потенциал называется стандартным и записывается с верхним индексом «°». Очевидно, что для нахождения стандартного потенциала электрода необходимо сформировать ГЭ, в котором СВЭ находится слева, а исследуемый стандартный электрод – справа. Измеренная в этих условиях ЭДС также называется стандартной:

$$E_{ГЭ}^{\circ} = E_{M^{z+}|M}^{\circ} - E_{СВЭ} = E_{M^{z+}|M}^{\circ}. \quad (1.2.10)$$

После того как величина стандартного потенциала $E_{M^{z+}|M}^{\circ}$ электрода установлена, ее можно использовать в комбинации с потенциалами других электродов по аналогии с соотношением (1.2.5), чтобы определить их стандартные потенциалы:

$$E_{ГЭ}^{\circ} = E_{к}^{\circ} - E_{а}^{\circ} \quad (1.2.11)$$

Значения стандартных потенциалов электродов, найденные таким образом при температуре 298 К, помещены в справочные таблицы (см., например, [10]).

Электродный потенциал имеет реальный смысл лишь тогда, когда принято определенное условие относительно его знака. Ранее мы отмечали, что гальвани-потенциал $\Delta\phi(M, S)$ на границе раздела раствор электролита – металл представляет собой внутренний потенциал металла по отношению к внутреннему потенциалу электролита (см. комментарии к уравнениям (1.2.1) и (1.2.2)):

$$\Delta\phi(M, S) = \phi(M) - \phi(S).$$

Очевидно, электродный потенциал, связанный с гальвани-потенциалом данного электрода, также должен рассматриваться по отношению к потенциалу раствора.

Обсуждая смысл уравнений (1.2.1) и (1.2.2), мы показали, что чем более сильными окислительными свойствами обладает раствор электролита, тем более положительна величина внутреннего электрического потенциала электрода. Другими словами, если имеет место тенденция к самопроизвольному протеканию процесса (1.1.12) восстановления ионов металла из раствора, то $\varphi(M) > \varphi(S)$ и $\Delta\varphi(M, S) > 0$. Следовательно, и величина электродного потенциала данного металла должна быть положительной: $E_{M^{z+}|M} > 0$.

В противоположном случае, когда на электроде наблюдается тенденция к самопроизвольному протеканию процесса окисления металла в соответствии с уравнением (1.2.3), $\varphi(M) < \varphi(S)$, $\Delta\varphi(M, S) < 0$ и $E_{M^{z+}|M} < 0$.

Таким образом, в основу системы выбора знаков электродных потенциалов можно положить *критерий самопроизвольного направления* электродной реакции. В этом случае величина электродного потенциала (с учетом его знака) будет характеризовать *окислительную способность* электродной системы.

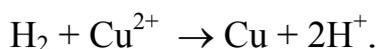
На основе данного критерия в 1953 г. в Стокгольме было принято Международное соглашение, которое определяет понятие «электродный потенциал», устанавливает правила выбора знаков потенциала электрода и ЭДС гальванического элемента, а также правила записи электродов, гальванических элементов, электродных потенциалов и электродных реакций.

Рассмотрим на конкретном примере, как определяются знаки электродного потенциала и ЭДС.

Возьмем ГЭ со стандартным водородным электродом и медным электродом и в соответствии с принятым определением электродного потенциала запишем схему ГЭ, т. е. поместим медный электрод справа, а СВЭ – слева:



Легко обнаружить, что при замыкании внешней цепи платиновым или медным проводником в элементе начнет протекать окислительно-восстановительная реакция



Этой реакции соответствуют образование электронов на левом электроде:



и их потребление на правом:



Во внешней цепи электроны перемещаются слева направо.

Правила выбора знака ЭДС следующие.

ЭДС гальванического элемента считается положительной ($E > 0$), если при самопроизвольном протекании реакции электроны во внешней цепи перемещаются слева направо.

При этом под левым и правым электродами подразумеваются электроды в том виде, в каком они записаны в схеме ГЭ, но не в таком, в каком они смонтированы на лабораторном столе.

Принято считать, что ЭДС гальванического элемента есть разность электродных потенциалов правого и левого электродов (уравнение (1.2.5)). Запишем выражение для ЭДС нашего ГЭ, учитывая, что $E_{\text{лев}} = E_{\text{СВЭ}} = 0$:

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} - E_{\text{H}^+|\text{H}_2}^{\circ} = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}.$$

Так как для исследуемого ГЭ $E > 0$, то и $E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} > 0$.

Получается, что потенциал медного электрода положителен по знаку.

Положительному потенциалу медного электрода соответствует, как мы уже видели, тенденция к самопроизвольному восстановлению катионов меди из раствора, т. е. катионы меди, или раствор электролита, обладают окислительными свойствами по отношению к СВЭ.

При определении знака электродного потенциала по отношению к СВЭ принято записывать электродную реакцию таким образом, чтобы в левой части уравнения находились вещества в окисленном состоянии (так называемая окисленная форма вещества), а в правой части – продукты восстановления (восстановленная форма вещества).

Это правило означает, что электродная реакция записывается как процесс восстановления (потребления электронов).

На медном электроде

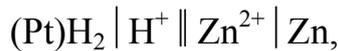


Процесс восстановления на исследуемом электроде соответствует процессу окисления на связанном с ним стандартном водородном электроде:

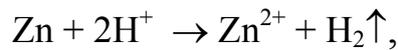


Потенциал электрода считается положительным по отношению к потенциалу СВЭ, если реакция на электроде, записанная как процесс восстановления, *действительно протекает на этом электроде самопроизвольно*. В противном случае электродный потенциал считается отрицательным.

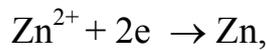
Например, в ГЭ



в котором самопроизвольно протекает окислительно-восстановительная реакция



катионы цинка в растворе не восстанавливаются по реакции



а, напротив, переходят в раствор в результате окисления цинкового электрода:



В то же время на СВЭ протекает самопроизвольное восстановление катионов водорода:



В соответствии с правилами выбора знака электродного потенциала мы должны записать: $E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} < 0$.

ЭДС последнего ГЭ также отрицательна: $E < 0$. Это соответствует тому, что электроны во внешней цепи элемента перетекают от правого электрода к левому.

В общем случае величина электродного потенциала является характеристикой окислительных свойств данного электрода – чем сильнее выражена тенденция к процессу восстановления на электроде, тем более положителен его потенциал по отношению к потенциалу СВЭ.

Таким образом, *электродные системы с более высокими потенциалами являются окислителями и восстанавливаются системами с более низкими электродными потенциалами*.

В справочных таблицах электродные реакции записаны так же, как их условились записывать при выборе знака электродного потенциала – т. е. как процессы *восстановления*. В связи с этим часто электродные потенциалы называют *потенциалами восстановления*.

В литературе можно встретить и устаревшие таблицы электродных потенциалов, в которых все знаки противоположны принятым в 1953 г. Это отражает разные условия выбора знака потенциала. В таблицах, где для медного электрода дана отрицательная величина потенциала, приведены *потенциалы окисления*.

Если нет специальных оговорок, схема гальванического элемента записывается так, чтобы *справа находился электрод с относительно бóльшим по величине электродным потенциалом*: $E_{\text{пр}} > E_{\text{лев}}$. Тогда в соответствии с (1.2.5) ЭДС элемента будет положительна:

$$E = E_{\text{пр}} - E_{\text{лев}} > 0.$$

Положительная величина ЭДС означает, что при замыкании внешней цепи электроны самопроизвольно потекут от левого электрода к правому.

Электрод, на котором протекает процесс *окисления*, принято называть *анодом*; электрод, на котором протекает процесс *восстановления*, называется *катодом*. Когда ГЭ работает самопроизвольно как источник химического тока, анод является его *отрицательным* полюсом, а катод – *положительным*.

Следует обратить внимание на то, что определяющими для понятий «анод» и «катод» являются характер протекающего на электроде процесса и направление движения носителей заряда, но *не знак электрода*. В ГЭ анод является отрицательным электродом, а в электролизере – положительным. Однако природа анодного процесса в обоих случаях одинакова – окисление вещества.

Знак электрода в ГЭ совсем не обязательно совпадает со знаком его электродного потенциала (здесь иногда смешиваются два разных понятия).

На рис. 1.2 дана схема расчета ЭДС трех ГЭ: I, II и III. Величины ЭДС этих элементов обозначены символами E_I , E_{II} и E_{III} , величины потенциалов электродов 1, 2, 3 и 4 – символами E_1 , E_2 , E_3 и E_4 .

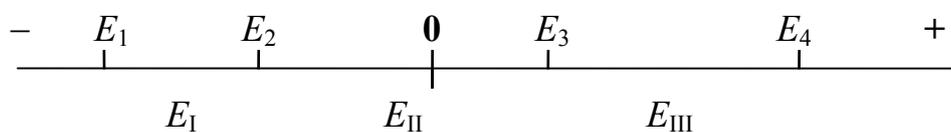


Рис. 1.2. Схема, поясняющая различие между понятиями «знак электродного потенциала» и «знак электрода в ГЭ»

Гальванический элемент I составлен из первого и второго электродов, и для него $E_I = E_2 - E_1$; элемент II составлен из второго и

третьего электродов, для него $E_{II} = E_3 - E_2$; элемент III составлен из третьего и четвертого электродов, для него $E_{III} = E_4 - E_3$. Величины электродных потенциалов E_1 и E_2 лежат в отрицательной области значений, E_3 и E_4 – в положительной. В элементе I потенциалы обоих электродов отрицательны, однако электрод 2 с отрицательным потенциалом считается положительным по отношению к электроду 1, так как $E_2 > E_1$. В элементе III потенциалы E_3 и E_4 обоих электродов положительны, но так как $E_4 > E_3$, то электрод 3 с положительным потенциалом E_3 считается отрицательным. Только в случае элемента II знаки электродов и знаки электродных потенциалов совпадают. Здесь $E_3 > 0$, $E_2 < 0$, $E_3 > E_2$, поэтому электрод 2 с отрицательным потенциалом E_2 считается отрицательным. Обратим также внимание на то, что один и тот же электрод 2 с отрицательным электродным потенциалом E_2 является положительным в элементе II и отрицательным в элементе III, а электрод 3 с положительным потенциалом E_3 имеет разные знаки в элементах II и III.

Итак, знак электродного потенциала и знак электрода в гальваническом элементе – это два совершенно разных понятия. Знак потенциала и его величина определяется природой самого электрода; знак электрода в гальваническом элементе зависит уже не только от него самого, но и от свойств сопряженного с ним второго электрода.

1.3. Электродный потенциал как интенсивная термодинамическая характеристика. Уравнение Нернста для электродного потенциала

Соберем обратимый ГЭ из СВЭ и хлорного электрода в соответствии со схемой



Поскольку потенциал левого электрода равен нулю, то, учитывая смысл понятия «электродный потенциал» (см. уравнение (1.2.9) в подразд. 1.2), можно записать:

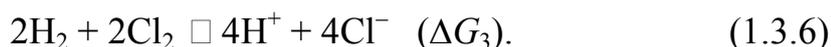
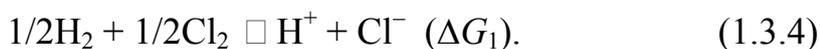
$$E_{ГЭ} = E_{Cl_2 \mid Cl^-}. \quad (1.3.2)$$

Подставим вместо ЭДС ее выражение (1.1.9) через убыль энергии Гиббса, получим:

$$E_{Cl_2 \mid Cl^-} = E_{ГЭ} = -\frac{\Delta G_T}{zF}. \quad (1.3.3)$$

В уравнении (1.3.3) для потенциала хлорного электрода величина ΔG_T имеет тот же смысл, что и в уравнении (1.1.10). Значения ΔG_T и z при этом могут относиться к любому заданному пробегу реакции.

Запишем уравнения процесса, протекающего в ГЭ (1.3.1), для трех произвольно выбранных пробегов реакции:



В соответствии с (1.3.3) получим

$$E_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-} = -\frac{\Delta G_1}{F}; \quad E_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-} = -\frac{\Delta G_2}{2F}; \quad E_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-} = -\frac{\Delta G_3}{4F}. \quad (1.3.7)$$

Очевидно, что величины ΔG для всех трех пробегов одной и той же реакции в ГЭ (1.3.1) связаны между собой следующим образом:

$$\Delta G_3 = 2\Delta G_2 = 4\Delta G_1. \quad (1.3.8)$$

Аналогичное выражение можно было бы записать и для максимальной полезной работы.

Соотношение (1.3.8) вытекает из того, что в результате реакции (1.3.6) переносится самое большое количество моль экв заряженных частиц ($z = 4$ моль экв) по сравнению с реакциями (1.3.4) и (1.3.5) (для них z равно 1 и 2 моль экв соответственно).

Величина z в уравнениях (1.3.4)–(1.3.6) – *экстенсивное* свойство по определению. Для одного и того же ГЭ величина z может быть любой, в зависимости от выбранного пробега реакции.

Число Фарадея F , как мы уже знаем, относится к фиксированному количеству заряженного вещества (1 моль экв вещества), т. е. F – *интенсивная* величина.

С учетом соотношения (1.3.8) запишем выражение (1.3.3) для потенциала хлорного электрода каждого из трех пробегов реакции, выразив его через одну и ту же величину ΔG_1 :

$$E_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-} = -\frac{\Delta G_1}{F}; \quad E_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-} = -\frac{\Delta G_2}{2F} = -\frac{2\Delta G_1}{2F} = -\frac{\Delta G_1}{F};$$

$$E_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-} = -\frac{\Delta G_3}{4F} = -\frac{4\Delta G_1}{4F} = -\frac{\Delta G_1}{F}.$$

Итак, для всех трех пробегов реакции получено одно и то же выражение электродного потенциала:

$$E_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-} = -\frac{\Delta G_1}{F}.$$

Это справедливо для любого электрода: независимо от того, как записано уравнение электродной реакции (т. е. сколько бы вещества не прореагировало), выражение для потенциала данного электрода оказывается одним и тем же и определяется только природой электрода. Так же как и ЭДС элемента, *потенциал электрода является интенсивной термодинамической характеристикой.*

Имея в виду физический смысл ΔG , заложенный в уравнении (1.1.10) изотермы химической реакции, можно дать следующее определение электродного потенциала: *электродный потенциал – это такое интенсивное свойство электрода, которое по величине численно равно убыли энергии Гиббса, отнесенной к 1 фарадею перенесенного электричества, для реакции, протекающей в элементе, составленном из данного электрода (записанного в схеме ГЭ справа) и СВЭ (записанного слева).*

Поскольку общее термодинамическое выражение типа (1.3.3) для электродного потенциала вытекает из аналогичного уравнения (1.2.9) для ЭДС, электродный потенциал имеет те же свойства, что и ЭДС гальванического элемента.

Перечислим основные свойства электродного потенциала.

1. Электродный потенциал не зависит от количества вещества, прореагировавшего на электродах.

2. Электродный потенциал для данного электрода зависит от температуры и активностей всех участников электродного процесса; он может принимать различные значения в зависимости от этих параметров для одного и того же электрода.

3. При *любой температуре* и при активностях всех веществ, равных единице, величина потенциала электрода является фиксированной и называется *стандартным электродным потенциалом* E° . Для стандартных условий уравнение типа (1.3.3) для любого электрода запишется следующим образом:

$$E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{zF}. \quad (1.3.9)$$

Для $T = 298 \text{ K}$ значения стандартных электродных потенциалов приведены в справочниках, в частности табл. 79 справочника [10].

Значение E° для данной температуры определяется только природой электрода и служит для сравнения окислительно-восстановительных свойств различных электродов.

На основании общего выражения (1.2.9) для электродного потенциала и уравнения (1.1.9) изотермы химической реакции, протекающей в ГЭ, строго термодинамически выводится фундаментальное уравнение равновесной электрохимии, которое называется *уравнением Нернста*. Уравнение Нернста выражает зависимость величины электродного потенциала от температуры и активностей участников электродной реакции и в общем виде записывается следующим образом:

$$E_{\text{ок.ф.}|_{\text{вос.ф.}}} = E_{\text{ок.ф.}|_{\text{вос.ф.}}}^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ок.ф.}}^{v_{\text{ок.ф.}}}}{a_{\text{вос.ф.}}^{v_{\text{вос.ф.}}}} \quad (1.3.10)$$

В числителе дроби под логарифмом записывается активность окисленной формы вещества (продукта окисления на электроде), в знаменателе – активность восстановленной формы вещества (продукта восстановления на электроде). Показатели степени соответствуют стехиометрическим коэффициентам в уравнении электродного процесса. Например, процесс восстановления газообразного хлора на хлорном электроде в ГЭ (1.3.1) для $z = 2$ моль экв вещества можно записать следующим образом:



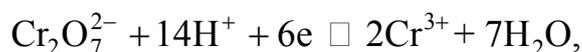
Окисленной формой здесь является молекулярный хлор, восстановленной – анионы Cl^- . Поэтому для хлорного электрода

$$E_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-} = E_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}^2} \quad (1.3.12)$$

Если процесс на электроде протекает с участием *нескольких* окисленных и восстановленных форм вещества, тогда в числителе и знаменателе дроби записываются произведения активностей:

$$E_{\text{ок.ф.}|_{\text{вос.ф.}}} = E_{\text{ок.ф.}|_{\text{вос.ф.}}}^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod_i (a_i^{v_i})_{\text{ок.ф.}}}{\prod_j (a_j^{v_j})_{\text{вос.ф.}}} \quad (1.3.13)$$

Например, для электрода H^+ , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Cr^{3+} , $\text{H}_2\text{O}|\text{(Pt)}$, которому соответствует процесс



уравнение (1.3.13) запишется следующим образом:

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}^+ | \text{Cr}^{3+}, \text{H}_2\text{O}} = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}^+ | \text{Cr}^{3+}, \text{H}_2\text{O}}^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot a_{\text{H}^+}^{14}}{a_{\text{Cr}^{3+}}^2}.$$

Активность воды здесь принимается равной единице и не фигурирует в последнем уравнении, так как по отношению к воде раствор, как правило, является фазой постоянного состава. Исключение составляют очень концентрированные водные растворы.

При $T = 298$ К форма уравнения Нернста упрощается. Для любой произвольной величины A $\ln A = 2,303 \lg A$.

Поэтому $2,303RT / zF = 1,98 \cdot 10^{-4} \cdot 298 / z = 0,059 / z$ и

$$E_{\text{ок.ф.} | \text{вос.ф.}} = E_{\text{ок.ф.} | \text{вос.ф.}}^\circ + \frac{0,059}{z} \lg \frac{\prod_i (a_i^{v_i})_{\text{ок.ф.}}}{\prod_j (a_j^{v_j})_{\text{вос.ф.}}}. \quad (1.3.14)$$

Подчеркнем наиболее важные моменты в связи с применением уравнения Нернста.

1. *Стандартный электродный потенциал E°* , или потенциал при *любой температуре*, но при активностях всех веществ, *равных единице*, есть величина фиксированная, т. е. не зависит от активностей. Значение E° для данной температуры *определяется только природой электрода* и поэтому служит для сравнения окислительно-восстановительных свойств различных электродов. Как мы уже видели в подразд. 1.1, чем более положительна величина потенциала электрода по отношению к потенциалу СВЭ, тем сильнее выражена тенденция к процессу восстановления на этом электроде. Другими словами, электроды с более высокими потенциалами являются окислителями и их действующие вещества восстанавливаются веществами электродов с более низкими потенциалами.

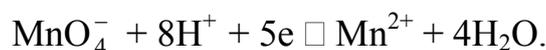
2. Величина z в уравнении Нернста – *это не зарядовое число иона z_i* , а число моль экв веществ (или число моль электронов), участвующих в электродном процессе.

В отличие от z , зарядовое число z_i – величина интенсивная, она является характеристикой *отдельно частицы*, а не всей электрохимической реакции. Кроме того, всегда по определению для анионов $z_i < 0$, а $z > 0$.

Например, в случае хлорного электрода $\text{Cl}^- | \text{Cl}_2(\text{Pt})$, на котором протекает процесс (1.3.11)

$z_- = z(\text{Cl}^-) = -1$ элем. зар. / част., а $z = 2$ моль экв.

Не менее отчетливо видно принципиальное различие между зарядом частицы и числом моль экв веществ, участвующих в электродной реакции, если рассмотреть окислительно-восстановительный электрод, например марганцевый $\text{H}^+, \text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+} | (\text{Pt})$. Процесс восстановления на этом электроде:



Для данного пробега реакции $z = 5$ моль экв, в то время как $z(\text{MnO}_4^-) = -1$ элем. зар. / част., $z(\text{Mn}^{2+}) = 2$ элем. зар. / част., $z(\text{H}^+) = 1$ элем. зар. / част.

3. Активности ионов a_i и a_j принимаются равными средним ионным активностям a_{\pm} соответствующих растворов сильных электролитов и рассчитываются по известной моляльной концентрации m раствора (разд. 2); активности чистых твердых и жидких веществ принимаются равными единице и не влияют на величину электродного потенциала; активности газов численно равны их давлению или летучести, выраженным в атмосферах.

4. Важное замечание по поводу *размерностей величин*, входящих в уравнение Нернста.

Уравнение (1.3.12) имеет своим источником уравнение (1.1.10) изотермы химической реакции. Величина R , выраженная в джоулях, как известно, равна 8,314 Дж/(моль · К). Однако при выводе уравнения изотермы [4, 5] единица измерения количества вещества моль, стоящая в знаменателе размерности R , сокращается с этой же единицей измерения, стоящей при стехиометрических коэффициентах ν_i и ν_j , после чего оказывается возможным *уже безразмерные* стехиометрические коэффициенты перенести под знак логарифма на место показателей степеней при активностях веществ. Константа R таким образом получает размерность Дж/К (без моль). Следовательно, концентрационный член

$$\frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{\prod_i a_i^{\nu_i \text{ прод}}}{\prod_j a_j^{\nu_j \text{ исх}}} \right) \text{ н. усл.}$$

в уравнении изотермы реакции имеет размерность вольт:

$$\frac{\text{Дж/К} \cdot \text{К}}{\text{моль экв} \cdot \text{Кл/моль экв}} = \frac{\text{Дж}}{\text{Кл}} = \text{В},$$

что и должно быть.

Размерность числа 0,059 в (1.3.13) равна $V \cdot \text{моль экв}$. Это следует из размерности отношения RT/F :

$$\frac{\text{Дж/К} \cdot \text{К}}{\text{Кл/моль экв}} = \frac{\text{Дж}}{\text{Кл}} \cdot \text{моль экв} = V \cdot \text{моль экв}.$$

5. Второе слагаемое правой части общего уравнения Нернста (1.3.13) выражает зависимость величины электродного потенциала от температуры и активностей (концентраций) веществ. Именно этот так называемый *концентрационный член* уравнения Нернста позволяет, путем его варьирования по желанию экспериментатора, влиять на величину потенциала при заданной температуре опыта. Понятно, что концентрационная составляющая уравнения Нернста может принимать бесчисленное множество значений и определяет тенденцию к самопроизвольному протеканию электродного процесса в заданном направлении.

6. Электродный потенциал, так же как и ЭДС гальванического элемента, – это *равновесная термодинамическая характеристика*, т. е. характеристика электрода, работающего в *обратимых* условиях (подразд. 1.1).

Поясним сказанное на примере хлорного электрода $\text{Cl}^- | \text{Cl}_2(\text{Pt})$. Допустим, он входит в состав элемента (1.3.1), опущен в раствор HCl с заданной начальной средней ионной активностью $a_{\pm} = 0,1$ и работает под давлением хлора, равным 0,5 атм. Из любых пробегов реакции выберем соответствующий уравнению (1.3.5), когда $z = 2$ моль экв взаимодействующих веществ. В этих оговоренных начальных условиях величина потенциала хлорного электрода имеет следующий смысл: это такой потенциал, который возникает при данной температуре на хлорном электроде в результате бесконечно медленного исчезновения 1 моль Cl_2 и появления в растворе 2 моль ионов Cl^- ; при этом первоначальное давление хлора не изменилось и осталось равным 0,5 атм, а средняя ионная активность раствора соляной кислоты также сохранилась прежней и равной 0,1. Неизменность первоначально заданного состава электродной (и любой другой) системы при протекании реакции возможна только при бесконечно большой массе всех реагентов. Таким образом, величины электродных потенциалов, которыми мы оперируем, соответствуют не реальным (т. е. необратимым) электродным реакциям, а некоторым гипотетическим, идеализированным, термодинамически обратимым процессам. Тем не менее эта термодинамическая характеристика гипотетического электродного процесса позволяет теоретически предсказывать направление самопроизвольного

протекания *реальной* электродной реакции. Например, в случае хлорного электрода, как видно из уравнения (1.3.12), величина электродного потенциала увеличивается при увеличении давления хлора и уменьшении средней ионной активности раствора соляной кислоты. Поэтому при необходимости усилить тенденцию к восстановлению газообразного хлора на этом электроде необходимо обеспечить достаточно высокое давление газа и поместить хлорный электрод в разбавленный раствор соляной кислоты.

1.4. Типы электродов

В зависимости от своей природы, числа фаз и характера процессов, протекающих в электродных системах, все известные обратимые электроды делят на группы, или типы. Мы рассмотрим основные типы электродов, потенциал которых определяется окислительно-восстановительными процессами, протекающими с участием электронов³.

1. *Электроды первого рода, обратимые относительно катиона или относительно аниона.*

Это наиболее простые из всех электродов. Они состоят из двух фаз и содержат, соответственно, одну границу раздела – твердая фаза – раствор, на которой протекает электродный процесс.

Электрод, обратимый относительно катиона, принято изображать схемой $M^{z+} | M$, а электродную реакцию записывают уравнением



Электрод состоит из металла (восстановленная форма системы) и ионов M^{z+} в растворе (окисленная форма системы). Металл представляет собой фазу постоянного состава, поэтому активность металла равна единице.

Уравнение Нернста для этого типа электродов имеет вид:

$$E_{M^{z+}|M} = E_{M^{z+}|M}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}. \quad (1.4.2)$$

³ Существует принципиально другой тип электродов, в которых потенциал определяется процессами распределения ионов между мембраной и раствором. Они называются ионоселективными электродами (ИСЭ), наиболее распространенным из них является стеклянный электрод.

Из уравнения (1.4.2) следует, что потенциал электрода линейно растёт с увеличением $\ln a(M^{z+})$, соответственно, на электроде ослабевает тенденция к окислению металла. Все металлы можно расположить в так называемый *ряд напряжений* по значениям их стандартных потенциалов E° , причем любой более электроотрицательный металл, имеющий меньшее значение E° , будет вытеснять всякий более электроположительный металл, имеющий большее значение E° , из стандартного раствора его солей. Как видно из табл. 79 [10], значение E° в ряду напряжений увеличивается от -3 В (щелочные металлы) до $1,5-2$ В (Au, Pt).

Электроды первого рода, обратимые относительно аниона, представляют собой инертный металл, например платину, на который тем или иным способом нанесен неметалл А (Se, S, I₂ и др.). Электрод помещается в раствор соли, содержащий анион A^{z-} данного неметалла. Электрод изображают схемой $A^{z-} | A(\text{Pt})$, а процесс – уравнением



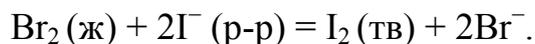
Окисленной формой является вещество электрода А, восстановленной – анионы A^{z-} . Поскольку сам электрод является фазой постоянного состава, активность неметалла А равна единице, и уравнение Нернста для электрода данного типа включает лишь активность восстановленной формы:

$$\begin{aligned} E_{A|A^{z-}} &= E_{A|A^{z-}}^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_A}{a_{A^{z-}}} = E_{A|A^{z-}}^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a_{A^{z-}}} = \\ &= E_{A|A^{z-}}^\circ - \frac{RT}{zF} \ln a_{A^{z-}}. \end{aligned} \quad (1.4.4)$$

Очевидно, что потенциал электрода первого рода, *обратимого относительно аниона*, увеличивается при уменьшении концентрации ионов A^{z-} в растворе. При этом усиливаются окислительные свойства электрода.

По значениям стандартных электродных потенциалов легко сравнить окислительные свойства различных неметаллов в стандартных растворах их сильных кислот или солей этих кислот. Например, при $T = 298$ К для бромного электрода $\text{HBr} | \text{Br}_2(\text{Pt})$ $E^\circ = 1,065$ В, а для йодного $\text{HI} | \text{I}_2(\text{Pt})$ $E^\circ = 0,536$ В [10]. Это подтверждает известный факт: в подгруппе галогенов в водных растворах йод является существенно более слабым окислителем по сравнению с бромом. Именно по-

этому при добавлении брома к водному раствору йодида калия наблюдается образование элементарного йода в соответствии с уравнением реакции



2. *Электроды второго рода, обратимые относительно аниона.*

Электроды данного типа иногда называют электродами с *осадком*. Примером может служить серебряный электрод, который покрыт трудно растворимой солью – хлоридом серебра и опущен в раствор хлорида калия. При этом раствор сильного электролита оказывается насыщенным по отношению к соли серебра. Такой электрод называют хлорсеребряным: $\text{Cl}^- | \text{AgCl}, \text{Ag}$.

В общем случае электрод второго рода представляет собой металл М, покрытый своим трудно растворимым соединением МА (соль, гидроксид или оксид металла) и погруженный в насыщенный раствор этого соединения, содержащий также легко растворимый электролит, в состав которого входит анион A^{z-} , общий с анионом трудно растворимого соединения металла: $\text{A}^{z-} | \text{MA}, \text{M}$. Таким образом, электродная система является гетерогенной трехфазной системой с двумя границами раздела фаз.

Рассмотрим процессы, протекающие на гидроксидалюминиевом электроде $\text{KOH} | \text{Al}(\text{OH})_3, \text{Al}$. Поскольку в такой системе присутствует осадок гидроксида алюминия, то имеет место гетерогенное равновесие



Концентрация катионов Al^{3+} в насыщенном растворе гидроксида алюминия определяется не только величиной произведения растворимости $\text{Al}(\text{OH})_3$, но и присутствием в этом же растворе большого количества анионов OH^- , образовавшихся при полной диссоциации сильного электролита – щелочи KOH . Поэтому равновесие (1.4.5) сильно сдвинуто влево и содержание катионов металла в растворе очень невелико. Катионы Al^{3+} , находящиеся в растворе, в принципе могут восстанавливаться до металлического алюминия в соответствии с уравнением



В результате процесса (1.4.6) часть анионов OH^- остается в растворе нескомпенсированной. Суммируя (1.4.5) и (1.4.6), получаем уравнение электродного процесса:



Как следует из (1.4.7), действующим веществом, т. е. веществом, изменение концентрации которого влияет на электродное равновесие, являются *анионы* OH^- , поскольку металлический алюминий и гидроксид алюминия – это фазы постоянного состава и их активности равны единице. Поэтому потенциал такого электрода должен определяться только активностью анионов в растворе сильного электролита, а сам электрод называется электродом, *обратимым относительно аниона*.

Окисленная форма – $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al и OH^- – восстановленные формы. Уравнение Нернста:

$$\begin{aligned} E_{\text{Al}(\text{OH})_3|\text{Al}, \text{OH}^-} &= E_{\text{Al}(\text{OH})_3|\text{Al}, \text{OH}^-}^\circ + \frac{RT}{3F} \ln \frac{a_{\text{Al}(\text{OH})_3}}{a_{\text{Al}} \cdot a_{\text{OH}^-}^3} = \\ &= E_{\text{Al}(\text{OH})_3|\text{Al}, \text{OH}^-}^\circ + \frac{RT}{3F} \ln \frac{1}{a_{\text{OH}^-}^3} = E_{\text{Al}(\text{OH})_3|\text{Al}, \text{OH}^-}^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-}. \end{aligned} \quad (1.4.8)$$

Из уравнения Нернста следует, что потенциал электрода второго рода, обратимого относительно аниона, увеличивается при уменьшении концентрации раствора сильного электролита, при этом ослабевает тенденция к окислению и усиливается тенденция к восстановлению на электроде.

Широкое применение среди электродов данного типа имеет *каломельный электрод* $\text{KCl}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}(\text{Pt})$.

Трудно растворимая соль ртути Hg_2Cl_2 , традиционно называемая каломелью, диссоциирует в растворе с образованием сложных двухзарядных катионов Hg_2^{2+} :



поэтому электродный процесс запишется уравнением



которому соответствует выражение для электродного потенциала

$$\begin{aligned} E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}, \text{Cl}^-} &= E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}, \text{Cl}^-}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}{a_{\text{Hg}}^2 \cdot a_{\text{Cl}^-}^2} = \\ &= E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}, \text{Cl}^-}^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}. \end{aligned} \quad (1.4.11)$$

Чаще всего в электрохимических лабораториях используется насыщенный каломельный электрод, т. е. такой, который находится в насыщенном растворе хлорида калия. Концентрация этого раствора не требует специального контроля, достаточно обеспечить наличие некоторого количества осадка KCl в сосуде с электродом. Потенциал насыщенного каломельного электрода является устойчивой величиной при температуре опыта. При $T = 298 \text{ K}$ $E_{\text{нк}} = 0,2415 \text{ В}$. Не следует путать эту величину со стандартным электродным потенциалом каломельного электрода: $E_{\text{к}}^{\circ} = 0,268 \text{ В}$.

Насыщенный каломельный электрод применяется в качестве электрода сравнения при измерениях ЭДС гальванических элементов и экспериментальном определении электродных потенциалов различных электродов.

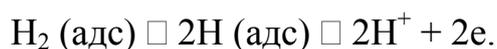
3. *Газовые электроды.* Это электроды, которые представляют собой инертный, или индифферентный, металл (например, платину), на поверхности которого адсорбируется тот или иной газ. Электрод погружается в раствор электролита, содержащий катионы или анионы того же элемента, которым образованы молекулы газа. Металл электрода в электродной реакции не участвует, а служит лишь переносчиком электронов.

Наиболее важным газовым электродом является водородный электрод $\text{H}^+ | \text{H}_2(\text{Pt})$, работающий в кислом растворе. Существует также водородный электрод $\text{OH}^- | \text{H}_2(\text{Pt})$, погруженный в щелочной раствор.

Рассмотрим подробнее принцип работы электрода $\text{H}^+ | \text{H}_2(\text{Pt})$. Поверхность платины покрывается слоем платиновой черни, которая обладает хорошими адсорбционными свойствами. Через раствор кислоты, в который погружен электрод, постоянно продувается поток газообразного водорода. На границе раздела раствор – металл устанавливается адсорбционное равновесие:



В адсорбированном состоянии молекулы водорода легко распадаются на атомы, которые переходят в раствор в виде катионов H^+ :



Металл электрода приобретает при этом избыточные электроны и его поверхностный слой заряжается отрицательно, а в растворе вблизи поверхности электрода концентрируются катионы водорода.

Таким образом на границе раздела раствор – электрод создается двойной электрический слой и возникает соответствующий ему электродный потенциал. Электродное равновесие на водородном электроде можно записать, суммируя два последних уравнения:



Окисленной формой здесь являются катионы водорода, восстановленной – молекулы водорода. Тогда уравнение Нернста (1.3.10) для потенциала водородного электрода запишется следующим образом:

$$E_{\text{H}^+|\text{H}_2} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2}}. \quad (1.4.13)$$

Стандартный электродный потенциал в этом уравнении отсутствует, так как его величина при всех температурах условно принята равной нулю (подразд. 1.2, тождество (1.2.7)).

Активность катионов H^+ в растворе принимается равной средней ионной активности сильной кислоты: $a(\text{H}^+) = a_{\pm}$; активность водорода – численно равной его давлению, так как давление водорода на электроде составляет порядка 1 атм или меньше и его можно считать идеальным газом: $a_{\text{H}_2} = p_{\text{H}_2}$. Поэтому уравнение (1.4.13) можно записать в виде

$$E_{\text{H}^+|\text{H}_2} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\pm}^2}{p_{\text{H}_2}}, \quad (1.4.14)$$

или, с учетом того что $-\lg a_{\pm} = \text{pH}$,

$$E_{\text{H}^+|\text{H}_2} = -\frac{RT}{F} \cdot 2,303(\text{pH} + \lg \sqrt{p_{\text{H}_2}}). \quad (1.4.15)$$

Водородный электрод применяется для экспериментального определения величины pH кислых растворов. С этой целью собирается гальванический элемент из насыщенного каломельного электрода, потенциал которого известен и равен 0,2415 В, и водородного электрода, опущенного в исследуемый раствор:



Экспериментально определяют ЭДС ГЭ: $E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{нк}} - E_{\text{вод}}$. Затем рассчитывают электродный потенциал водородного электрода и по уравнению (1.4.15) находят pH раствора.

Аналогично водородному устроен хлорный газовый электрод $\text{Cl}^- | \text{Cl}_2(\text{Pt})$, погруженный в раствор сильного электролита, содержащий ионы Cl^- (обычно HCl или KCl) и работающий под давлением хлора. Для него электродный процесс выражается уравнением (1.3.11), а уравнение Нернста (1.3.12) может быть записано через среднюю ионную активность сильного электролита и давление хлора следующим образом:

$$E_{\text{Cl}^- | \text{Cl}_2} = E_{\text{Cl}^- | \text{Cl}_2}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{Cl}_2}}{a_{\pm}^2} \quad (1.4.16)$$

4. *Окислительно-восстановительные электроды.* Это электроды, представляющие собой индифферентный металл (как правило, платину), погруженный в раствор, в котором присутствуют ионы или молекулы не диссоциирующих в растворе веществ, в состав которых входят атомы одного и того же элемента в разных степенях окисления. Примерами окислительно-восстановительных электродов являются электроды H^+ , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Cr^{3+} , $\text{H}_2\text{O} | (\text{Pt})$ и H^+ , MnO_4^- , $\text{Mn}^{2+} | (\text{Pt})$ (подразд. 1.3). Первый из них работает в кислом растворе, содержащем ионы со степенью окисления атомов хрома +6 и +3, второй опущен в кислый раствор, в котором присутствуют ионы со степенью окисления атомов марганца +7 и +2. В подразд. 1.3 приведены уравнения соответствующих электродных процессов и уравнение Нернста для электрода на основе соединений хрома.

В электрохимических лабораториях широко используется окислительно-восстановительный *хингидронный электрод*, схема которого H^+ , $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 | (\text{Pt})$. Электрод представляет собой платиновую проволоку, опущенную в кислый насыщенный водный раствор хингидрона – молекулярного соединения хинона $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ и гидрохинона $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$: $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$. Хингидрон плохо растворим в воде, при комнатной температуре его растворимость составляет примерно 0,02 моль/л. В воде хингидрон практически полностью распадается в соответствии с уравнением



из которого следует, что концентрации (активности) хинона и гидрохинона в растворе одинаковы: $a(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2) = a(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2)$.

Степени окисления двух атомов углерода, связанных в молекулах этих соединений с атомами кислорода, различна: в хиноне она равна +2, в гидрохиноне +1. На электроде возможен обратимый процесс с участием катионов водорода:



С учетом того что активности хинона и гидрохинона в растворе одинаковы, уравнение Нернста для данного электрода запишется следующим образом:

$$\begin{aligned} E_{\text{хг}} &= E_{\text{хг}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}} = E_{\text{хг}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \cdot 2,303 \lg a_{\text{H}^+} = \\ &= E_{\text{хг}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \cdot 2,303 \text{pH}. \end{aligned} \quad (1.4.18)$$

Наряду с водородным хингидронный электрод применяется для экспериментального определения pH кислых растворов. Для этого собирается гальванический элемент



из насыщенного каломельного электрода и хингидронного электрода, опущенного в исследуемый раствор с неизвестным значением pH, и измеряется ЭДС этого элемента: $E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{хг}} - E_{\text{нк}}$. Затем рассчитывают электродный потенциал хингидронного электрода и по уравнению (1.4.18) находят pH раствора. При этом необходимо учитывать заметную зависимость величины стандартного потенциала хингидронного электрода от температуры по уравнению

$$E_{\text{хг}}^{\circ} = 0,69976 - 0,00074(t - 25). \quad (1.4.20)$$

Хингидронный электрод можно применять для определения pH только в кислых и нейтральных растворах.

В щелочной среде на электроде происходят необратимые изменения, связанные с электролитической диссоциацией гидрохинона, который является очень слабой двухосновной кислотой. Процессу его диссоциации $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{O}^-$ по первой ступени соответствует константа диссоциации, равная $\sim 10^{-11}$. Это значит, что в нейтральной и, тем более, кислой среде равновесие диссоциации практически полностью смещено влево. Однако в присутствии ионов OH^- гидрохинон диссоциирует в значительной степени, тем самым нарушая обратимость электродного процесса (1.4.17) и делая неопределенной величину соответствующего электродного потенциала.

5. *Амальгамные электроды.* Амальгамные электроды представляют собой электродную систему из амальгамы активного металла,

находящейся в равновесии с раствором, содержащим катионы данного металла: $M^{z+} | M(Hg)$. Амальгама (раствор металла в ртути) может быть как жидкой, так и твердой, в зависимости от соотношения жидкой ртути и активного металла, обычно ее наносят на поверхность платины, которая образует инертный «костяк» электрода.

Равновесие электродной реакции



при постоянной температуре определяется двумя переменными: концентрацией ионов металла в растворе и концентрацией металла в амальгаме. Ртуть в электродной реакции не участвует.

Уравнение Нернста для амальгамного электрода имеет вид

$$E_{M^{z+} | M(Hg)} = E_{M^{z+} | M(Hg)}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_{M(Hg)}}. \quad (1.4.22)$$

Из него следует, что величина потенциала амальгамного электрода понижается и, соответственно, увеличиваются его восстановительные свойства при увеличении концентрации амальгамы и уменьшении концентрации раствора электролита. Существует определенная аналогия между амальгамными электродами и электродами первого рода, обратимыми относительно катиона. Однако не следует считать, что стандартные электродные потенциалы E° этих двух типов электродов одинаковы по своему смыслу. Для обычного металлического электрода $M^{z+} | M$ стандартное состояние достигается при единичной активности катионов M^{z+} в растворе, а активность самого металла равна единице по определению, так как он представляет собой фазу постоянного состава. В случае амальгамного электрода величина E° также соответствует случаю, когда $a(M^{z+}) = 1$ и $a(M) = 1$, однако состояние чистого металла не совпадает с его состоянием в амальгаме при активности, равной единице.

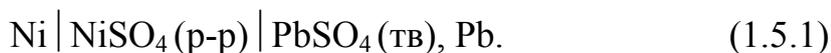
1.5. Типы гальванических элементов

Гальванические элементы могут классифицироваться по двум, не связанным между собой, признакам.

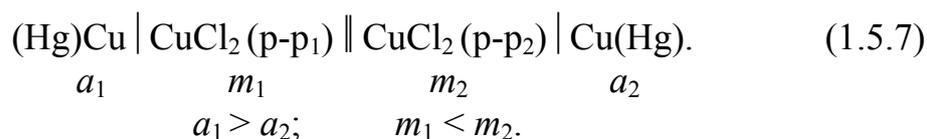
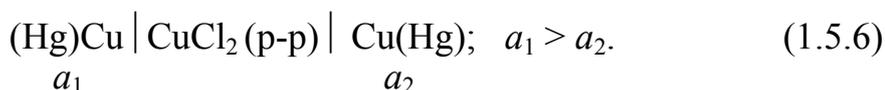
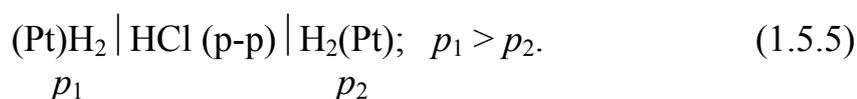
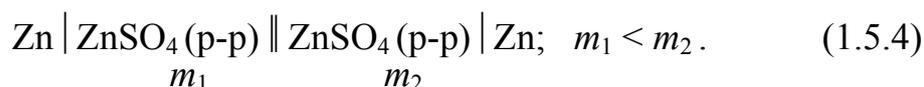
1. Первый признак – это характер суммарного процесса, лежащего в основе действия элемента. Этим процессом может быть: а) химическая реакция; б) выравнивание концентраций двух растворов одного и того же электролита, или давлений одного и того же газа на

двух газовых электродах, или концентраций одного и того же металла в амальгаме на двух амальгамных электродах.

Элементы, у которых обнаруживается признак 1, а, называются *химическими элементами*:



Элементы с признаками 1, б называются *концентрационными элементами*:



В элементах (1.5.4)–(1.5.7) m – молярная концентрация раствора; p – давление газа; a – активность меди в ее амальгаме.

2. Второй признак – это отсутствие или наличие *жидкостного потенциала*, т. е. разности потенциалов между двумя растворами одного и того же или двух различных электролитов.

Если оба электрода – одинаковые или разные по своей природе – опущены в один и тот же раствор, то гальванический элемент не имеет скачка потенциала между жидкими фазами. В таких элементах раствор является общим для обоих электродов. Они не имеют *жидкостного соединения* и называются *элементами без переноса*.

На схемах (1.5.1) и (1.5.3) представлены *химические элементы без переноса*; на схемах (1.5.5) и (1.5.6) – *концентрационные элементы без переноса*.

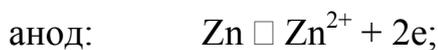
Когда электроды помещены в разные растворы одного и того же или двух различных по своей природе электролитов, возникает необходимость обеспечить контакт между растворами, чтобы ионы электролита смогли переносить заряд от одного электрода к другому.

В таких элементах имеется *жидкостное соединение* растворов. В результате на границе раздела двух электролитов \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 появляется дополнительный скачок потенциала $\Delta\phi$ ($\mathcal{E}_2, \mathcal{E}_1$). Он обозначается $E_{\text{диф}}$ и называется *диффузионным потенциалом*. Наличие диффузионного (жидкостного) потенциала усложняет анализ работы элемента, так как этот потенциал вносит свой вклад в величину ЭДС. Элементы с жидкостным потенциалом принято называть *элементами с переносом* (переносится электролит из одного раствора в другой). Замыкание внутренней цепи обеспечивается либо с помощью пористой перегородки (мембраны), либо посредством включения между растворами *солевого мостика* – сифона с электролитом. По сравнению с элементами без переноса элементы с переносом – более сложные системы и в термодинамическом смысле, и в смысле их конструктивного оформления.

Химический элемент с переносом представлен на схеме (1.5.2), *концентрационные элементы с переносом* – на схемах (1.5.4) и (1.5.7). Двойная черта, в соответствии с правилами записи ГЭ (подразд. 1.7), означает, что в элементе имеется солевой мостик, с помощью которого диффузионный потенциал $E_{\text{диф}}$ элиминирован (практически исключен, сведен к минимуму).

Все химические гальванические элементы (ХГЭ) составлены из электродов, различающихся по своей химической природе. Поэтому в них возможно взаимодействие между веществами. Движущая сила самопроизвольного процесса генерации тока в ХГЭ – различие в химических потенциалах продуктов реакции и исходных реагентов.

Концентрационные гальванические элементы (КГЭ) составлены из одинаковых по своей природе электродов, но с разными активностями одного и того же вещества на них. Поскольку химическое взаимодействие здесь принципиально исключено, можно записать только уравнения электродных процессов (но не химической реакции в элементе, так как электродные процессы взаимно компенсируют друг друга) и уравнение *процесса переноса вещества* в направлении выравнивания его концентрации. Например, для КГЭ (1.5.4):



Перенос вещества: Zn^{2+} (кат.) \longrightarrow Zn^{2+} (ан.), так как $m_{\text{к}} > m_{\text{а}}$.

Движущая сила генерации тока в КГЭ – *самопроизвольный процесс выравнивания концентраций веществ* на электродах.

Выравнивание концентраций (активностей) сопровождается возникновением избыточных зарядов на одном электроде и их недостатком – на другом. В общем случае, чем больше различие в активностях, тем сильнее развита тенденция к их выравниванию и тем больше возможная разность потенциалов между электродами. И наоборот. В пределе, когда активности вещества на обоих электродах одинаковы, ЭДС элемента равна нулю и $A'_{\text{макс}} = 0$. Такой КГЭ не может служить потенциальным источником электрического тока.

Концентрационные элементы без переноса могут быть составлены:

а) из двух одинаковых газовых электродов с различным по величине давлением газа на них, схема (1.5.5);

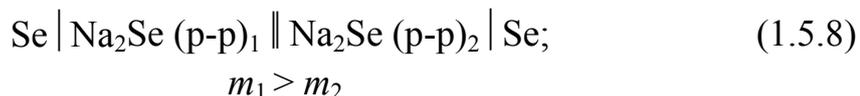
б) из двух одинаковых амальгамных электродов с различной по величине активностью металла в амальгамах, схема (1.5.6).

Газовые КГЭ без переноса работают за счет выравнивания давления газа, амальгамные – за счет выравнивания активности (концентрации) металла в амальгаме.

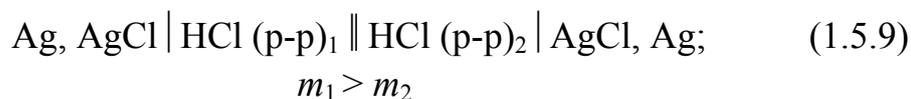
Концентрационные элементы с переносом могут быть составлены:

а) из двух одинаковых электродов первого рода, обратимых относительно катиона, опущенных в два раствора одного и того же электролита с различной по величине активностью, схема (1.5.4);

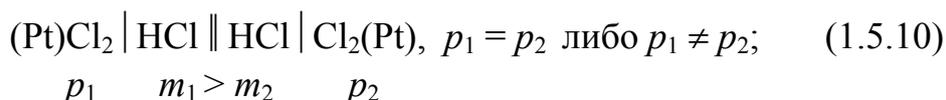
б) из двух одинаковых электродов первого рода, обратимых относительно аниона, опущенных в два раствора одного и того же электролита с различной по величине активностью, например



в) из двух одинаковых электродов второго рода, обратимых относительно аниона, также опущенных в два раствора одного и того же электролита с различной по величине активностью, например:



г) из двух одинаковых газовых электродов, опущенных в два раствора одного электролита с различной активностью, при этом давление газа на электродах может быть как одинаковым, так и разным:



д) из двух одинаковых амальгамных электродов, опущенных в два раствора одного электролита с разной концентрацией, схема (1.5.7); концентрация металла в амальгаме может быть как различной в элементе (1.5.7), так и одинаковой.

КГЭ с переносом работают или за счет выравнивания только концентрации электролитов (элементы а, б, в, д), или за счет выравнивания концентрации электролитов и давления газа (элемент г), или за счет выравнивания концентрации электролита и амальгамы (элемент д).

Подробно анализ работы концентрационных гальванических элементов рассмотрен в [4].

1.6. Термодинамика гальванического элемента

Как мы уже видели в подразд. 1.1, для реакции, протекающей в гальваническом элементе, существует прямая связь между изменением энергии Гиббса и ЭДС элемента. Уравнения (1.1.9) и (1.1.16) можно представить в форме соотношений

$$\Delta G = -zFE; \quad (1.6.1)$$

$$\Delta G^\circ = -zFE^\circ, \quad (1.6.2)$$

где ΔG и ΔG° – изменение энергии Гиббса реакции соответственно при любых и при стандартных условиях, Дж; E и E° – ЭДС и стандартная ЭДС элемента, В; z – число моль электронов или число моль экв веществ, участвующих в реакции; F – число Фарадея, равное 96 485 Кл/моль (электрон.) или 96 485 Кл/моль экв (в-в); $P, T = \text{const}$.

Для изобарно-изотермических условий работы элемента справедливо уравнение Гиббса – Гельмгольца:

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p, \quad (1.6.3)$$

где ΔH – изменение энтальпии, или тепловой эффект реакции, Дж; $(\partial \Delta G / \partial T)_p = -\Delta S$ – изменение энтропии реакции, Дж/К.

Далее для упрощения записи выражения для энтропии будем опускать нижний индекс у частной производной, не забывая, однако, об условии $p = \text{const}$:

$$\Delta S = - \frac{d\Delta G}{dT}. \quad (1.6.4)$$

Объединяя уравнения (1.6.1), (1.6.3) и (1.6.4), получаем:

$$\Delta S = zF \frac{dE}{dT}, \quad p = \text{const}; \quad (1.6.5)$$

$$\Delta H = -zF \left(E - T \frac{dE}{dT} \right), \quad p = \text{const}. \quad (1.6.6)$$

Здесь dE / dT – температурный коэффициент ЭДС гальванического элемента, выражающий зависимость величины ЭДС от температуры, Дж/К. Так же как и ΔS реакции, величина dE / dT может быть больше, меньше или равна нулю.

Для стандартных условий уравнения (1.6.5) и (1.6.6) перепишутся следующим образом:

$$\Delta S^\circ = zF \frac{dE^\circ}{dT}. \quad (1.6.7)$$

$$\Delta H^\circ = -zF \left(E^\circ - T \frac{dE^\circ}{dT} \right). \quad (1.6.8)$$

В последних формулах dE° / dT – температурный коэффициент *стандартной* ЭДС элемента. Для данного элемента при $T = \text{const}$ эта величина *фиксирована*, в отличие от коэффициента dE / dT , который может изменяться в зависимости от значения ЭДС элемента. В общем случае для данного элемента на величину температурного коэффициента dE / dT , так же как и на величину изменения энтропии, должны влиять два фактора: 1) активности реагентов, в связи с чем при $T = \text{const}$ $\Delta S \neq \Delta S^\circ$ и $dE / dT \neq dE^\circ / dT$; 2) температура, так как от нее существенно зависят и энтропия веществ, и ее изменение в процессе реакции в соответствии с известной формулой

$$\Delta S_T = \Delta S_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT,$$

поэтому $(dE / dT)_T \neq (dE / dT)_{298}$. Однако влияние этих двух факторов, отчетливо проявляющееся на энтропии, сильно нивелируется при переходе (по соотношениям (1.6.5) и (1.6.7)) от ΔS к dE / dT за счет деления небольшой величины ΔS на большое число zF ($\sim 10^5$). Добавим к тому же, что для гальванических элементов с водными растворами электролитов интервал рабочих температур не превышает нескольких десятков градусов (обычно не более 10^2 К). Кроме того, соответствующие расче-

ты и экспериментальные исследования показывают, что во многих случаях величина ЭДС зависит от температуры по линейному закону: $E = a + bT$. А это означает, что $dE / dT = a = \text{const}$ во всем исследуемом интервале температур. Таким образом, на практике можно считать, что при любой температуре $dE / dT = dE^\circ / dT = \text{const}$. Поэтому приводимые в учебной, научной и справочной литературе значения температурных коэффициентов ЭДС можно использовать при любой температуре и любых активностях, в том числе и стандартных.

Для расчета величины полезной (электрической) работы, которая может быть совершена в гальваническом элементе в результате протекания в нем обратимой окислительно-восстановительной реакции, используется формула (1.1.6).

Преобразуем (1.6.2) с учетом того, что

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_a. \quad (1.6.9)$$

Получим соотношение между термодинамической константой равновесия реакции в элементе и стандартной ЭДС элемента:

$$\ln K_a = \frac{zFE^\circ}{RT}. \quad (1.6.10)$$

Пользуясь соотношением (1.6.10), следует иметь в виду два важных момента.

1. E° – это *стандартная* ЭДС при активностях всех веществ, равных единице; ее нельзя путать с величиной E для произвольно заданных активностей. Так же как $\Delta G \neq -RT \ln K_a$, $zFE \neq RT \ln K_a$.

2. Размерность R – Дж/К (без моль в знаменателе размерностной дроби, подробнее см. подразд. 1.3 данного пособия и подразд. 6.5 в [4]).

Уравнения (1.6.1), (1.6.2), (1.6.5)–(1.6.10) выражают связь между ЭДС элемента и термодинамическими характеристиками протекающей в нем реакции. Они позволяют рассчитывать константы равновесия, изменения энергии Гиббса, энтропии и тепловые эффекты реакций по экспериментальным данным об электродных потенциалах и ЭДС. Такой экспериментальный метод определения величин K_a , ΔG_T , ΔS_T , ΔH_T и других термодинамических свойств веществ и реакций называется методом потенциометрии. Вследствие большой точности электрохимических измерений определение термодинамических величин этим методом дает более надежные результаты, чем прямое измерение констант равновесия или изучение

тепловых эффектов реакций в калориметре. С другой стороны, по этим же уравнениям можно рассчитывать ЭДС и ее температурный коэффициент, если известны термодинамические характеристики соответствующей реакции, найденные другими методами. Примеры таких расчетов даны в разд. 2.

1.7. Правила записи электродов, гальванических элементов, электродных потенциалов и электродных процессов

Если нет специальных оговорок, схема гальванического элемента записывается так, чтобы *справа находился электрод с относительно большим по величине электродным потенциалом*: $E_{\text{пр}} > E_{\text{лев}}$. Тогда ЭДС элемента будет положительна:

$$E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{пр}} - E_{\text{лев}} > 0.$$

Положительная величина ЭДС означает, что при замыкании внешней цепи электроны самопроизвольно потекут от левого электрода к правому.

Возьмем в качестве примера ГЭ без переноса (1.3.1)



составленный из двух газовых электродов – водородного и хлорного, опущенных в один и тот же раствор соляной кислоты.

$E_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^\circ > E_{\text{H}^+|\text{H}_2}^\circ$, поэтому левый электрод является более электроотрицательным по сравнению с правым, на нем сильнее выражена тенденция к самопроизвольному процессу окисления:



Напротив, правый электрод по сравнению с левым более электроположителен, на нем сильнее выражена тенденция к самопроизвольному процессу восстановления:



Реакция в элементе получается суммированием этих двух электрохимических полуреакций и представляет собой реакцию образования соляной кислоты из простых веществ:



Таким образом, *реакция на левом электроде записывается как реакция окисления, а на правом – как реакция восстановления. Сум-*

марная реакция в ГЭ представляет собой сумму обеих электродных полуреакций.

Как уже отмечалось в подразд. 1.2, электрод, на котором протекает процесс окисления, принято называть *анодом*; электрод, на котором протекает процесс восстановления, называется *катодом*. Когда ГЭ работает самопроизвольно как источник химического тока, анод является его *отрицательным* полюсом, а катод – *положительным*.

Отдельные электроды принято обозначать таким образом, как они записываются в схеме ГЭ, составленного из данного электрода (справа) и стандартного водородного электрода (слева) при определении величины и знака электродного потенциала (подразд. 1.2, элемент 1.2.8). Например, для цинкового электрода $Zn^{2+} | Zn$ вначале записывается ион электролита, затем справа от вертикальной черты – металл электрода.

В общем случае для любого электрода слева от вертикальной черты записывают формулы веществ или ионов, находящихся в *растворе*, справа – вещества, из которых изготовлен электрод: $Se^{2-} | Se$; $Cu^{2+} | Cu$; $Cl^- | Hg_2Cl_2$ (тв), Hg; KCl (р-р) $| Hg_2Cl_2$ (тв), Hg; $HCl | H_2(Pt)$; $ZnSO_4$ (р-р) $| Zn$ и т. д.

Вертикальная черта обозначает границу раздела между раствором и электродом. Границу раздела между металлом (электродом) и нерастворимым соединением этого металла в электродах второго рода, обратимых относительно аниона, условились отмечать запятой, но иногда обозначают второй вертикальной чертой: $Cl^- | Hg_2Cl_2$ (тв) $| Hg$.

При записи окислительно-восстановительных электродов разные ионы, содержащиеся в одном растворе, разделяются запятыми: $H^+, MnO_4^-, Mn^{2+} | (Pt)$; $Fe^{3+}, Fe^{2+} | (Pt)$. Платина или другой инертный металл, не участвующий в электродном процессе и являющийся только переносчиком электронов, записываются в скобках.

Гальванический элемент принято обозначать схемой, которая включает в себя запись двух электродов. Правый электрод (катод) записывается в соответствии с правилами, только что рассмотренными, т. е. вначале – электролит, затем, справа от вертикальной черты – вещество электрода. Левый электрод (анод) изображается на схеме зеркально симметрично правому: вначале пишется вещество электрода, затем, после черты, – электролит. Таким образом, схема ГЭ начинается и заканчивается символами электродов, в центре схемы оказываются символы электролитов:

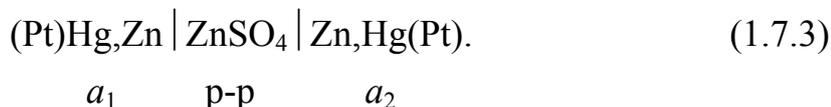


$$a_1 < a_2.$$

Двойная вертикальная черта или пунктир в центральной части схемы ГЭ между символами двух электролитов обозначает межфазную границу, на которой возможно образование диффузионного потенциала. Если диффузионный потенциал элиминирован (сведен к нулю), пишется двойная вертикальная черта, в противном случае – пунктирная линия.

Гальванический элемент (1.7.1) составлен из окислительно-восстановительного электрода $\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} \mid (\text{Pt})$ и сульфатсеребряного электрода второго рода, обратимого относительно аниона, $\text{SO}_4^{2-} \mid \text{Ag}_2\text{SO}_4, \text{Ag}$, он является химическим ГЭ с переносом. Гальванический элемент (1.7.2) относится к типу концентрационных ГЭ с переносом. Здесь одинаковые медные электроды опущены в растворы своей соли, которые различаются между собой только активностями (концентрациями).

Если ГЭ составлены из электродов, опущенных в один и тот же раствор (элементы без переноса или без жидкостного соединения), то в их схемах двойная вертикальная черта или пунктир отсутствуют:



Гальванический элемент (1.7.3) составлен из двух амальгамных электродов, различающихся между собой активностями цинка в амальгаме ($a_1 > a_2$), и относится к классу концентрационных ГЭ без переноса.

Правила записи электродного потенциала (не путать с записью электрода!) следующие: символ потенциала E записывается с нижним индексом, обозначающим окисленную и восстановленную формы веществ на электроде. Вначале записывается окисленная форма, затем, после вертикальной черты, – восстановленная форма вещества. Материал инертного электрода, если таковой присутствует, не указывается.

Чтобы не ошибиться в записи электродного потенциала, необходимо отчетливо представлять себе электрохимическую реакцию, протекающую на соответствующем электроде. Как уже отмечалось в подразд. 1.2, она записывается в виде процесса *восстановления* так,

чтобы в левой части уравнения оказалась окисленная форма, а в правой – восстановленная форма вещества.

Например, для хлорного электрода $\text{Cl}^- | \text{Cl}_2(\text{Pt})$, входящего в состав ГЭ (1.3.1), в соответствии с протекающим на нем процессом восстановления потенциал запишется следующим образом: $E_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}$.

Процессы восстановления для электродов элемента, изображенного схемой (1.7.1), следующие:



Потенциалы соответствующих электродов обозначаются

$$E_{\text{Sn}^{4+}|\text{Sn}^{2+}} \quad \text{и} \quad E_{\text{Ag}_2\text{SO}_4|\text{Ag},\text{SO}_4^{2-}}.$$

Процессы восстановления на электродах концентрационного амальгамного элемента, изображенного схемой (1.7.3), запишутся одинаково, так как одинакова природа этих электродов:



Записанное уравнение выражает процесс восстановления катионов цинка, находящихся в растворе, до металлического цинка, образующего на каждом из электродов амальгаму с различным содержанием в ней металла.

Потенциалы амальгамных цинковых электродов обозначаются:

$$E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}(\text{Hg})} \quad \text{или} \quad E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn},\text{Hg}}.$$

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИН ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ, ЭДС ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЕЩЕСТВ И РЕАКЦИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УРАВНЕНИЯ НЕРНСТА (ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ)

2.1. Примеры решения задач к подразделам 1.2–1.4

При расчетах величин электродных потенциалов и ЭДС ГЭ необходимо иметь в виду следующее.

Активности ионов в растворах сильных электролитов принимаются равными средним ионным активностям a_{\pm} растворов электролитов и рассчитываются по известной моляльной концентрации m раствора сильного электролита:

$$a_{\pm} = m\nu_{\pm}\gamma_{\pm}, \quad (2.1.1)$$

где ν_{\pm} – средний ионный стехиометрический коэффициент электролита, равный среднему геометрическому от числа катионов ν_{+} и ν_{-} в молекуле сильного электролита:

$$\nu_{\pm} = (\nu_{+} \cdot \nu_{-})^{\frac{1}{\nu_{+} + \nu_{-}}}; \quad (2.1.2)$$

γ_{\pm} – средний ионный коэффициент активности сильного электролита, он находится в справочной табл. 72 [10] для данного значения m . Для очень разбавленных ($m \leq 0,02$ моль/кг H_2O) растворов электролитов γ_{\pm} рассчитывается по уравнению Дебая – Хюккеля:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_{+} \cdot z_{-}| \sqrt{I}, \quad (2.1.3)$$

z_{+} и z_{-} – зарядовые числа катиона и аниона соответственно; A – константа, равная 0,509 для водных растворов при температуре 298 К; I – ионная сила раствора сильного электролита

$$I = 1/2 \sum m_i z_i^2, \quad (2.1.4)$$

m_i – моляльная концентрация ионов данного вида; z_i – зарядовые числа ионов данного вида.

Активность газообразного вещества на электродах *численно* равна давлению газа, если оно составляет порядка 1 атм или меньше; при высоком давлении активность *численно* равна летучести газа: $a_i = p_i$ для идеального и $a_i = f_i$ для реального газа. Не следует забывать о

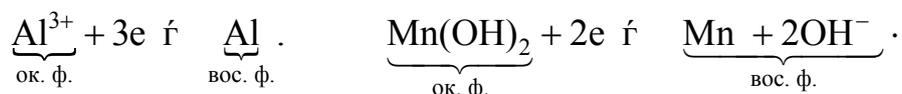
том, что по определению активность – безразмерная величина, так как она рассчитывается по отношению к стандартному значению давления p_i° или летучести f_i° , равному 1 атм: $a_i = p_i / p_i^\circ$ и $a_i = f_i / f_i^\circ$. Поэтому для газообразных веществ вместо активности записывается не сами давление или летучесть, а их численные значения, не имеющие при себе единиц измерения «атм».

Активность индивидуальных твердых и жидких веществ как фаз постоянного состава принимается равной единице. Поэтому $a_{\text{Hg(ж)}} = 1$; $a_{\text{Zn(ТВ)}} = 1$; $a_{\text{AgCl(ТВ)}} = 1$ и т. д.

Значения стандартных электродных потенциалов E° берутся в табл. 79 [10].

Пример 2.1.1. Имеются два электрода: AlCl_3 (р-р) | Al и KOH (р-р) | Mn(OH)_2 , Mn. Молярная концентрация растворов AlCl_3 и KOH одинакова и равна 0,1 моль/кг H_2O . $T = 298$ К. Составьте элемент из этих электродов, укажите анод и катод. В каком направлении имеют тенденцию перемещаться электроны во внешней цепи элемента? Запишите уравнения электродных процессов и окислительно-восстановительной реакции в элементе. Рассчитайте ЭДС элемента.

Решение. Процессы восстановления на электродах:



$$v_{\pm}(\text{AlCl}_3) = \sqrt[4]{27} = 2,2795. \quad a_{\pm}(\text{AlCl}_3) = 0,1 \cdot 2,2795 \cdot 0,337 = 0,0768.$$

$$E_{\text{Al}^{3+}|\text{Al}} = E^\circ + \frac{0,059}{3} \lg \frac{a_{\text{Al}^{3+}}}{a_{\text{Al}}} = E^\circ + \frac{0,059}{3} \lg a_{\text{Al}^{3+}}. \quad (2.1.5)$$

$$a_{\text{Al}} = 1; \quad a_{\text{Al}^{3+}} = a_{\pm}(\text{AlCl}_3) = 0,0768.$$

$$E_{\text{Al}^{3+}|\text{Al}} = -1,662 \text{ В} + \frac{0,059}{3} \text{ В} \cdot \lg 0,0768 = -1,662 \text{ В} - 0,022 \text{ В} = -1,684 \text{ В}.$$

$$v_{\pm}(\text{KOH}) = 1; \quad a_{\pm}(\text{KOH}) = 0,1 \cdot 1 \cdot 0,798 = 0,0798.$$

$$E_{\text{Mn(OH)}_2|\text{Mn,OH}^-} = E^\circ + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Mn(OH)}_2}}{a_{\text{Mn}} \cdot a_{\text{OH}^-}^2}. \quad a_{\text{Mn(OH)}_2} = a_{\text{Mn}} = 1;$$

$$a_{\text{OH}^-} = a_{\pm}(\text{KOH}). \quad E_{\text{Mn(OH)}_2|\text{Mn,OH}^-} = E^\circ - \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{OH}^-}^2. \quad (2.1.6)$$

$$E_{\text{Mn(OH)}_2|\text{Mn,OH}^-} = E^\circ - 0,059 \lg a_{\text{OH}^-}. \quad (2.1.7)$$

$$\begin{aligned} E_{\text{Mn(OH)}_2|\text{Mn,OH}^-} &= -1,55 \text{ В} - 0,059 \text{ В} \cdot \lg 0,0798 = \\ &= -1,55 \text{ В} + 0,06 \text{ В} = -1,49 \text{ В}. \end{aligned}$$

$E_{\text{Al}^{3+}|\text{Al}} < E_{\text{Mn(OH)}_2|\text{Mn,OH}^-}$, поэтому алюминиевый электрод первого рода, обратимый относительно катиона Al^{3+} , будет играть роль анода, а гидроксидмарганцевый электрод, обратимый относительно аниона OH^- , – роль катода. Во внешней цепи элемента электроны будут иметь тенденцию перемещаться по направлению от алюминиевого к гидроксидмарганцевому электроду.

Схема элемента: $\text{Al} | \text{AlCl}_3 \parallel \text{KOH} | \text{Mn(OH)}_2, \text{Mn}$.

Процессы на электродах:

анод: $\text{Al} \square \text{Al}^{3+} + 3\text{e}$;

катод: $\text{Mn(OH)}_2 + 2\text{e} \square \text{Mn} + 2\text{OH}^-$.

Прежде чем сложить уравнения электродных процессов, уравниваем число отданных и принятых электронов: $z = 6$ моль экв вещества (электронов). Суммарное уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей в элементе, запишется следующим образом:



Следует иметь в виду, что ионы Al^{3+} и OH^- находятся в разных растворах, поэтому нерастворимый гидроксид Al(OH)_3 в элементе не образуется.

В заданных условиях алюминий в данном элементе проявляет более сильные восстановительные свойства по сравнению с марганцем, восстанавливая катионы Mn^{2+} в гидроксиде Mn(OH)_2 до металлического марганца.

Пример 2.1.2. Имеются те же электроды, что и в предыдущем примере, но моляльная концентрация раствора AlCl_3 увеличена до 1 моль/кг H_2O , а раствора KOH – до 11 моль/кг H_2O . Дайте ответы на те же вопросы, которые поставлены в примере 2.1.1. Прокомментируйте результат.

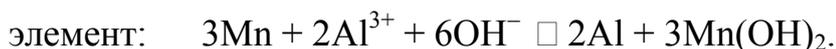
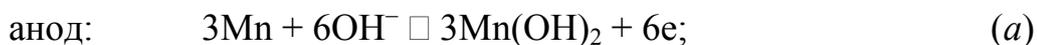
Решение. $a_{\pm}(\text{AlCl}_3) = 1 \cdot 2,2795 \cdot 0,539 = 1,2287$.

$$E_{\text{Al}^{3+}|\text{Al}} = -1,662 \text{ В} + \frac{0,059}{3} \text{ В} \cdot \lg 1,2287 = -1,662 \text{ В} + 0,002 \text{ В} = -1,66 \text{ В}.$$

$$a_{\pm}(\text{KOH}) = 11 \cdot 1 \cdot 8,10 = 89,1.$$

$$E_{\text{Mn(OH)}_2 | \text{Mn, OH}^-} = -1,558 \text{ В} - 0,059 \text{ В} \cdot \lg 89,1 = \\ = -1,55 \text{ В} - 0,12 \text{ В} = -1,67 \text{ В}.$$

Теперь, при других, по сравнению с предыдущим примером, концентрациях растворов для электродных потенциалов имеет место неравенство $E_{\text{Al}^{3+} | \text{Al}} > E_{\text{Mn(OH)}_2 | \text{Mn, OH}^-}$, поэтому в схеме ГЭ электроды поменяются местами: $\text{Mn, Mn(OH)}_2 | \text{KOH} \parallel \text{AlCl}_3 | \text{Al}$. Роль анода будет выполнять электрод второго рода, обратимый относительно аниона. Хотя и ненамного, но тенденция к окислению на этом электроде будет выражена сильнее, чем на алюминиевом, поэтому, окисляясь до Mn(OH)_2 , Mn будет восстанавливать катионы Al^{3+} в растворе AlCl_3 до металлического алюминия:



К о м м е н т а р и й к примерам 2.1.1 и 2.1.2. Обращение знаков электродов в элементе и изменение направления протекающих на них процессов на противоположное при заданном изменении концентрации растворов связаны с разным характером влияния активности электролита на величину электродного потенциала у двух различных типов электродов. Анализ уравнения Нернста (1.4.2) для электрода первого рода, обратимого относительно катиона, показывает, что потенциал электрода увеличивается при увеличении концентрации раствора электролита. Для любого электрода первого рода, обратимого относительно катиона, справедливо следующее утверждение: *чем больше активность катиона в растворе (или активность самого раствора), тем больше величина потенциала электрода и тем слабее проявляется на электроде тенденция к окислению металла электрода (электрод становится менее сильным восстановителем).*

Из уравнения Нернста (1.4.8) для электрода второго рода вытекает противоположный вывод, справедливый для любого электрода данного типа: *чем больше активность аниона в растворе (или активность самого раствора), тем меньше величина потенциала электрода и тем сильнее проявляется на электроде тенденция к окислению металла электрода (электрод становится более сильным восстановителем).*

Увеличив концентрацию раствора AlCl_3 от 0,1 до 1 моль/кг H_2O , мы несколько повысили величину $E_{\text{Al}^{3+}|\text{Al}}$ и ослабили восстановительные свойства металлического алюминия и тенденцию к его окислению; увеличив моляльную концентрацию раствора щелочи KOH от 0,1 до 11 моль/кг H_2O , мы уменьшили величину $E_{\text{Mn}(\text{OH})_2|\text{Mn},\text{OH}^-}$ и тем самым ослабили окислительные свойства гидроксидмарганцевого электрода и тенденцию к восстановлению $\text{Mn}(\text{OH})_2$ на этом электроде. В итоге направление самопроизвольной окислительно-восстановительной реакции в элементе изменилось на противоположное.

Полученный результат можно пояснить и чисто термодинамически, не прибегая к анализу уравнения Нернста, но используя принцип Ле Шателье (очень важно уметь применять этот термодинамический принцип для объяснения характера влияния активностей реагентов на направление электродных процессов!). Из уравнения электродной реакции (а) видно, что равновесие обратимого процесса окисления на электроде $\text{KOH} (\text{p-p}) | \text{Mn}(\text{OH})_2$, Mn смещается вправо при увеличении концентрации раствора KOH : чем больше KOH добавляется в раствор, тем сильнее проявляется тенденция к окислению металлического марганца до его гидроксида. Из уравнения электродной реакции (б) следует, что увеличение концентрации AlCl_3 смещает равновесие обратимого процесса на электроде $\text{AlCl}_3 (\text{p-p}) | \text{Al}$ также вправо, но при этом усиливается тенденция к восстановлению исходного реагента (ионов Al^{3+}) до металлического алюминия. Таким образом, мы пришли к тому же выводу, который был получен путем анализа выражений для электродных потенциалов.

Пример 2.1.3. ЭДС гальванического элемента



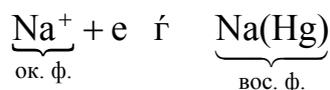
составленного из амальгамного натриевого электрода и насыщенного каломельного электрода, при $T = 298 \text{ K}$ равна 2,12 В. Моляльная концентрация раствора NaOH равна 0,2 моль/кг H_2O ; активность натрия в амальгаме равна 0,3. Рассчитайте величину стандартного потенциала амальгамного электрода. Запишите уравнения электродных процессов и реакции в элементе.

Решение. Каломельный электрод является по условию насыщенным электродом, поэтому

$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg},\text{Cl}^- (\text{насыщ. p-p})} = 0,2415 \text{ В (табл. 79 [10])}.$$

$$a_{\pm} (\text{NaOH}) = 0,2 \cdot 0,727 = 0,1454; \quad a_{\pm} (\text{Na}^+) = a_{\pm} (\text{NaOH}) = 0,1454.$$

Потенциал амальгамного электрода зависит от активности катиона металла в растворе и активности металла в амальгаме в соответствии с электродным процессом:



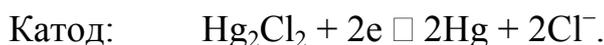
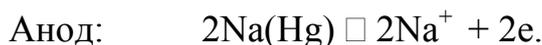
$$E_{\text{Na}^+|\text{Na(Hg)}} = E_{\text{Na}^+|\text{Na(Hg)}}^\circ + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Na}^+}}{a_{\text{Na(Hg)}}}$$

$$E = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg, Cl}^-} - E_{\text{Na}^+|\text{Na(Hg)}}$$

$$E_{\text{Na}^+|\text{Na(Hg)}} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg, Cl}^-} - E = 0,2415 \text{ В} - 2,128 \text{ В} = -1,8865 \text{ В.}$$

$$-1,8865 \text{ В} = E_{\text{Na}^+|\text{Na(Hg)}}^\circ + 0,059 \lg \frac{0,1454}{0,3}$$

$$E_{\text{Na}^+|\text{Na(Hg)}}^\circ = -1,8865 \text{ В} + 0,0186 \text{ В} = -1,8679 \text{ В.}$$



Пример 2.1.4. ЭДС элемента $(\text{Pt})\text{H}_2 | \text{HCl (p-p)} | \text{AgCl (тв)}, \text{Ag}$ равна 0,3524 В при $T = 298 \text{ К}$. Давление водорода равно 1 атм, молярная концентрация соляной кислоты равна 0,1 моль/кг H_2O .

Определите: а) среднюю ионную активность соляной кислоты; б) средний ионный коэффициент активности соляной кислоты при данной концентрации раствора; в) рН кислоты. Запишите уравнения электродных процессов и реакции в элементе.

Решение. а) $E_{\text{H}^+|\text{H}_2}^\circ = 0$; $E_{\text{AgCl}|\text{Ag, Cl}^-}^\circ = 0,222 \text{ В}$.

Процессы восстановления на электродах:



$$E_{\text{H}^+|\text{H}_2} = E^\circ + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2}}$$

Так как $a_{\text{H}_2} = p_{\text{H}_2} = 1$, а $E_{\text{СВЭ}}^{\circ} = 0$, то $E_{\text{H}^+|\text{H}_2} = \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{H}^+}^2 = 0,059 \lg a_{\text{H}^+}$.

$$E_{\text{AgCl}|\text{Ag,Cl}^-} = E^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Ag}}^2 \cdot a_{\text{Cl}^-}^2} E^{\circ} - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}.$$

$$E_{\Gamma\Theta} = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} = E_{\text{AgCl}|\text{Ag,Cl}^-} - E_{\text{H}^+|\text{H}_2} = E_{\text{Ag}|\text{Ag,Cl}^-}^{\circ} - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-} - 0,059 \lg a_{\text{H}^+} = E_{\text{Ag}|\text{Ag,Cl}^-}^{\circ} - 0,059 \lg(a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}).$$

Так как $a_{\text{H}^+} = a_{\text{Cl}^-} = a_{\pm}(\text{HCl})$, то $E = E_{\text{AgCl}|\text{Ag,Cl}^-}^{\circ} - 0,059 \lg a_{\pm}^2$.

Отсюда

$$\lg a_{\pm}^2 = \frac{E_{\text{AgCl}|\text{Ag,Cl}^-}^{\circ} - E}{0,059} = \frac{0,222 \text{ В} - 0,352 \text{ В}}{0,059 \text{ В}} = -2,210;$$

$$a_{\pm}(\text{HCl}) = 0,0785.$$

б) По формуле (2.1.1) находим $\gamma_{\pm}(\text{HCl})$. ν_{\pm} для HCl равен 1, поэтому $\gamma_{\pm}(\text{HCl}) = a_{\pm}(\text{HCl}) / m(\text{HCl}) = 0,0785 / 0,1 = 0,785$.

в) $\text{pH} = -\lg a_{\pm}(\text{HCl}) = -\lg a(\text{H}^+) = -\lg 0,0785 = 1,11$.

Уравнения электродных процессов и реакции в элементе:

анод: $\text{H}_2 \square 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$;

катод: $2\text{AgCl} + 2\text{e}^- \square 2\text{Ag} + 2\text{Cl}^-$;

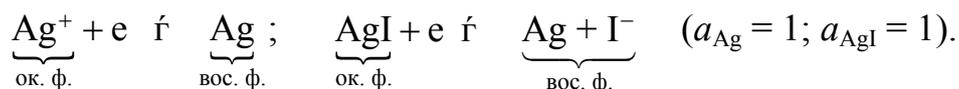
элемент: $\text{H}_2 + 2\text{AgCl} \square 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- + 2\text{Ag}$.

Комментарий. Пример 2.1.4 иллюстрирует возможность экспериментального определения средней ионной активности и среднего ионного коэффициента активности сильного электролита путем экспериментального измерения ЭДС гальванических элементов. В общем случае измерение ЭДС является очень важным методом определения a_{\pm} и γ_{\pm} сильных электролитов.

Пример 2.1.5. Имеется гальванический элемент без переноса $\text{Ag, AgI (тв)}|\text{AgI (насыщ. р-р)}|\text{Ag}$ при $T = 298 \text{ К}$. Определите: а) ЭДС элемента; б) произведение растворимости AgI; в) растворимость AgI в воде при данной температуре. Запишите уравнения электродных процессов и реакции в элементе.

Решение. а) $E_{\text{AgI}|\text{Ag,I}^-}^{\circ} = -0,152 \text{ В}$; $E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^{\circ} = 0,799 \text{ В}$.

Процессы восстановления на электродах:



Анодом в элементе является электрод второго рода, обратимый относительно аниона I^- :

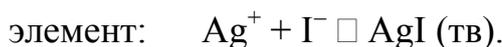
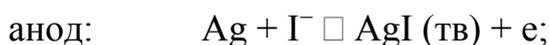
$$E_{\text{AgI}|\text{Ag},\text{I}^-} = E_{\text{AgI}|\text{Ag},\text{I}^-}^{\circ} + 0,059 \lg \frac{a_{\text{AgI}}}{a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{I}^-}} = E_{\text{AgI}|\text{Ag},\text{I}^-}^{\circ} + 0,059 \lg \frac{1}{a_{\text{I}^-}}. \quad (2.1.8)$$

Катод – электрод первого рода, обратимый относительно катиона Ag^+ :

$$E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^{\circ} = + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+}. \quad (2.1.9)$$

Оба электрода опущены в один и тот же насыщенный раствор труднорастворимой соли AgI .

Процессы на электродах и в элементе:



Уравнение для суммарной реакции, протекающей в элементе, – это уравнение *равновесного гетерогенного* процесса, который имеет место в насыщенном растворе любого труднорастворимого вещества. Так как $a_{\text{AgI}} = 1$, то термодинамическая константа равновесия K_a для процесса в элементе равна: $K_a = (a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{I}^-})^{-1}$. С другой стороны, это же равновесие характеризуется произведением растворимости ПР_{AgI} :

$$\text{ПР}_{\text{AgI}} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{I}^-} = \frac{1}{K_a}. \quad (2.1.10)$$

a_{Ag^+} и a_{I^-} в последнем выражении – *равновесные* активности ионов в насыщенном растворе соли.

Для гетерогенного равновесия в насыщенном растворе $\Delta G = 0$. Отсюда вытекает очень важный результат относительно величины ЭДС элемента: $\Delta G = -zFE$; $E = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} = 0$. Это значит, что для данного ГЭ $E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} = E_{\text{AgI}|\text{Ag},\text{I}^-}$. Следовательно, тенденция к переносу электронов от одного электрода к другому при установившемся равновесии в насыщенном растворе полностью отсутствует.

Итак, ответ на вопрос а) в условии задачи следующий: ЭДС элемента равна нулю, ток в цепи элемента отсутствует.

б) Поскольку электродные потенциалы обоих электродов равны по величине, приравниваем между собой правые части уравнений (2.1.8) и (2.1.9):

$$E_{\text{AgI}|\text{Ag,I}^-}^{\circ} + 0,059 \lg \frac{1}{a_{\text{I}^-}} = E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^{\circ} + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+}.$$

Отсюда получаем, что $E_{\text{AgI}|\text{Ag,I}^-}^{\circ} - E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^{\circ} = 0,059 \lg(a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{I}^-})$.

Учитывая выражение (2.1.10) для ПР, имеем окончательно

$$E_{\text{AgI}|\text{Ag,I}^-}^{\circ} - E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^{\circ} = 0,059 \lg \text{ПР}_{\text{AgI}}. \quad (2.1.11)$$

$\lg \text{ПР}_{\text{AgI}} = (-0,152 \text{ В} - 0,799 \text{ В}) / 0,059 \text{ В} = -16,12$, откуда $\text{ПР}_{\text{AgI}} = 7,61 \cdot 10^{-17} \text{ (моль/л)}^2$.

в) Обозначим растворимость соли в воде буквой S . Из уравнения гетерогенного равновесия в элементе следует, что $S = a_{\pm}(\text{AgI}) = a_{\text{Ag}^+} = a_{\text{I}^-}$. Отметим при этом, что $a_{\pm}(\text{AgI})$ – это активность той части AgI , которая находится в растворе (не следует путать ее с $a(\text{AgI}) = 1$ для твердой соли, находящейся в осадке). Из выражения для ПР следует, что $S = \sqrt[2]{\text{ПР}} = 8 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}$.

Комментарий

1. Выражение (2.1.11) можно обобщить для любого труднорастворимого вещества $\text{M}_{\nu_+} \text{X}_{\nu_-}$, для которого в насыщенном растворе имеет место гетерогенное равновесие



В общем случае это выражение выглядит следующим образом:

$$E_{\text{M}_{\nu_+} \text{X}_{\nu_-} | \text{M}, \text{X}^{z_-}}^{\circ} - E_{\text{M}^{z_+} | \text{M}}^{\circ} = \frac{0,059}{z} \lg \text{ПР}_{\text{M}_{\nu_+} \text{X}_{\nu_-}}, \quad T = 298 \text{ К}. \quad (2.1.13)$$

$$E_{\text{M}_{\nu_+} \text{X}_{\nu_-} | \text{M}, \text{X}^{z_-}}^{\circ} - E_{\text{M}^{z_+} | \text{M}}^{\circ} = \frac{RT}{zF} \ln \text{ПР}_{\text{M}_{\nu_+} \text{X}_{\nu_-}}, \quad T - \text{любая}. \quad (2.1.14)$$

В уравнениях (2.1.13) и (2.1.14) $E_{\text{M}_{\nu_+} \text{X}_{\nu_-} | \text{M}, \text{X}^{z_-}}^{\circ}$ – стандартный потенциал электрода второго рода $\text{X}^{z_-} | \text{M}_{\nu_+} \text{X}_{\nu_-}, \text{M}$, обратимого относи-

тельно аниона X^{z-} ; $E_{M^{z+}|M}^{\circ}$ – стандартный потенциал электрода первого рода $M^{z+}|M$, обратимого относительно катиона M^{z+} ; z_+ и z_- – зарядовые числа катиона и аниона соответственно; z – число моль экв веществ в уравнениях электродных процессов или в уравнении (2.1.12) для равновесия в насыщенном растворе $M_{v_+} X_{v_-}$.

Например, для труднорастворимого соединения Ag_2CrO_4 ПР = $a_{Ag^+}^2 \cdot a_{CrO_4^{2-}}$; $z_+ = 1$ элем. зар./част.; $z_- = -2$ элем. зар./част.

В насыщенном растворе хромата серебра Ag_2CrO_4 существует равновесие:



Оно может иметь место в ГЭ $Ag, Ag_2CrO_4 (тв) | Ag_2CrO_4 (насыщ. р-р) | Ag$. Процессы на электродах и уравнение (2.1.13) для данного элемента:



$$E_{Ag_2CrO_4|Ag, CrO_4^{2-}}^{\circ} - E_{Ag^+|Ag}^{\circ} = \frac{RT}{2F} \ln(a_{Ag^+}^2 \cdot a_{CrO_4^{2-}}), \quad T - \text{любая.}$$

Итак, уравнения (2.1.13) и (2.1.14) дают связь между произведением растворимости вещества и стандартными электродными потенциалами двух соответствующих этому веществу электродов: один из них является электродом второго рода, обратимым относительно аниона, входящего в состав труднорастворимого соединения; другой – электродом первого рода, обратимым относительно катиона, входящего в состав этого же вещества. Разумеется, для большинства хорошо изученных соединений нет смысла проводить по уравнениям (2.1.13) и (2.1.14) расчеты величин E° или ПР – их можно легко найти в справочных таблицах. Однако уравнения подобного типа очень полезны в методическом плане. Их вывод для каждого конкретного случая позволяет проследить, насколько глубоко усвоены представления о двух важнейших типах электродов – первого и второго рода.

2. Рассмотрим гетерогенное равновесие (2.1.12) в насыщенном растворе AgI , отвлекаясь от процессов на электродах в элементе $Ag, AgI (тв) | AgI (насыщ. р-р) | Ag$ и «забыв» о соответствующих этим процессам уравнениях Нернста. Для стандартного изменения энергии Гиббса ΔG° равновесия $Ag^+ + I^- \rightleftharpoons AgI (тв)$ при любой температуре справедливы выражения $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_a$ и $\Delta G^{\circ} = -zFE^{\circ}$. Объединив

два последних уравнения, получим: $RT \ln K_a = zFE^\circ$. С учетом (2.1.10) $\ln K_a = -\ln \text{ПП}$. Тогда $-RT \ln \text{ПП}_{\text{AgI}} = zFE^\circ$ и $E^\circ = -(RT / zF) \ln \text{ПП}_{\text{AgI}}$. Поскольку $E^\circ = E^\circ_{\text{к}} - E^\circ_{\text{а}} = E^\circ_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} - E^\circ_{\text{AgI}|\text{Ag}, \Gamma}$, то окончательно имеем:

$$E^\circ_{\text{AgI}|\text{Ag}, \Gamma} - E^\circ_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} = \frac{RT}{zF} \ln \text{ПП}_{\text{AgI}} \quad (z = 1 \text{ моль экв}).$$

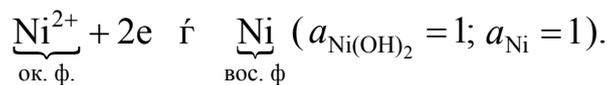
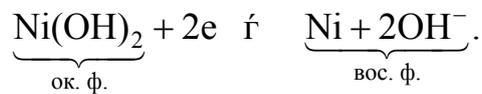
Последнее соотношение есть не что иное, как выражение (2.1.11), записанное для любой температуры T .

Таким образом, из чисто *термодинамических* соображений мы пришли к тому же результату, который ранее был получен на основании уравнений Нернста для соответствующих электродов. Это является убедительным подтверждением того факта, что в основе представлений об электродвижущей силе и электродных потенциалах лежат *термодинамические принципы*.

Пример 2.1.6. ЭДС элемента $\text{Ni}, \text{Ni}(\text{OH})_2 | \text{KOH} \parallel \text{NiSO}_4 | \text{Ni}$ равна 0,388 В при $T = 298$ К. Молярные концентрации растворов электролитов (моль/кг H_2O) равны: $m(\text{KOH}) = 0,1$; $m(\text{NiSO}_4) = 0,2$. Определите произведение растворимости и растворимость гидроксида никеля. Запишите уравнения электродных процессов и реакции в элементе.

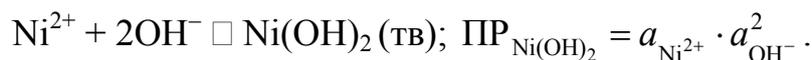
Решение. $E^\circ_{\text{Ni}(\text{OH})_2|\text{Ni}, \text{OH}^-} = -0,720$ В; $E^\circ_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}} = -0,250$ В.

Процессы восстановления на электродах:



$$\begin{aligned} E_{\text{Ni}(\text{OH})_2|\text{Ni}, \text{OH}^-} &= E^\circ_{\text{Ni}(\text{OH})_2|\text{Ni}, \text{OH}^-} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Ni}(\text{OH})_2}}{a_{\text{Ni}} \cdot a_{\text{OH}^-}^2} = \\ &= E^\circ_{\text{Ni}(\text{OH})_2|\text{Ni}, \text{OH}^-} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{a_{\text{OH}^-}^2}. \quad E_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}} = E^\circ_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}} + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Ni}^{2+}}. \end{aligned}$$

Раствор щелочи KOH , в который опущен гидроксидникелевый электрод второго рода, насыщен по отношению к труднорастворимому гидроксиду никеля, поэтому в растворе существует равновесие типа (2.1.12):



При этом следует иметь в виду, что концентрация ионов OH^- складывается из двух величин: 1) концентрации ионов OH^- , образовавшихся при растворении гидроксида никеля; 2) концентрации ионов OH^- , образовавшихся в результате диссоциации щелочи KOH . Вторая составляющая концентрации гидроксильных ионов намного превышает первую, так как гидроксид никеля – труднорастворимое соединение. Поэтому можно считать, что равновесная активность ионов OH^- в насыщенном растворе $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в присутствии сильного электролита KOH равна средней ионной активности *раствора щелочи* $a_{\pm}(\text{KOH})$. Именно эту величину и следует подставлять в уравнение Нернста для гидроксидникелевого электрода второго рода.

Записываем выражение для ЭДС элемента:

$$E = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} = E_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}} - E_{\text{Ni}(\text{OH})_2|\text{Ni},\text{OH}^-} = \\ = E_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}}^{\circ} - E_{\text{Ni}(\text{OH})_2|\text{Ni},\text{OH}^-}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg(a_{\text{Ni}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^2).$$

Здесь записаны активности ионов в *разных* растворах, поэтому эти ионы не находятся в равновесии и произведение их активностей не равно ПР: $a_{\text{Ni}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^2 \neq \text{ПР}_{\text{Ni}(\text{OH})_2}$! Заменяем активности ионов средними ионными активностями электролитов:

$$E = E_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}}^{\circ} - E_{\text{Ni}(\text{OH})_2|\text{Ni},\text{OH}^-}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg [a_{\pm}(\text{NiSO}_4) \cdot a_{\pm}(\text{KOH})].$$

Теперь запишем общее соотношение (2.1.13) для стандартных потенциалов электродов первого и второго рода, полученное в предыдущем примере; для нашего гидроксидникелевого электрода оно имеет вид:

$$E_{\text{Ni}(\text{OH})_2|\text{Ni},\text{OH}^-}^{\circ} - E_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}}^{\circ} = \frac{0,059}{2} \lg \text{ПР}_{\text{Ni}(\text{OH})_2}.$$

Подставляя его в выражение для ЭДС элемента, получаем

$$E = \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\pm}(\text{NiSO}_4) \cdot a_{\pm}^2(\text{KOH})}{\text{ПР}_{\text{Ni}(\text{OH})_2}}.$$

Решаем это уравнение относительно ПР, предварительно найдя значения a_{\pm} растворов сильных электролитов: $a_{\pm}(\text{NiSO}_4) = 0,2 \cdot 1 \times \times 0,105 = 0,021$. $a_{\pm}(\text{KOH}) = 0,1 \cdot 1 \cdot 0,798 = 0,079$.

$$\lg \Pi P_{\text{Ni(OH)}_2} = \left\{ \frac{0,059}{2} \lg [a_{\pm}(\text{NiSO}_4) \cdot a_{\pm}(\text{KOH})] - E \right\} \cdot \frac{2}{0,059} = -15,92.$$

$$\Pi P_{\text{Ni(OH)}_2} = 1,2 \cdot 10^{-16} \text{ (моль/л)}^3. S_{\text{Ni(OH)}_2} = a_{\text{Ni}^{2+}}; a_{\text{OH}^-} = 2 a_{\text{Ni}^{2+}}.$$

Поэтому

$$\Pi P_{\text{Ni(OH)}_2} = 4 a_{\text{Ni}^{2+}}^3 \text{ и } S_{\text{Ni(OH)}_2} = \sqrt[3]{\Pi P / 4} = 4,9 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

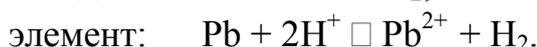
Процессы на электродах и уравнение реакции в элементе:



Пример 2.1.7. При $T = 298 \text{ К}$ имеем элемент с переносом $\text{Pb} | \text{Pb(NO}_3)_2 \text{ (p-p)} \parallel \text{HCl (p-p)} | \text{H}_2(\text{Pt})$. Молярная концентрация раствора нитрата свинца равна 1 моль/кг H_2O ; водородный электрод опущен в раствор кислоты с $\text{pH} = 1$ и находится под давлением водорода, равным 1,5 атм.

Запишите уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей в элементе, рассчитайте стандартную ЭДС и ЭДС при заданных условиях. Сравните тенденции к самопроизвольному протеканию реакции в стандартных условиях и в условиях, заданных в опыте. Как влияет уменьшение давления водорода на направление самопроизвольной реакции?

Решение. Записываем процессы на электродах и уравнение реакции для произвольно выбранного пробега, когда $z = 2$ моль экв:



Из табл. 79 справочника [10] выписываем значения стандартных электродных потенциалов: $E_{\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}}^\circ = -0,126 \text{ В}; E_{\text{H}^+|\text{H}_2}^\circ = 0 \text{ В}.$

По формуле (1.2.11) находим стандартную ЭДС элемента:

$$E^\circ = E_{\text{к}}^\circ - E_{\text{а}}^\circ = 0 + 0,126 = 0,126 \text{ В}.$$

Записываем уравнение (1.1.14) для ЭДС элемента:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Pb}} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{Pb}^{2+}} \cdot a_{\text{H}_2}}.$$

В этом уравнении $a_{\text{Pb}} = 1$; $a_{\text{H}_2} = p_{\text{H}_2} = 1,5$. Так как $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg a_{\pm}(\text{HCl}) = 1$, то $a_{\text{H}^+} = 0,1$. $a_{\text{Pb}^{2+}} = a_{\pm} [\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$.

Чтобы найти среднюю ионную активность раствора нитрата свинца, по формуле (2.1.2) предварительно вычисляем v_{\pm} :

$$v_{\pm} [\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = (1^1 \cdot 2^2)^{1/3} = \sqrt[3]{4} = 1,5874.$$

Из табл. 72 [10] для $m = 1$ моль/кг H_2O берем значение среднего ионного коэффициента раствора электролита: $\gamma_{\pm} [\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = 0,11$. Далее по формуле (2.1.1) рассчитываем активность катионов свинца в растворе: $a_{\text{Pb}^{2+}} = 1 \cdot 1,5874 \cdot 0,11 = 0,1746$.

Подставляем значения активностей всех участников реакции в выражение (1.1.14) для ЭДС и находим значение ЭДС элемента при заданных условиях:

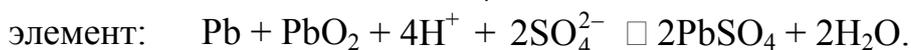
$$E = 0,126 \text{ В} + \frac{8,314 \text{ Дж/К} \cdot 298 \text{ К}}{2 \text{ моль экв} \cdot 96 485 \text{ Кл/моль экв}} \times \\ \times \ln \frac{0,1^2}{0,1746 \cdot 1,5} = 0,126 \text{ В} - 0,042 \text{ В} = 0,084 \text{ В}.$$

Сравним два полученных значения ЭДС: E существенно меньше E° (0,084 и 0,126). Это означает, что при стандартных условиях работы элемента тенденция к самопроизвольному протеканию реакции выражена намного сильнее, чем при условиях опыта.

Анализ выражения для ЭДС через активности веществ показывает, что при уменьшении давления водорода величина концентрационной составляющей ЭДС растет и, соответственно, растет ЭДС элемента. Следовательно, тенденция к растворению свинца в соляной кислоте усиливается при уменьшении давления водорода на электроде.

Пример 2.1.8. Рассчитайте максимальную величину электрической работы, которую способен совершить свинцовый аккумулятор $\text{Pb} | \text{PbSO}_4 (\text{тв}) | \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{р-р}) | \text{PbO}_2 (\text{тв}) | \text{Pb}$ при обратимом растворении 1 моль свинца на аноде. $T = 298 \text{ К}$, молярная концентрация серной кислоты в растворе равна 4,8 моль/кг H_2O (32,0 мас. %).

Решение. Записываем процессы на электродах и уравнение реакции в элементе:



Выражение (1.1.14) для ЭДС аккумулятора:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^4 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}^2 \cdot a_{\text{Pb}} \cdot a_{\text{PbO}_2}}{a_{\text{PbSO}_4}^2 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2}.$$

$a_{\text{Pb}} = a_{\text{PbO}_2} = a_{\text{PbSO}_4} = 1$; $z = \text{моль экв.}$ Тогда

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^4 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

$$E_{\text{PbSO}_4 | \text{Pb, SO}_4^{2-}}^\circ = -0,359 \text{ В.} \quad E_{\text{PbO}_2, \text{H}^+, \text{SO}_4^{2-} | \text{PbSO}_4, \text{H}_2\text{O}}^\circ = 1,685 \text{ В.}$$

$$E^\circ = E_{\text{к}}^\circ - E_{\text{а}}^\circ = 1,685 + 0,359 = 2,044 \text{ В.}$$

Концентрированные растворы электролитов не являются фазами постоянного состава по отношению к растворителю. Поэтому активность воды в 32,0%-ном растворе серной кислоты не равна единице. Активность воды вычисляем из давления ее насыщенного пара над раствором (p) и над чистой водой (p_0) методом, который изложен в [8] на с. 195: $a_{\text{H}_2\text{O}} = p / p_0$. Данные по давлению насыщенного пара воды над растворами серной кислоты при $T = 298 \text{ К}$ можно найти в справочной литературе. Получаем $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0,6$.

В справочной табл. 72 [10] находим для данной моляльной концентрации серной кислоты средний ионный коэффициент активности раствора H_2SO_4 : $\gamma_{\pm} = 0,200$. Далее рассчитываем активности участников электродного процесса:

$$a_{\pm}(\text{H}_2\text{SO}_4) = m v_{\pm} \gamma_{\pm} = 4,8 \cdot \sqrt[3]{4} \cdot 0,2 = 1,524.$$

$$a_{\text{H}^+} = a_{\text{SO}_4^{2-}} = a_{\pm}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,524.$$

Подставляем в выражение для ЭДС аккумулятора все числовые данные:

$$\begin{aligned} E &= 2,044 \text{ В} + \frac{8,314 \text{ Дж/моль} \cdot 298 \text{ К}}{1 \text{ моль экв} \cdot 96\,485 \text{ Кл/моль экв}} \cdot \ln \frac{a_{\pm}^3}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = \\ &= 2,044 \text{ В} + 0,0257 \text{ В} \cdot \ln \frac{1,524^3}{0,6} = 2,090 \text{ В.} \end{aligned}$$

По формуле (1.1.6) находим максимальную электрическую работу аккумулятора:

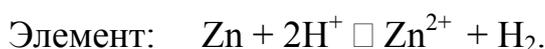
$$A'_{\text{макс}} = 2 \text{ моль экв} \cdot 96\,485 \text{ Кл/моль экв} \cdot 2,090 \text{ В} = 404,3 \text{ кДж.}$$

З а м е ч а н и е. Как следует из уравнения реакции, протекающей в элементе, 404,3 кДж – это работа, получаемая при потреблении в аккумуляторе 1 моль (207 г) свинца в гипотетических условиях бесконечно медленного (обратимого) протекания реакций на электродах. В реальных условиях генерации электрического тока, когда аккумулятор работает необратимо, производимая им работа, конечно, меньше 404,3 кДж.

2.2. Примеры решения задач к подразделам 1.5–1.6

П р и м е р 2.2.1. Элемент $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2 || \text{HCl} | \text{H}_2(\text{Pt})$ включает в себя СВЭ. Молярная концентрация раствора хлорида цинка равна 0,01 моль/кг H_2O . $T = 298 \text{ К}$. Рассчитать: а) ЭДС элемента; б) значения ΔG и ΔG° для реакции в элементе; в) значение средней ионной активности хлорида цинка, при котором будет отсутствовать тенденция к взаимодействию веществ на электродах.

Решение.



$$E^\circ_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = -0,763 \text{ В}; E^\circ_{\text{СВЭ}} = 0. E^\circ = E^\circ_{\text{к}} - E^\circ_{\text{а}} = 763 \text{ В.}$$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Zn}} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{H}_2}} = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}.$$

Последнее выражение получено при условии, что $a_{\text{Zn}} = 1$; $a_{\text{H}^+} = 1$; $a_{\text{H}_2} = p_{\text{H}_2} = 1$.

Находим $a_{\text{Zn}^{2+}} = a_{\pm}(\text{ZnCl}_2)$; $\nu_{\pm}(\text{ZnCl}_2) = \sqrt[3]{4}$; $\gamma_{\pm} = 0,71$ по табл. 72 [10].

По формуле (2.1.1) $a_{\pm} = 0,01 \sqrt[3]{4} \cdot 0,71 = 0,013$.

а) Определяем ЭДС.

$$\begin{aligned} E &= 0,763 \text{ В} - \frac{8,314 \text{ Дж/К} \cdot 298 \text{ К}}{2 \text{ моль экв} \cdot 96\,485 \text{ Кл/моль экв}} \cdot \ln 0,013 = \\ &= 0,763 \text{ В} + 0,056 \text{ В} = 0,819 \text{ В.} \end{aligned}$$

б) Из формулы (1.6.1) получаем

$$\Delta G = -2 \text{ моль экв} \cdot 96\,485 \text{ Кл/моль экв} \cdot 0,819 \text{ В} =$$

$$= -158\,042 \text{ Дж} = -158,04 \text{ кДж}.$$

Из формулы (1.6.2)

$$\Delta G^\circ = -2 \text{ моль экв} \cdot 96\,485 \text{ Кл/моль экв} \cdot 0,763 \text{ В} = -147,24 \text{ кДж}.$$

в) Отсутствие тенденции к самопроизвольному взаимодействию веществ на электродах означает, что система находится в состоянии равновесия. Следовательно, $\Delta G = 0$ и $E = 0$. Поэтому

$$E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} = 0; \quad \ln a_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{E^\circ \cdot 2F}{RT} =$$

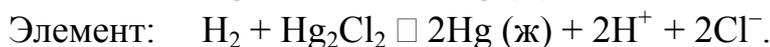
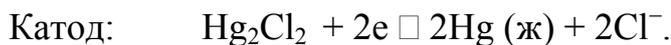
$$= \frac{0,763 \text{ В} \cdot 2 \text{ моль экв} \cdot 96\,485 \text{ Кл/моль экв}}{8,314 \text{ Дж/К} \cdot 298 \text{ К}} = 59,43.$$

$$a_{\text{Zn}^{2+}} \approx e^{59} \approx 6 \cdot 10^{25}. \quad a_{\pm}(\text{ZnCl}_2) \approx 6 \cdot 10^{25}.$$

Комментарий. Как видно из сравнения величин ΔG и ΔG° , тенденция к самопроизвольному протеканию реакции в элементе при заданных начальных условиях выражена немного сильнее, чем при стандартных. Эта тенденция усиливается по мере разбавления раствора хлорида цинка и уменьшения активности катионов Zn^{2+} в растворе. В общем случае, чем меньше активность катионов Zn^{2+} , тем больше величина ЭДС и тем более отрицательна величина ΔG реакции. Напротив, увеличение концентрации раствора хлорида цинка соответствует набору гальванических элементов с постепенно уменьшающимися значениями ЭДС. В пределе для достижения равновесия, когда ЭДС равна нулю ($E = 0$), необходимо иметь электролит с бесконечно большой активностью (концентрацией): $a > 10^{25}$! Это означает, что цинковый анод имеет тенденцию растворяться практически неограниченно. Полученный результат является общим для любых обратимых электродов: фактически все электроды в гальванических элементах работают в условиях, очень далеких от равновесия.

Пример 2.2.2. При 20°C стандартная ЭДС элемента без переноса $(\text{Pt})\text{H}_2 | \text{HCl} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$ равна $0,2692 \text{ В}$; при 30°C стандартная ЭДС равна $0,2660 \text{ В}$. Запишите уравнения электродных процессов и реакции, протекающей в элементе, а также выражение для K_a через равновесные активности веществ. Определите: а) dE° / dT ; б) E_{298}° ; в) ΔG_{298}° , ΔH_{298}° и ΔS_{298}° реакции в элементе; г) K_a при $T = 298 \text{ К}$.

Решение.



$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{Cl}^-}^2 \cdot a_{\text{Hg}}^2}{a_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}} = \frac{a_{\pm}^2(\text{HCl}) \cdot a_{\pm}^2(\text{HCl})}{p_{\text{H}_2}} = \frac{a_{\pm}^4(\text{HCl})}{p_{\text{H}_2}}.$$

а) $dE^\circ / dT = \Delta E^\circ / \Delta T = 0,2692 \text{ В} - 0,2660 \text{ В} / (293 \text{ К} - 303 \text{ К}) = -3,2 \cdot 10^{-4} \text{ В/К}.$

б) $E_{298}^\circ = E_{293}^\circ + (dE^\circ / dT)\Delta T = 0,2692 \text{ В} - 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ В/К} \cdot 5 \text{ К} = 0,2676 \text{ В}.$

в) $\Delta G_{298}^\circ = -zFE_{298}^\circ = -2 \text{ моль экв} \cdot 96\,485 \text{ Кл/моль экв} \times 0,2676 \text{ В} = -51,64 \text{ кДж}.$

По формуле (1.6.8) $\Delta H_{298}^\circ = -2 \text{ моль экв} \cdot 96\,485 \text{ Кл/моль экв} \times \{0,2676 \text{ В} - 298 \text{ К} \cdot (-3,2 \cdot 10^{-4} \text{ В/К})\} = -70,04 \text{ кДж}.$

По формуле (1.6.7) $\Delta S_{298}^\circ = -2 \text{ моль экв} \cdot 96\,485 \text{ Кл/моль экв} \times (-3,2 \cdot 10^{-4} \text{ В/К}) = -61,75 \text{ В}.$

г) По формуле (1.6.10) находим константу химического равновесия реакции в элементе: $\ln K_a = -2 \text{ моль экв} \cdot 96\,485 \text{ Кл/моль экв} \times 0,2676 \text{ В} / 8,314 \text{ Дж/К} \cdot 298 \text{ К} = 20,84.$ Отсюда $K_a = 1,1 \cdot 10^9.$

Пример 2.2.3. Пользуясь табличными термодинамическими характеристиками веществ, рассчитайте стандартную ЭДС и температурный коэффициент ЭДС для элемента, схема которого дана в примере 2.2.2. $T = 298 \text{ К}.$ Сравните результаты термодинамического расчета с результатами, полученными на основе электрохимических измерений (предыдущий пример).

Решение. Для реакции в элементе выписываем из справочника ([10], табл. 44) стандартные теплоты образования из простых веществ и стандартные абсолютные энтропии участников электрохимической реакции:

	H_2	Hg_2Cl_2	\square	$2\text{Hg} (\text{ж})$	$+ 2\text{H}^+$	$+ 2\text{Cl}^-$
$\Delta H_{f,298}^\circ,$	0	- 265,06		0	0	-167,07
кДж/моль						
$S_{298}^\circ,$	130,52	192,76		75,90	0	56,78
Дж/(моль · К)						

Рассчитываем ΔH_{298}° , ΔS_{298}° и ΔG_{298}° реакции.

$$\Delta H_{298}^\circ = 2 \text{ моль} \cdot (-167,07 \text{ кДж/моль}) - 1 \text{ моль} \times \\ \times (-265,06 \text{ кДж/моль}) = -69,08 \text{ кДж.}$$

$$\Delta S_{298}^\circ = 2 \text{ моль} \cdot 75,90 \text{ Дж/К} + 2 \text{ моль} \cdot 56,74 \text{ Дж/К} - \\ - 1 \text{ моль} \cdot 192,76 \text{ Дж/К} - 1 \text{ моль} \cdot 130,52 \text{ Дж/К} = -58,00 \text{ Дж/К.}$$

$$\Delta G_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ = -69\,080 \text{ Дж} - \\ - 298 \text{ К} \cdot (-58,00 \text{ Дж/К}) = -51,80 \text{ кДж.}$$

Рассчитываем E_{298}° и dE°/dT по формулам (1.1.16) и (1.6.7):

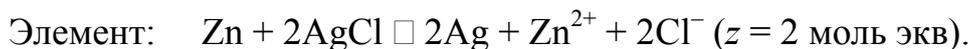
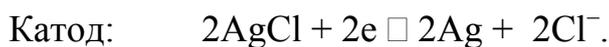
$$E_{298}^\circ = \frac{51\,800 \text{ Дж}}{2 \text{ моль экв} \cdot 95\,485 \text{ Кл/моль экв}} = 0,2684 \text{ В.}$$

$$\frac{dE^\circ}{dT} = \frac{51\,800 \text{ Дж}}{2 \text{ моль экв} \cdot 95\,485 \text{ Кл/моль экв}} = -3,00 \cdot 10^{-4} \text{ В/К.}$$

Результаты расчетов достаточно хорошо совпадают со значениями E_{298}° и dE°/dT , полученными на основе электрохимических измерений (пример 2.2.2). Различие в значениях E_{298}° – всего 0,3%.

Пример 2.2.4. ЭДС элемента $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2 (\text{p-p}) | \text{AgCl}, \text{Ag}$ при температуре 0°C равна 1,015 В; $dE/dT = -4,02 \cdot 10^{-4}$ В/К. Моляльная концентрация раствора ZnCl_2 равна 0,555 моль/кг H_2O . Запишите уравнения электродных процессов и реакции в элементе, а также выражение для K_a через активности веществ. Рассчитайте: а) E_{298}° ; б) E_{298} ; в) ΔG_{273} , ΔH_{273} и ΔS_{273} ; г) ΔG_{298}° и ΔG_{298} ; д) K_a при $T = 298 \text{ К}$.

Решение.



$$K_a = \frac{a_{\text{Ag}}^2 \cdot a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2}{a_{\text{Zn}} \cdot a_{\text{AgCl}}^2} = a_{\pm}(\text{ZnCl}_2). \quad a_{\pm}^2(\text{ZnCl}_2) = a_{\pm}^3(\text{ZnCl}_2).$$

а) $E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^\circ = -0,763 \text{ В}; \quad E_{\text{AgCl}|\text{Ag,Cl}^-}^\circ = 0,222 \text{ В.}$

$$E_{298}^\circ = E_{\text{к}}^\circ - E_{\text{а}}^\circ = E_{\text{AgCl}|\text{Ag,Cl}^-}^\circ - E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^\circ = 0,222 \text{ В} + 0,763 \text{ В} = 0,985 \text{ В.}$$

б) $E_{298} = E_{273} + (dE/dT)\Delta T = 1,015 \text{ В} + (-4,02 \cdot 10^{-4} \text{ В/К}) \cdot 25 \text{ К} = 1,005 \text{ В.}$

$$\text{в) } \Delta G_{273} = -zFE_{273} = -2 \text{ моль экв} \cdot 96\,485 \text{ Кл/моль экв} \times 1,015 \text{ В} = -95,86 \text{ кДж.}$$

$$\text{По формуле (1.6.6) } \Delta H_{273} = -2 \text{ моль экв} \cdot 96\,485 \text{ Кл/моль экв} \times \{1,015 \text{ В} - 273 \text{ К} \cdot (-4,02 \cdot 10^{-4} \text{ В/К})\} = -217,04 \text{ кДж.}$$

$$\text{По формуле (1.6.5) } \Delta S_{273} = 2 \text{ моль экв} \cdot 96\,485 \text{ Кл/моль экв} \times (-4,02 \cdot 10^{-4} \text{ В/К}) = -77,57 \text{ Дж/К.}$$

$$\text{г) } \Delta G_{298}^{\circ} = -2 \text{ моль экв} \cdot 96\,485 \text{ Кл/моль экв} \cdot 0,985 \text{ В} = -190,08 \text{ кДж.}$$

$$\Delta G_{298} = -2 \text{ моль экв} \cdot 96\,485 \text{ Кл/моль экв} \cdot 1,005 \text{ В} = -193,93 \text{ Дж.}$$

д) Рассчитываем $\ln K_a$ по формуле (1.6.10).

$$\ln K_a = \frac{2 \text{ моль экв} \cdot 96\,485 \text{ Кл/моль экв} \cdot 0,985 \text{ В}}{8,314 \text{ Дж/К} \cdot 298 \text{ К}} = 76,7 \approx 77.$$

Отсюда $K_a \approx e^{77}$.

Комментарий

1. Обратите внимание на различие в величинах E_{273} , E_{298} и E_{298}° , так же как и в величинах ΔG_{273} , ΔG_{298} и ΔG_{298}° , оно вызвано зависимостью величин ЭДС и ΔG : а) от температуры; б) активностей участников реакции.

2. Расчет изменения энтропии по формуле (1.6.5) или (1.6.7) приводит к одинаковым значениям ΔS независимо от температуры и активностей веществ, т. е. $\Delta S_{273} = \Delta S_{298} = \Delta S_{298}^{\circ}$. Причина в том, что температурный коэффициент ЭДС dE/dT принят постоянной величиной для данного элемента. Поэтому ΔS реакции по результатам электрохимических измерений лучше вычислять по соотношению $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, предварительно определив ΔG по формуле (1.6.1), а ΔH – по формуле (1.6.6).

Аналогично поступают и при расчете ΔS° , используя формулы (1.6.2), (1.6.8) и соотношение $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$. В этом случае влияние температуры и активностей на величину ΔS° учтется с помощью самой температуры T и величины ЭДС, входящих в вышеперечисленные формулы (1.6.1), (1.6.2), (1.6.6) и (1.6.8).

Пример 2.2.5. КГЭ без переноса изображен на схеме (1.5.5). $T = 298 \text{ К}$. Проанализировать принцип работы элемента.

Решение. Процессы на электродах и уравнения Нернста:



$$E_{\text{H}^+|\text{H}_2} = E_{\text{H}^+|\text{H}_2}^\circ + \frac{0,059}{2} \lg \left(\frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}} \right)_a = \frac{0,059}{2} \lg \left(\frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}} \right)_a ;$$

$$E_{\text{H}^+|\text{H}_2} = E_{\text{H}^+|\text{H}_2}^\circ + \frac{0,059}{2} \lg \left(\frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}} \right)_k = \frac{0,059}{2} \lg \left(\frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}} \right)_k .$$

Выражение для ЭДС, с учетом того что $(a_{\text{H}^+})_a = (a_{\text{H}^+})_k$:

$$E = \frac{0,059}{2} \lg \frac{(p_{\text{H}_2})_a}{(p_{\text{H}_2})_k} . \quad (2.2.1.)$$

Так как $E > 0$, то $\lg \left\{ (p_{\text{H}_2})_a / (p_{\text{H}_2})_k \right\} > 0$ отсюда вытекает, что под знаком логарифма должно стоять число, большее единицы. Значит, элемент будет работать при условии $(p_{\text{H}_2})_a > (p_{\text{H}_2})_k$.

К этому же выводу можно прийти и путем анализа уравнения Нернста для водородного электрода. Из уравнения следует, что тенденция к окислению на аноде усиливается при увеличении давления водорода, так как при этом уменьшается величина потенциала анода. С другой стороны, тенденция к восстановлению на катоде усиливается при уменьшении давления водорода, т. к. при этом увеличивается величина потенциала катода. Таким образом, рост давления водорода на аноде делает анод еще более отрицательным электродом по отношению к катоду, а падение давления газа на катоде делает его еще более положительным по отношению к аноду. Конечный результат: чем сильнее неравенство $(p_{\text{H}_2})_a > (p_{\text{H}_2})_k$, тем больше величина ЭДС данного КГЭ.

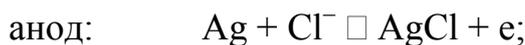
Третий подход к анализу работы элемента (1.5.5) – чисто термодинамический, а именно применение принципа подвижного равновесия Ле Шателье. Вспомним, что в самой общей формулировке принцип Ле Шателье звучит так: *если на равновесную систему, находящуюся при постоянных давлении и температуре, оказать внешнее воздействие, то система откликнется на это воздействие таким образом, чтобы ослабить его влияние; при этом система переходит в новое состояние равновесия*. Процессы на электродах – равновесные при $P, T = \text{const}$. Увеличение давления водорода на аноде вызывает ответную реакцию со стороны электродной системы, заключающуюся в стремлении ослабить рост давления на электроде. Это возможно только при смещении равновесия на аноде вправо, в сторону окисления водорода и образования катионов H^+ . Следовательно, здесь отчетливо прослеживается тенденция: чем больше давление H_2 , тем сильнее

развит процесс окисления на аноде, тем более отрицательным электродом становится левый электрод. С другой стороны, уменьшение давления H_2 на катоде смещает равновесие катодной реакции вправо, так как H_2 – продукт реакции восстановления на катоде и уменьшение его давления вызывает самопроизвольное стремление катодной системы к восстановлению его первоначального значения. Следовательно, чем меньше давление H_2 на катоде, тем более положительным электродом он является и тем сильнее выражена на нем тенденция к восстановлению.

Таким образом, термодинамическая трактовка электродных равновесий приводит к тому же результату, который получен при анализе выражения (2.2.1) для ЭДС элемента и анализе уравнения Нернста для электродов этого элемента.

Пример 2.2.6. Имеется КГЭ с переносом, схема которого: $Ag, AgCl | HCl (p-p_1) || HCl (p-p_2) | AgCl, Ag, m_1 > m_2, T = 298 K$. Проанализировать принцип работы КГЭ.

Решение. Процессы на электродах и уравнения Нернста:



$$E_{AgCl|Ag,Cl^-} = E_{AgCl|Ag,Cl^-}^\circ - 0,059 \lg(a_{Cl^-})_a;$$

$$E_{AgCl|Ag,Cl^-} = E_{AgCl|Ag,Cl^-}^\circ - 0,059 \lg(a_{Cl^-})_k.$$

Выражение для ЭДС элемента:

$$E = 0,059 \lg \frac{(a_{Cl^-})_a}{(a_{Cl^-})_k} = 0,059 \lg \frac{(a_{\pm})_a}{(a_{\pm})_k}. \quad (2.2.2)$$

Так как $E > 0$, то $\lg \{(a_{Cl^-})_a / (a_{Cl^-})_k\} > 0$ и, следовательно, $(a_{Cl^-})_a > (a_{Cl^-})_k$. Вывод: анод должен находиться в более концентрированном растворе по сравнению с катодом.

Тот же результат получаем при анализе уравнения Нернста. Из данного уравнения для электродов второго рода, обратимых относительно аниона, каким является наш хлорсеребряный электрод, вытекает: чем больше активность (концентрация) электролита, тем меньше величина электродного потенциала, и наоборот. Следовательно, если мы хотим уменьшить потенциал анода и тем самым усилить на нем тенденцию к окислению, мы должны увеличивать концентрацию рас-

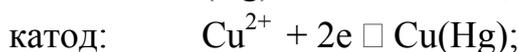
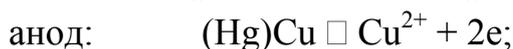
творы HCl. На катоде к увеличению его потенциала и усилению тенденции к восстановлению приведет разбавление раствора HCl.

Третий подход к проблеме – применение принципа Ле Шателье. Если мы хотим сместить равновесие анодной реакции вправо, чтобы усилить анодные свойства (процесс окисления), необходимо увеличить концентрацию исходного реагента – анионов Cl⁻. Напротив, для развития в нужном направлении катодной реакции требуется удаление из зоны взаимодействия веществ продукта реакции, которым также являются анионы Cl⁻. Вывод: анодный раствор должен быть более концентрированным по сравнению с катодным.

Обратим внимание, что единственной переменной величиной, влияющей на электродное равновесие при постоянной температуре, является концентрация соляной кислоты, так как серебро и хлорид серебра являются твердыми фазами постоянного состава.

Пример 2.2.7. КГЭ с переносом представлен схемой (1.5.7). $T = 298 \text{ K}$. Проанализировать принцип работы КГЭ.

Решение. Процессы на электродах и уравнения Нернста:



$$E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}(\text{Hg})} = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}(\text{Hg})}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \left(\frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}(\text{Hg})}_a} \right);$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}(\text{Hg})} = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}(\text{Hg})}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \left(\frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}(\text{Hg})}_k} \right).$$

Выражение для ЭДС:

$$E = \frac{0,059}{2} \lg \frac{(a_{\text{Cu}^{2+}})_k \cdot (a_{\text{Cu}(\text{Hg})}_a)}{(a_{\text{Cu}^{2+}})_a \cdot (a_{\text{Cu}(\text{Hg})}_k)}. \quad (2.2.3)$$

Так как $E > 0$, то под знаком логарифма должна стоять величина, бóльшая единицы:

$$\frac{(a_{\text{Cu}^{2+}})_k \cdot (a_{\text{Cu}(\text{Hg})}_a)}{(a_{\text{Cu}^{2+}})_a \cdot (a_{\text{Cu}(\text{Hg})}_k)} > 1.$$

Следовательно, элемент может работать при условии

$$(a_{\text{Cu}^{2+}})_k \cdot (a_{\text{Cu}(\text{Hg})}_a) > (a_{\text{Cu}^{2+}})_a \cdot (a_{\text{Cu}(\text{Hg})}_k). \quad (2.2.4)$$

Очевидно, что соотношения между активностями катиона в растворах и активностями металла в амальгамах могут быть такими:

$$\text{а) } (a_{\text{Cu}^{2+}})_{\text{к}} > (a_{\text{Cu}^{2+}})_{\text{а}} \text{ и } (a_{\text{Cu(Hg)}})_{\text{а}} > (a_{\text{Cu(Hg)}})_{\text{к}};$$

$$\text{б) } (a_{\text{Cu}^{2+}})_{\text{а}} < (a_{\text{Cu}^{2+}})_{\text{к}} \text{ и } (a_{\text{Cu(Hg)}})_{\text{а}} < (a_{\text{Cu(Hg)}})_{\text{к}};$$

$$\text{в) } (a_{\text{Cu}^{2+}})_{\text{а}} > (a_{\text{Cu}^{2+}})_{\text{к}} \text{ и } (a_{\text{Cu(Hg)}})_{\text{а}} > (a_{\text{Cu(Hg)}})_{\text{к}}.$$

В случае б) первое неравенство должно быть сильнее второго, а в случае в) второе должно быть сильнее первого, чтобы выполнялось требование (2.2.4).

Разумеется, элемент не будет давать положительную ЭДС, если

$$(a_{\text{Cu}^{2+}})_{\text{к}} < (a_{\text{Cu}^{2+}})_{\text{а}} \text{ и } (a_{\text{Cu(Hg)}})_{\text{а}} < (a_{\text{Cu(Hg)}})_{\text{к}}.$$

Этот же вывод вытекает из анализа уравнения Нернста. Из уравнения видно, что активность катионов меди в растворе и активность металлической меди в амальгаме влияют на величину электродного потенциала противоположным образом: уменьшение активности Cu^{2+} в растворе и увеличение активности Cu в амальгаме уменьшают концентрационный член уравнения и, таким образом, уменьшают величину электродного потенциала. Поэтому, если мы хотим усилить анодные качества левого электрода, нам необходимо уменьшить концентрацию его раствора и повысить концентрацию амальгамы. На катоде следует увеличивать концентрацию раствора и уменьшать концентрацию амальгамы. $E_{\text{лев}} < E_{\text{прав}}$, если $(a_{\text{Cu}^{2+}})_{\text{лев}} < (a_{\text{Cu}^{2+}})_{\text{прав}}$ и $(a_{\text{Cu(Hg)}})_{\text{лев}} > (a_{\text{Cu(Hg)}})_{\text{прав}}$. Это случай неравенств а).

Если концентрация амальгамы на аноде меньше, чем на катоде, то анод сохранит свои функции при условии, что уменьшение концентрации анодного раствора по сравнению с катодным будет с избытком компенсировать уменьшение концентрации анодной амальгамы по сравнению с катодной. Этот случай соответствует неравенствам б).

Наконец, при относительно высокой концентрации анодного раствора по сравнению с катодным необходимо, чтобы концентрация анодной амальгамы была еще больше по сравнению с катодной. Это случай неравенств в).

По принципу Ле Шателье: для усиления функции анода необходимо увеличить концентрацию его амальгамы и уменьшить концентрацию анодного раствора. Именно такие внешние воздействия смещают равновесие анодного процесса в сторону окисления меди. Процесс окисления на аноде будет иметь место и в том случае, если, уве-

личивая концентрацию анодного раствора, мы одновременно увеличим и концентрацию анодной амальгамы, но так, чтобы последний фактор действовал сильнее, смещая равновесие на аноде вправо.

Можно легко провести такой же термодинамический анализ для катода и убедиться, что получится результат, к которому мы пришли, анализируя уравнение (2.2.3) для ЭДС и уравнение Нернста для электродного потенциала амальгамного электрода.

Комментарий к примерам (2.2.5)–(2.2.7)

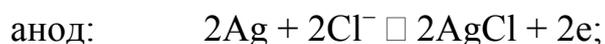
1. Заметим, что анализ выражения для ЭДС ХГЭ – это самый простой способ объяснения того, при каких соотношениях между активностями веществ на электродах будет работать элемент. Этот формальный способ прост и не требует особых рассуждений. Для глубокого усвоения принципов и особенностей работы концентрационных элементов предпочтительнее применять анализ уравнения Нернста и принцип Ле Шателье. Только таким образом можно уяснить все взаимосвязи и закономерности поведения рассматриваемых электрохимических систем. Конечно, начинать нужно с наиболее простого – вывода выражения для ЭДС, однако не следует ограничиваться только этим начальным этапом.

2. В выражениях для ЭДС *концентрационных* элементов отсутствует член E° , обозначающий стандартную ЭДС, который всегда фигурирует в соответствующих выражениях для ЭДС *химических* элементов. В этом – принципиальное различие двух типов элементов – химических и концентрационных. Величина стандартной ЭДС ХГЭ несет в себе химическую индивидуальность каждого из двух различных по своей природе электродов: $E^\circ = E_{\text{к}}^\circ - E_{\text{а}}^\circ$, где $E_{\text{а}}^\circ \neq E_{\text{к}}^\circ$. Она определяет особенности и позволяет сравнивать электрохимическое поведение различных ХГЭ при одинаковых, стандартных условиях, когда активности всех веществ равны единице. В любых других случаях (но при тех же P и T), кроме природы электродов на величину ЭДС будут влиять и активности, записанные в концентрационном члене выражения для ЭДС. В выражении для ЭДС ХГЭ, напротив, присутствует только один концентрационный член, так как $E_{\text{а}}^\circ = E_{\text{к}}^\circ$ и $E^\circ = E_{\text{к}}^\circ - E_{\text{а}}^\circ = 0$. Здесь тенденция к генерации электрического тока определяется только различием в активностях веществ, но не различием в природе электродов.

Пример 2.2.8. ЭДС гальванического элемента без переноса $\text{Ag}, \text{AgCl (тв)} | \text{HCl (p-p)} | \text{Cl}_2 (\text{Pt})$, работающего термодинамически обратимо, равна 1,138 В. Какое встречное напряжение от внешнего

источника тока следует приложить к клеммам элемента для того, чтобы процесс образования хлорида серебра из простых веществ протекал термодинамически обратимо? Какое максимальное количество электрической работы можно получить в расчете на моль образующегося AgCl ?

Решение. На электродах элемента протекают следующие процессы:



Суммарное уравнение реакции: $2\text{Ag} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{AgCl}$.

Чтобы реакция протекала бесконечно медленно, термодинамически обратимо, необходимо уравновесить разность потенциалов между электродами внешним, противоположно направленным напряжением: $E_{\text{внеш}} = E_{\text{ГЭ}}$. Следовательно, величина встречного напряжения должна быть равной 1,138 В.

1 моль образующегося AgCl соответствует 1 моль экв этого соединения, поэтому по формуле (1.1.6) необходимая максимальная электрическая работа равна:

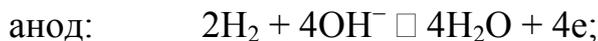
$$A'_{\text{макс}} = 1 \text{ моль экв} \cdot 96\,485 \text{ Кл/моль экв} \cdot 1,138 \text{ В} = 109,8 \text{ кДж}.$$

Комментарий

1. Поток электронов во внешней цепи элемента направлен от отрицательного электрода с меньшим потенциалом к положительному электроду с большим потенциалом. Этот *самопроизвольный* перенос заряда в гальваническом элементе вызван самопроизвольным, естественным стремлением реагентов к химическому взаимодействию. Совершаемая работа имеет положительный знак.

2. При проведении данной реакции в элементе термодинамически обратимым путем бесконечно медленный перенос электрического заряда между электродами будет соответствовать бесконечно малой силе тока в цепи элемента: $I = 0$. Поэтому как источник электричества наш термодинамически обратимо работающий элемент не будет представлять для потребителя никакого интереса. Если мы хотим использовать этот элемент на практике, следует пожертвовать некоторой долей от максимально возможной работы и провести реакцию с конечной скоростью, т. е. необратимо. Полученная работа будет меньше: $A'_{\text{необр}} < A'_{\text{обр}}$. Но зато ток в цепи элемента будет иметь конечную величину. Таким образом, всегда имеет место компромисс между термодинамикой (идеальная возможность максимальной работы) и кинетикой (реализация процесса на практике).

Пример 2.2.9. В щелочном водородно-кислородном топливном элементе $(Pt)H_2 | KOH (p-p) | O_2(Pt)$ электрическая работа совершается за счет протекания электродных процессов:



Итогом взаимодействия водорода и кислорода является образование воды по реакции: $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$.

Какое максимальное количество работы можно получить в таком элементе при $T = 298 \text{ К}$ и давлениях газов, равных 1 атм, если ЭДС элемента в этих условиях равна 1,229 В? Расчет провести на 1 моль израсходованного «топлива» (кислорода).

Решение. Максимальная работа может быть получена в элементе при его термодинамически обратимой работе. Считая по формуле (1.1.6), получаем (для 1 моль, или для 4 моль экв O_2)

$$A'_{\text{макс}} = 4 \text{ моль экв} \cdot 96\,485 \text{ Кл/моль экв} \cdot 1,229 \text{ В} = 474,3 \text{ кДж}.$$

Комментарий. В реальных, т. е. термодинамически необратимых, условиях работы водородно-кислородных топливных элементов величина разности потенциалов между электродами существенно меньше ее равновесного значения 1,229 В. Как правило, напряжение при разрядке этих химических источников тока держится в пределах от 0,7 до 0,9 В, в зависимости от плотности разрядного тока на электродах. Скорость электрохимических процессов вносит «поправки» в величины равновесных свойств, предсказываемые термодинамикой. Поэтому положительная электрическая работа нашего элемента (в расчете на 1 моль кислорода) в неравновесных условиях будет в среднем на 30% меньше максимально возможной:

$$A'_{\text{необр}} \approx 4 \text{ моль экв} \cdot 96\,485 \text{ Кл/моль экв} \cdot 0,8 \text{ В} \approx 308 \text{ кДж}.$$

3. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИХ СИЛ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

3.1. Компенсационный метод измерения электродвижущих сил

Электрохимические измерения, т. е. измерения электродвижущих сил гальванических элементов и электродных потенциалов, являются основой при определении термодинамических характеристик химических реакций и участвующих в этих реакциях веществ потенциометрическим методом.

Как уже отмечалось выше (разд. 1, с. 11–12), ЭДС ГЭ является равновесной термодинамической характеристикой, *это разность потенциалов между клеммами обратимо работающего элемента*. Понятие «обратимо работающий элемент» означает, что реакция в элементе протекает термодинамически обратимо, т. е. бесконечно медленно, поэтому можно считать, что перенос электрического заряда во внешней и внутренней цепях не происходит (плотность тока в обратимо работающих элементах очень мала – обычно около 10^{-7} А·см⁻² или еще меньше). Соответственно, вещества на электродах не взаимодействуют между собой и, следовательно, первоначально заданные активности всех веществ остаются практически неизменными.

Именно эти активности, заданные экспериментатором *до начала опыта*, и определяют величину ЭДС ГЭ в соответствии с уравнением (1.1.14).

С помощью обычных вольтметров нельзя измерить равновесную разность потенциалов в гальваническом элементе, поскольку при замыкании внешней цепи начнется химическое превращение веществ на электродах, которое будет протекать с конечной скоростью, т. е. сугубо необратимо, и сопровождаться направленным переносом электрического заряда от одного электрода к другому.

При этом, разумеется, активности веществ на электродах будут непрерывно изменяться, а измеряемую разность потенциалов между клеммами ГЭ нельзя будет интерпретировать как ЭДС гальванического элемента.

Для того чтобы химическая реакция в элементе протекала термодинамически обратимо, необходимо обеспечить соблюдение условия термодинамического равновесия между гальваническим элемен-

том (исследуемая система) и внешней средой. Разность потенциалов между электродами нужно точно *скомпенсировать*, уравновесить внешней разностью потенциалов, включив во внешнюю цепь элемента другой источник тока с противоположно направленной ЭДС (уравнение (1.1.8)). При соблюдении равенства (1.1.8) будет приостановлено взаимодействие реагентов и сила тока в цепи окажется равной нулю ($I = 0$). Остается только с помощью чувствительного гальванометра зафиксировать отсутствие тока в цепи элемента и каким-либо способом измерить величину встречного напряжения, «остановившего» самопроизвольное протекание реакции в ГЭ.

Такова идея компенсационного метода⁴ измерения ЭДС гальванического элемента.

Принцип компенсационного метода измерения ЭДС ГЭ заключается в следующем (рис. 3.1). В качестве источника постоянного тока, включаемого во внешнюю цепь исследуемого ГЭ, используется аккумуляторная батарея (АБ). Делитель напряжений ab имеет высокое сопротивление, причем падение напряжения на каждом отрезке проводника ab пропорционально длине отрезка. Одноименные полюсы АБ и ГЭ подключают к неподвижному контакту a , а с помощью скользящего контакта K находят такое положение y , при котором ЭДС ГЭ уравнивается падением напряжения от АБ на участке ay (рис. 3.1, б). Поскольку величину падения напряжения на участке ay определить нельзя, ее исключают из рассмотрения путем проведения дополнительного опыта с эталонным ГЭ, ЭДС которого точно известна. В качестве такого ГЭ используют нормальный элемент (НЭ), или элемент Вестона (ЭВ). При этом к контактам a и K вначале подключают НЭ, или ЭВ (рис. 3.1, а), и с помощью ключа K находят такое положение x , при котором падение напряжения от АБ на участке ax соответствует ЭДС НЭ (ЭВ): $E_{НЭ} = E_{ax}$. После этого в цепь вместо НЭ (ЭВ) включают исследуемый ГЭ с неизвестной ЭДС $E_{ГЭ}$. Положение контакта K , при котором ток в цепи будет отсутствовать, изменится, контакт переместится в точку y (рис. 3.1, б). В данном случае будет выполняться соотношение: $E_{ГЭ} = E_{ay}$.

⁴ На практике при оценке ЭДС ГЭ иногда используют высокоомные вольтметры, т. е. вольтметры с высоким входным сопротивлением. При подключении такого вольтметра к ГЭ протекающий в цепи ток оказывается очень мал (ввиду высокого сопротивления нагрузки), и измеряемая разность потенциалов близка к равновесному значению ЭДС ГЭ. Для точного определения ЭДС ГЭ, однако, необходимо использовать компенсационный метод.

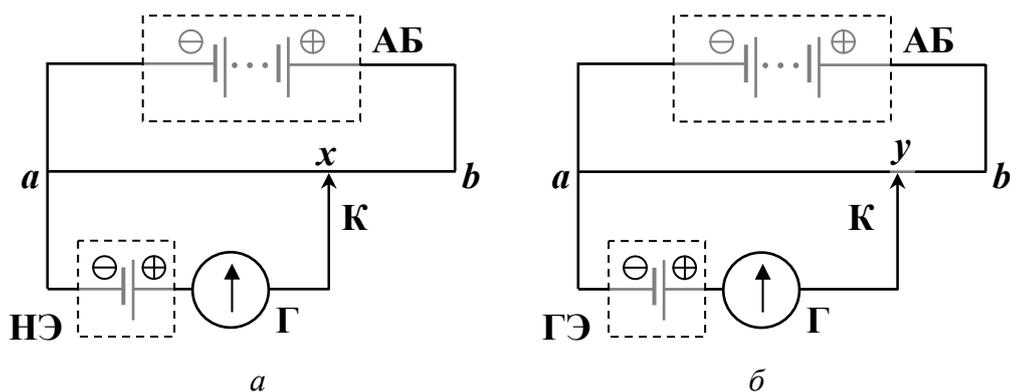


Рис. 3.1. Схема измерения ЭДС ГЭ компенсационным методом:
а – компенсация ЭДС НЭ (ЭВ) падением напряжения на участке *ax*;
б – определение ЭДС исследуемого ГЭ; АБ – аккумуляторная батарея,
 НЭ – нормальный элемент (элемент Вестона),
 К – скользящий контакт (ключ), *ab* – делитель напряжения

Поскольку падение напряжения на участках *ax* и *ay* пропорционально длине отрезков *ax* и *ay*, то $E_{ay} / E_{ax} = ay / ax$.

Поэтому

$$\frac{E_{ГЭ}}{E_{НЭ}} = \frac{ay}{ax} \text{ или } E_{ГЭ} = E_{НЭ} \frac{ay}{ax}. \quad (3.1.1)$$

Таким образом, по сути, при определении ЭДС исследуемого ГЭ его величина сравнивается с ЭДС НЭ (ЭВ).

Элемент Вестона является химическим гальваническим элементом без переноса (подразд. 1.5, с. 46):



Отрицательным электродом в НЭ является 12,5%-ная амальгама кадмия (твердая при комнатной температуре), находящаяся в растворе CdSO_4 , положительным – электрод второго рода $\text{SO}_4^{2-} \mid \text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{Hg}$, находящийся в этом же растворе. Общий для электродов раствор электролита насыщен по отношению к кристаллогидрату $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$, а вся система находится в герметически закрытом сосуде. Уравнения электродных процессов и суммарной реакции в НЭ имеют вид:



С учетом того, что в насыщенном растворе ионы Cd^{2+} и SO_4^{2-} связываются в кристаллогидрат, суммарная реакция в элементе Вестона может быть записана в виде:



ЭДС элемента Вестона (НЭ) при стандартной температуре ($T = 298 \text{ K}$) рассчитывают по уравнению (3.1.2):

$$E_{\text{НЭ}} = E_{\text{НЭ}}^\circ + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Cd}(\text{Hg})} \cdot a_{\text{Hg}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{Hg}}^2 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot a_{\text{Cd}^{2+}}}. \quad (3.1.2)$$

Поскольку Hg и Hg_2SO_4 являются конденсированными фазами постоянного состава, их активности равны единице ($a_{\text{Hg}} = a_{\text{Hg}_2\text{SO}_4} = 1$). Активности атомов кадмия в амальгаме ($a_{\text{Cd}(\text{Hg})}$) и ионов Cd^{2+} и SO_4^{2-} ($a_{\text{Cd}^{2+}}$ и $a_{\text{SO}_4^{2-}}$) в насыщенном растворе CdSO_4 , которые определяют значения электродных потенциалов, при данной температуре являются постоянными величинами.

При изменении температуры активности ионов изменяются незначительно, поскольку растворимость в воде кристаллогидрата $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$ очень слабо зависит от температуры. Поэтому ЭДС НЭ имеет очень незначительный температурный коэффициент и при работе ее величина практически не изменяется.

Зависимость $E_{\text{НЭ}}$ от температуры определяется уравнением (3.1.3):

$$E_{\text{НЭ}} = 1,0183 - 4,06 \cdot 10^{-5} \cdot (T - 273). \quad (3.1.3)$$

3.2. Измерение электродвижущих сил гальванического элемента при помощи потенциометров

ЭДС ГЭ на практике измеряют при помощи потенциометров различных типов, например при помощи потенциометра Р304. В основу действия потенциометра положена компенсационная схема, причем все регулируемые сопротивления находятся внутри прибора. Для измерений к клеммам «НЭ» и «Х» потенциометра подключают соответственно нормальный (НЭ) и исследуемый (ГЭ) гальванические элементы, а к клеммам «БП» – аккумуляторную батарею (АБ) (рис. 3.2), соблюдая полярность (так, положительные полюса «+» обоих ГЭ должны быть подсоединены к клеммам потенциометра со знаком «+»).

Для контроля отсутствия электрического тока в цепи в процессе измерения ЭДС ГЭ используют чувствительный гальванометр или микроамперметр (например, микроамперметр Ф195), который подключают к клеммам «Г» потенциометра (рис. 3.2). Замыкание цепи можно производить только на короткое время, так как при длительном замыкании нарушается термодинамическое равновесие между ГЭ (или НЭ) и аккумуляторной батареей (АБ), при этом изменяются первоначально заданные активности веществ на электродах и величина ЭДС ГЭ становится неопределенной. Длительная работа НЭ может вообще привести к выходу его из строя, а АБ – к ее преждевременному разряду.

Для замыкания цепи на потенциометре служат кнопки «430 kΩ» и «0». При помощи кнопки «430 kΩ» производят включение гальванометра (Ф195) с дополнительным сопротивлением, что исключает возможность возникновения в цепи значительных токов и предохраняет гальванометр от поломки (грубая настройка).

Точная регулировка производится при замыкании цепи кнопкой «0» (без дополнительного сопротивления). Для успокоения стрелки гальванометра (Ф195) на передней панели потенциометра служит кнопка «УСПОКОЕНИЕ». При нажатии на эту кнопку происходит короткое замыкание цепи.

Измерение ЭДС ГЭ производят в следующей последовательности. Собирают измерительную схему в соответствии с рис. 3.2, вставляют вилку микроамперметра Ф195 в электрическую розетку и включают Ф195 нажатием кнопки «СЕТЬ» на его передней панели. Нажимают кнопку «50–0–50» («ШКАЛА»), при этом индикация показаний Ф195 производится по нижней шкале, а ручку переключателя чувствительности микроамперметра переводят в положение «100 μА». При помощи ручки 3 на панели потенциометра Р304 выставляют значение ЭДС НЭ (ЭВ), соответствующее температуре опыта (расчет $E_{НЭ}$ производится по формуле (3.1.3)). Ручку 2 переводят в положение «НЭ»⁶, и с помощью ручек 4 («ГРУБО»), а потом 5 («ТОНКО») при кратковременном нажатии кнопок вначале «430 kΩ», а затем «0» производят настройку потенциометра: добиваются, чтобы микроамперметр Ф195 не фиксировал ток в цепи (настройку производят при постепенном повышении чувствительности

⁶ При этом НЭ и АБ включаются навстречу друг другу, и, настраивая потенциометр, мы добиваемся того, что их ЭДС взаимокompенсуются.

микроамперметра – от «100 μA » до «1 μA »⁷). После этого ручку 2 переключают в положение « U_X »⁸, и, вращая переключатели 6 (последовательность использования рычагов 6 – слева направо и сверху вниз) при кратковременном нажатии кнопок вначале «430 $\text{k}\Omega$ », а затем «0» добиваются того, чтобы ток в цепи отсутствовал (постепенно повышая чувствительность Ф195 от «100 μA » до «1 μA »), после чего по цифрам в окошках декадных реостатов 7 определяют ЭДС исследуемого ГЭ.

Так, например, если $N = 10371,5$ (рис. 3.2), то $U_X = 1,03715 \text{ В}$ ($U_X = 0,1 \text{ N (mV)}$), тогда $E_{\text{ГЭ}} = U_X = 1,03715 \text{ В}$. При показаниях потенциометра $N = 00469,6$ величина $E_{\text{ГЭ}} = U_X = 0,04696 \text{ В}$.

Для уменьшения случайной ошибки при определении ЭДС ГЭ измерения проводят несколько (n) раз, после чего рассчитывают среднее значение ($\bar{E}_{\text{ГЭ}}$) ЭДС исследуемого ГЭ (3.2.1):

$$\bar{E}_{\text{ГЭ}} = \frac{\sum_{i=1}^n E_{i,\text{ГЭ}}}{n}, \quad (3.2.1)$$

которое и используют в дальнейших расчетах.

3.3. Практическое применение потенциометрии

Как упоминалось в предисловии, измерения электродвижущих сил гальванических элементов имеют огромное значение и позволяют решать широкий круг научных и практически важных задач. С помощью этих измерений можно устанавливать возможность и направление протекания различных химических реакций и физико-химических процессов (включая, например, фазовые переходы), находить термодинамические характеристики химических реакций и участвующих в этих реакциях веществ, определять величину максимальной полезной работы, совершаемой гальваническим элементом, значения электродных потенциалов и активности участников электродных процессов

⁷ Точную настройку ($I = 0$) потенциометра проводят только на максимальной чувствительности микроамперметра («1 μA »), при предварительной подстройке (чувствительность «100 μA » – «5 μA ») достаточно добиваться того, чтобы стрелка микроамперметра отклонялась от положения «0» (на нижней шкале) не более, чем на одно-два деления.

⁸ При этом навстречу друг другу включаются АБ и исследуемый ГЭ.

(например, активности (концентрации) ионов в растворах, в том числе рН и рОН растворов, парциальные давления газов в различных газовых смесях, а также активности металлов в амальгамах и других сплавах (бронзы, латуни, силумины и т. д.)) и многое другое.

Рассмотрим более подробно практическое применение потенциометрии для решения некоторых из поставленных выше задач.

3.3.1. Определение электродных потенциалов

Поскольку потенциал отдельного электрода экспериментально измерить невозможно (подразд. 1.2), для его нахождения необходимо измерить ЭДС ГЭ, одним из электродов которого является исследуемый электрод, а другим – так называемый электрод сравнения. На практике широкое применение в качестве электродов сравнения находят насыщенные каломельный $\text{KCl}_{\text{насыщ}} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$ (НКЭ) и хлорсеребряный $\text{KCl}_{\text{насыщ}} \mid \text{AgCl}, \text{Ag}$ (НХСЭ) электроды второго рода. Преимуществами этих электродов являются простота приготовления входящих в их состав растворов, а также высокая устойчивость и слабая зависимость от температуры их электродных потенциалов⁹.

Для нахождения потенциала, например цинкового электрода первого рода ($\text{Zn}^{2+} \mid \text{Zn}$) с помощью насыщенного каломельного электрода ($\text{KCl}_{\text{насыщ}} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$), необходимо измерить ЭДС составленного из этих электродов ГЭ. Катодом в этом ГЭ будет являться электрод сравнения (НКЭ), а анодом – исследуемый цинковый электрод первого рода, так как $E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Hg}, \text{Cl}^-_{\text{насыщ}}} = 0,2415 \text{ В} > -0,763 \text{ В} = E^\circ_{\text{Zn}^{2+} \mid \text{Zn}}$:



Напомним, что данный ГЭ (3.3.1) является химическим гальваническим элементом с переносом, а двойная вертикальная черта в его записи (\parallel) означает, что диффузионный потенциал в нем устранен (при помощи солевого мостика).

На основании измеренной ЭДС ($E_{\text{ГЭ}}$) этого гальванического элемента, с учетом известного значения потенциала электрода срав-

⁹ Насыщенный раствор КСl легко приготовить, его концентрация не изменяется при длительном хранении (вследствие, например, испарения из раствора части воды), а также слабо зависит от температуры (в интервале температур, близких к комнатной). При $T = 298 \text{ К}$ значения электродных потенциалов НКЭ и НХСЭ составляют 0,268 и 0,220 В соответственно.

нения, легко можно рассчитать искомую величину потенциала цинкового электрода первого рода ($E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}$):

$$E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}, \text{Cl}^-_{\text{насыщ}}} - E_{\text{ГЭ}} = 0,2415 - E_{\text{ГЭ}}. \quad (3.3.2)$$

3.3.2. Определение активностей участников электродных процессов

Измерение ЭДС ГЭ можно использовать в аналитических целях: для нахождения активностей (концентраций, парциальных давлений) веществ в различных фазах. Для этого изготавливают электрод, величина электродного потенциала которого зависит от искомой активности, описанным выше методом экспериментально определяют значение потенциала этого электрода, после чего рассчитывают искомую активность, выражая ее в явном виде из уравнения Нернста для используемого электрода.

Так, например, для определения активности катионов цинка в растворе ($a_{\text{Zn}^{2+}}$) необходимо приготовить цинковый электрод первого рода ($\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$), величина потенциала которого зависит от активности ионов цинка по уравнению (3.3.3):

$$E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}}. \quad (3.3.3)$$

Измерив величину ЭДС гальванического элемента (3.3.1), по формуле (3.3.2) находят значение $E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}$, после чего находят величину $a_{\text{Zn}^{2+}}$, выражая ее из уравнения (3.3.3):

$$a_{\text{Zn}^{2+}} = 10^{\frac{2(E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} - E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\circ})}{0,059}} = 10^{\frac{2(1,0045 - E_{\text{ГЭ}})}{0,059}}. \quad (3.3.4)$$

Учитывая, что $a_{\text{Zn}^{2+}} = a_{\pm}$, можно, зная концентрацию электролита в растворе (m), определить величину среднего ионного коэффициента активности (γ_{\pm}) электролита в этом растворе:

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{\nu_{\pm} \cdot m} = \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{\nu_{\pm} \cdot m}. \quad (3.3.5)$$

Так, если электролитом является сульфат цинка (ZnSO_4), то¹⁰:

¹⁰ Для сульфата цинка $\nu_{\pm}(\text{ZnSO}_4) = 1$ ($\nu_{+} = \nu_{-} = 1$).

$$\gamma_{\pm}(\text{ZnSO}_4) = \frac{a_{\pm}(\text{ZnSO}_4)}{m(\text{ZnSO}_4)} = \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{m(\text{ZnSO}_4)}. \quad (3.3.6)$$

Аналогичным образом можно, в принципе, определить активность любого иона в растворе, в том числе активности катионов водорода (a_{H^+}) или гидроксил-ионов (a_{OH^-}), т. е. pH и pOH растворов.

Для определения pH кислых растворов удобно использовать хингидронный электрод ($\text{H}^+, \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \mid (\text{Pt})$)¹¹. Этот электрод готовится на основе раствора¹², pH которого необходимо определить. В качестве электрода сравнения используется насыщенный каломельный электрод ($\text{KCl}_{\text{насыщ}} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$)¹³.

$$E_{\text{H}^+, \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \mid \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}^{\circ} = 0,699 \text{ В}, \quad E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Hg}, \text{Cl}_{\text{насыщ}}^-} = 0,2415 \text{ В};$$

$$E_{\text{H}^+, \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \mid \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}^{\circ} > E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Hg}, \text{Cl}_{\text{насыщ}}^-}.$$

Соответственно, схема ГЭ будет иметь вид (3.3.7):



ЭДС этого элемента определяется формулой

$$E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{H}^+, \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \mid \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2} - E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Hg}, \text{Cl}_{\text{насыщ}}^-} =$$

$$= E_{\text{H}^+, \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \mid \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}^{\circ} - \frac{RT}{F} \cdot 2,303 \cdot \text{pH} - E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Hg}, \text{Cl}_{\text{насыщ}}^-}. \quad (3.3.8)$$

Вид уравнения Нернста для хингидронного электрода дан в подразд. 1.4, уравнение (1.4.18). Как уже отмечалось на с. 42, величина стандартного потенциала хингидронного электрода заметно зави-

¹¹ Причины использования этого электрода для определения pH только кислых сред обсуждены выше (подразд. 1.4).

¹² Для приготовления хингидронного электрода исследуемый раствор в стаканчике взбалтывают с небольшим количеством хингидрона (который набирают на кончик небольшого шпателя). Часть хингидрона оседает на дно стаканчика. В качестве металлической части электрода служит гладкая слегка прокаленная платиновая (Pt) проволока, впаянная в стеклянную трубку.

¹³ Если не будет оговорено иное, в дальнейшем в качестве электрода сравнения будет использоваться именно этот электрод.

сит от температуры, поэтому при использовании формулы (3.3.8) необходимо учесть температурную зависимость $E_{\text{H}^+, \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 | \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}^\circ$, представленную уравнением (1.4.20).

Окончательно рН исследуемого раствора рассчитывается по формуле (3.3.9)

$$\text{pH} = \frac{(E_{\text{H}^+, \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 | \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}^\circ - E_{\text{ГЭ}} - 0,2415) \cdot F}{RT}. \quad (3.3.9)$$

Значения рН щелочных растворов удобно определять при помощи гидроксидметаллических электродов, например с помощью гидроксидцинкового электрода второго рода ($\text{OH}^- | \text{Zn}(\text{OH})_2, \text{Zn}$), рН (рОН) раствора которого и требуется найти. Для этого собирают гальванический элемент (3.3.10) ($E_{\text{Zn}(\text{OH})_2 | \text{Zn}, \text{OH}^-}^\circ < E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}, \text{Cl}^-_{\text{насыщ}}}^\circ$):



Величина ЭДС ГЭ (3.3.10) определяется соотношением (3.3.11):

$$E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}, \text{Cl}^-_{\text{насыщ}}}^\circ - E_{\text{Zn}(\text{OH})_2 | \text{Zn}, \text{OH}^-}^\circ - 0,059 \cdot \text{pOH}, \quad (3.3.11)$$

из которого можно выразить рОН (и рН) исследуемого раствора:

$$\text{pOH} = \frac{E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}, \text{Cl}^-_{\text{насыщ}}}^\circ - E_{\text{Zn}(\text{OH})_2 | \text{Zn}, \text{OH}^-}^\circ - E_{\text{ГЭ}}}{0,059}, \quad (3.3.12)$$

$$\text{pOH} = \frac{1,4865 - E_{\text{ГЭ}}}{0,059}, \quad \text{pH} = \frac{E_{\text{ГЭ}} - 0,6605}{0,059}. \quad (3.3.13)$$

Определение рН (рОН) водных растворов можно производить также с использованием газовых водородного или кислородного электродов, основной недостаток которых – относительная сложность конструкции, а также потребность в наличии источника газа (H_2 или O_2) – компенсируется тем фактом, что эти электроды могут функционировать как в кислой, так и в щелочной средах и, соответственно, пригодны для определения рН любых растворов.

Рассмотрим определение кислотности (основности) жидких сред с использованием газового кислородного электрода, газовой фазой которого является доступный воздух ($p_{\text{O}_2} = 0,21$ атм). При работе с кислыми растворами схема ГЭ будет иметь вид (3.3.14):



ЭДС этого ГЭ определяется уравнением (3.3.15):

$$E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{O}_2, \text{H}^+ | \text{H}_2\text{O}}^\circ + \frac{0,059}{4} \lg(p_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{H}^+}^4) - E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg, Cl}^-}_{\text{насыщ}}, \quad (3.3.15)$$

так как $E_{\text{O}_2, \text{H}^+ | \text{H}_2\text{O}}^\circ > E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg, Cl}^-}_{\text{насыщ}}$.

С учетом того, что $p_{\text{O}_2} = 0,21$ атм, легко выразить рН раствора:

$$\text{pH} = \frac{0,9775 - E_{\text{ГЭ}}}{0,059}. \quad (3.3.16)$$

При нахождении рОН (рН) щелочных сред ГЭ записывается схемой (3.3.17):



так как $E_{\text{O}_2 | \text{OH}^-}^\circ > E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg, Cl}^-}_{\text{насыщ}}$. ЭДС ГЭ (3.3.17) рассчитывается по уравнению (3.3.18):

$$E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{O}_2 | \text{OH}^-}^\circ + \frac{0,059}{4} \lg \frac{p_{\text{O}_2}}{a_{\text{OH}^-}^4} - E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg, Cl}^-}_{\text{насыщ}}. \quad (3.3.18)$$

Из (3.3.18) выражаем рОН (и рН) раствора (учитывая, что $p_{\text{O}_2} = 0,21$ атм):

$$\text{pOH} = \frac{E_{\text{ГЭ}} - 0,1495}{0,059}, \quad \text{pH} = \frac{0,9755 - E_{\text{ГЭ}}}{0,059}. \quad (3.3.19)$$

Как видно, выражения (3.3.16) и (3.3.19) для расчета рН идентичны¹⁴, чего и следовало ожидать, учитывая, что природа газового кислородного электрода в кислых и щелочных средах одинакова. Таким образом, определяя кислотность (основность) растворов при помощи газового кислородного электрода, схему ГЭ можно записывать в виде (3.3.20):



а рН этого раствора находить по уравнению (3.3.16):

¹⁴ Различия в коэффициенте числителя дроби невелики и обусловлены только приближенностью расчетов ($0,9775 \pm 0,0010 = 0,9755 \pm 0,0010$).

$$pH = \frac{0,9775 - E_{ГЭ}}{0,059}.$$

Очевидно, что, измеряя ЭДС ГЭ (3.3.14) и (3.3.17), можно определить парциальное давление кислорода в газовой фазе (например, в воздухе), если известна величина pH (рОН) раствора:

$$p_{O_2} = 10^{\frac{4(E_{ГЭ} + 0,059pH - 0,9775)}{0,059}}. \quad (3.3.21)$$

С помощью измерений ЭДС ГЭ может быть также определена активность металла в его амальгаме. Для этого необходимо составить ГЭ из насыщенного каломельного и исследуемого амальгамного электрода (например, электрода $K^+ | K(Hg)$).

Поскольку $E_{K^+|K}^\circ < E_{Hg_2Cl_2 | Hg, Cl^-}_{насыщ}$, то схема ГЭ будет иметь вид (3.3.22):



Измеренная ЭДС этого элемента выражается уравнением (3.3.23):

$$E_{ГЭ} = E_{Hg_2Cl_2 | Hg, Cl^-}_{насыщ} - \left(E_{K^+|K}^\circ + 0,059 \cdot \lg \frac{a_{K^+}}{a_{K(Hg)}} \right). \quad (3.3.23)$$

Если известно значение активности ионов калия в растворе (a_{K^+}), то можно рассчитать величину $a_{K(Hg)}$, выразив ее в явном виде из формулы (3.3.23):

$$a_{K(Hg)} = a_{K^+} \cdot 10^{\frac{E_{ГЭ} - 3,1665}{0,059}}. \quad (3.3.24)$$

Аналогичным образом можно, в принципе, определять активность любого металла в его сплаве, например, активность цинка в латуни ($a_{Zn(Cu)}$), олова в бронзе ($a_{Sn(Cu)}$) или алюминия в его сплавах с кремнием (силумин ($a_{Al(Si)}$) и др.) или медью (алюминиевая бронза)¹⁵.

¹⁵ Латуни представляют собой медно-цинковые сплавы, содержащие от 4 до 50% Zn. Двойные латуни с содержанием Zn до 10% называют томпаками, до 20% – полутомпаками. Бронзы – сплавы на основе Cu, в которых главным легирующим элементом может быть любой химический элемент, кроме Zn или Ni; оловянная бронза содержит до 19% Sn, алюминиевая – от 4 до 11% Al. Сплавы на основе алюминия: дуралюмины (Al–Cu–Mg), силумины (Al–Si), авиали (Al–Mg–Si) и др.

Для этого можно использовать сплавные электроды ($Zn^{2+} | Zn (Cu)$, $Sn^{2+} | Sn (Cu)$ др.), которые отличаются от соответствующих им электродов первого рода тем, что их металлическая часть представляет собой не чистый металл, а его сплав, и величина электродного потенциала зависит не только от активности катионов металла в растворе, но и от активности самого металла в сплаве¹⁶.

Так, например, активность цинка в латуни можно найти, измерив ЭДС ГЭ (3.3.25) ($E_{Hg_2Cl_2 | Hg, Cl^-_{насыщ}} > E_{Zn^{2+} | Zn}^{\circ}$):

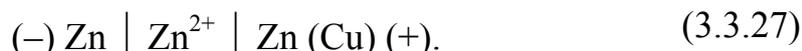


Величину $a_{Zn(Cu)}$ можно рассчитать по уравнению (3.3.26):

$$a_{Zn(Cu)} = a_{Zn^{2+}} \cdot 10^{\frac{2(E_{ГЭ} - 1,0045)}{0,059}} \quad (3.3.26)$$

при условии, что известна активность ионов цинка в растворе ($a_{Zn^{2+}}$).

С другой стороны, активность металла в сплаве удобно определять, измеряя ЭДС концентрационного ГЭ без переноса, составленного из исследуемого сплавного электрода и соответствующего ему электрода первого рода (например, $Zn^{2+} | Zn (Cu)$ и $Zn^{2+} | Zn$):



ЭДС такого ГЭ не зависит от активности ионов цинка в растворе ($a_{Zn^{2+}}$), а определяется только величиной $a_{Zn(Cu)}$, которая может быть рассчитана по уравнению (3.3.28):

$$a_{Zn(Cu)} = 10^{\frac{-2E_{ГЭ}}{0,059}}. \quad (3.3.28)$$

ЭДС ГЭ (3.3.27) невелика, но может быть измерена с достаточной точностью, поскольку диффузионный потенциал отсутствует и не вносит неопределенность в результаты измерений.

3.3.3. Определение произведения растворимости (ПР) труднорастворимого соединения

Выше (подразд. 1.7) было показано, что произведение растворимости (ПР) труднорастворимого соединения можно рассчитать по

¹⁶ Очевидно, что таким способом можно определять активность более электроположительного компонента сплава, т. е. того металла, величина стандартного электродного потенциала которого (E°) имеет меньшее значение.

стандартным электродным потенциалам. Так, например, величину ПР_{AgCl} можно рассчитать из выражения (3.3.29):

$$\text{ПР}_{\text{AgCl}} = 10^{\frac{E_{\text{AgCl}|\text{Ag,Cl}^-}^{\circ} - E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^{\circ}}{0,059}}. \quad (3.3.29)$$

Вместе с тем, на практике величины ПР трудно- и малорасстворимых соединений можно найти и без использования справочных величин, а путем измерений ЭДС гальванических элементов (пример 2.1.6 на с. 64). Так, например, величину $\text{ПР}_{\text{PbCl}_2}$ можно определить, измеряя ЭДС ГЭ (3.3.30):



Величина ЭДС этого ГЭ определяется выражением (3.3.31):

$$E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Pb}^{2+}} - (E_{\text{PbCl}_2|\text{Pb,Cl}^-}^{\circ} - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}), \quad (3.3.31)$$

откуда можно выразить $\text{ПР}_{\text{PbCl}_2}$ (выражение (3.3.32)):

$$\text{ПР}_{\text{PbCl}_2} = a_{\text{Pb}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2 \cdot 10^{\frac{-2E_{\text{ГЭ}}}{0,059}}. \quad (3.3.32)$$

Чтобы найти величину $\text{ПР}_{\text{PbCl}_2}$, предварительно необходимо рассчитать значения $a_{\text{Pb}^{2+}}$, a_{Cl^-} :

$$a_{\text{Pb}^{2+}} = a_{\pm}(\text{Pb(NO}_3)_2) = \gamma_{\pm}(\text{Pb(NO}_3)_2) \cdot \nu_{\pm}(\text{Pb(NO}_3)_2) \cdot m(\text{Pb(NO}_3)_2),$$

$$a_{\text{Pb}^{2+}} = \gamma_{\pm}(\text{Pb(NO}_3)_2) \cdot \sqrt[3]{4} \cdot m(\text{Pb(NO}_3)_2),$$

$$a_{\text{Cl}^-} = a_{\pm}(\text{KCl}) = \gamma_{\pm}(\text{KCl}) \cdot \nu_{\pm}(\text{KCl}) \cdot m(\text{KCl}),$$

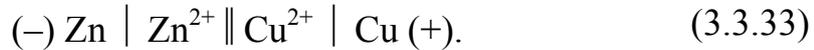
$$a_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\pm}(\text{KCl}) \cdot m(\text{KCl}).$$

3.3.4. Измерение электродвижущих сил гальванических элементов и расчет термодинамических характеристик реакций, протекающих в элементах

Измерение ЭДС ГЭ само по себе представляет значительный интерес, поскольку позволяет определить одну из важнейших для практики характеристик ГЭ – величину максимальной полезной работы, совершаемой ГЭ при обратимом протекании в нем химической реакции: $A'_{\text{max}} = -\Delta G = zFE_{\text{ГЭ}}$ (подразд. 1.1, 1.6 и 2.2).

Помимо этого, при помощи измерений ЭДС ГЭ можно определить многие термодинамические характеристики реакций и процессов, протекающих в химических и концентрационных ГЭ.

Рассмотрим, например химический гальванический элемент Якоби – Даниэля (3.3.33) ($E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\circ} < E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\circ}$):



Величина константы равновесия K_a реакции (3.3.34):



протекающей в этом ГЭ при $T = 298 \text{ K}$, может быть рассчитана с помощью значений стандартных электродных потенциалов ($E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\circ}$ и $E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\circ}$) по формуле (3.3.35):

$$K_a = 10^{\frac{zFE_{\text{ГЭ}}^{\circ}}{2,303 \cdot R \cdot 298}} = 10^{\frac{zF(E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\circ})}{2,303 \cdot R \cdot 298}}. \quad (3.3.35)$$

С другой стороны, значения K_a реакции (3.3.35) может быть найдено без использования справочника, на основании измеренной величины ЭДС ГЭ Якоби – Даниэля (при условии, что известны активности ионов меди и цинка ($a_{\text{Cu}^{2+}}$ и $a_{\text{Zn}^{2+}}$) в соответствующих растворах:

$$K_a = 10^{\frac{zF \left(E_{\text{ГЭ}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \right)}{2,303 \cdot R \cdot 298}}. \quad (3.3.36)$$

Таким образом, измерив $E_{\text{ГЭ}}$ гальванического элемента Якоби – Даниэля, можно рассчитать значения ΔG_{298} и ΔG_{298}° реакции, протекающей в этом ГЭ при 298 K:

$$\Delta G_{298} = -zFE_{\text{ГЭ},298}; \quad \Delta G_{298}^{\circ} = -zFE_{\text{ГЭ},298}^{\circ}. \quad (3.3.37)$$

Измерив ЭДС этого ГЭ при нескольких температурах, можно определить величину температурного коэффициента ЭДС $\frac{dE_{\text{ГЭ}}}{dT}$, при помощи которой можно рассчитать значения ΔG_T° , ΔH_T° и ΔS_T° реакции при любой температуре T по уравнениям (3.3.38)–(3.3.40)¹⁷:

¹⁷ Ранее (подразд. 1.6) было показано, что, хотя значения $\frac{dE_{\text{ГЭ}}}{dT}$ и $\frac{dE_{\text{ГЭ}}^{\circ}}{dT}$ отличаются друг от друга, на практике можно принять, что $\frac{dE_{\text{ГЭ}}}{dT} \approx \frac{dE_{\text{ГЭ}}^{\circ}}{dT}$.

$$\Delta G_T^\circ = -zFE_T^\circ, \quad E_T^\circ = E_{298}^\circ + \frac{dE^\circ}{dT}(T - 298). \quad (3.3.38)$$

$$\Delta S_T^\circ = zF \frac{dE^\circ}{dT}. \quad (3.3.39)$$

$$\Delta H_T^\circ = -zF \left(E_T^\circ - T \frac{dE^\circ}{dT} \right). \quad (3.3.40)$$

С другой стороны, величину температурного коэффициента ЭДС ГЭ можно также найти из выражения (3.3.41):

$$\frac{dE^\circ}{dT} = \frac{\Delta S_{298}^\circ}{zF}, \quad (3.3.41)$$

предварительно рассчитав стандартное изменение энтропии реакции ΔS_{298}° по формуле (3.3.42):

$$\Delta S_{298}^\circ = \sum_{\text{прод}} \nu_j \cdot S_{298,j}^\circ - \sum_{\text{исх}} \nu_i \cdot S_{298,i}^\circ, \quad (3.3.42)$$

где $S_{298,j(i)}^\circ$ – абсолютные молярные энтропии участников реакции, протекающей в ГЭ, Дж · моль · К⁻¹.

Так, для реакции, протекающей в ГЭ Якоби – Даниэля,

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^\circ &= 1 \cdot S_{298,\text{Cu}}^\circ + 1 \cdot S_{298,\{\text{Zn}^{2+}\}_{\text{aq}}}^\circ - 1 \cdot S_{298,\{\text{Cu}^{2+}\}_{\text{aq}}}^\circ - 1 \cdot S_{298,\text{Zn}}^\circ = \\ &= 1 \cdot 33,14 + 1 \cdot (-110,62) - 1 \cdot (-92,72) - 1 \cdot 41,63 = -26,39 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}, \end{aligned}$$

а величина температурного коэффициента ЭДС

$$\frac{dE^\circ}{dT} = \frac{-26,39}{2 \cdot 96485} = -1,37 \cdot 10^{-4} \text{ В} \cdot \text{К}^{-1}.$$

3.3.5. Определение концентрации веществ в растворах при помощи потенциометрического титрования

Потенциометрическое титрование (ПТ) основано на скачкообразном изменении вблизи эквивалентной точки концентрации титруемого вещества при добавлении к нему небольшого количества титранта. В основе ПТ лежит линейная зависимость электродного потенциала (и ЭДС исследуемого ГЭ) от логарифма активности ионов или логарифма отношения активностей окисленной и восстановленной форм в титруе-

мой системе. Если применяемый при титровании электрод (называемый индикаторным электродом) обратим по отношению к ионам титруемого или титрующего вещества, то изменение потенциала такого электрода (и ЭДС ГЭ, в состав которого он входит) указывает на изменение концентрации ионов в растворе. Всякому резкому изменению концентрации (активности) ионов при титровании отвечает скачкообразное изменение потенциала электрода, обратимого по отношению к ионам титруемого вещества или титранта. Зависимость электродного потенциала (и $E_{ГЭ}$) от количества (объема) приливаемого титранта выражают графически (рис. 3.3, *а*). Такая кривая ($E_{ГЭ} = f(V_{титр})$) называется потенциометрической кривой, а точка перегиба на ней – точкой эквивалентности (ТЭ). Для более точного определения точки эквивалентности строят дифференциальную кривую ($\Delta E_{ГЭ}/\Delta V \approx dE_{ГЭ}/dV = f(V_{титр})$) (рис. 3.3, *б*), представляющую собой зависимость отношения изменения $E_{ГЭ}$ к объему порции добавляемого титранта ($\Delta E_{ГЭ}/\Delta V$) от затраченного объема титранта ($V_{титр}$). Пик на дифференциальной кривой соответствует точке эквивалентности, так как в точке перегиба кривой $E_{ГЭ} = f(V_{титр})$ производная $\Delta E_{ГЭ}/\Delta V$ проходит через экстремум (минимум или максимум).

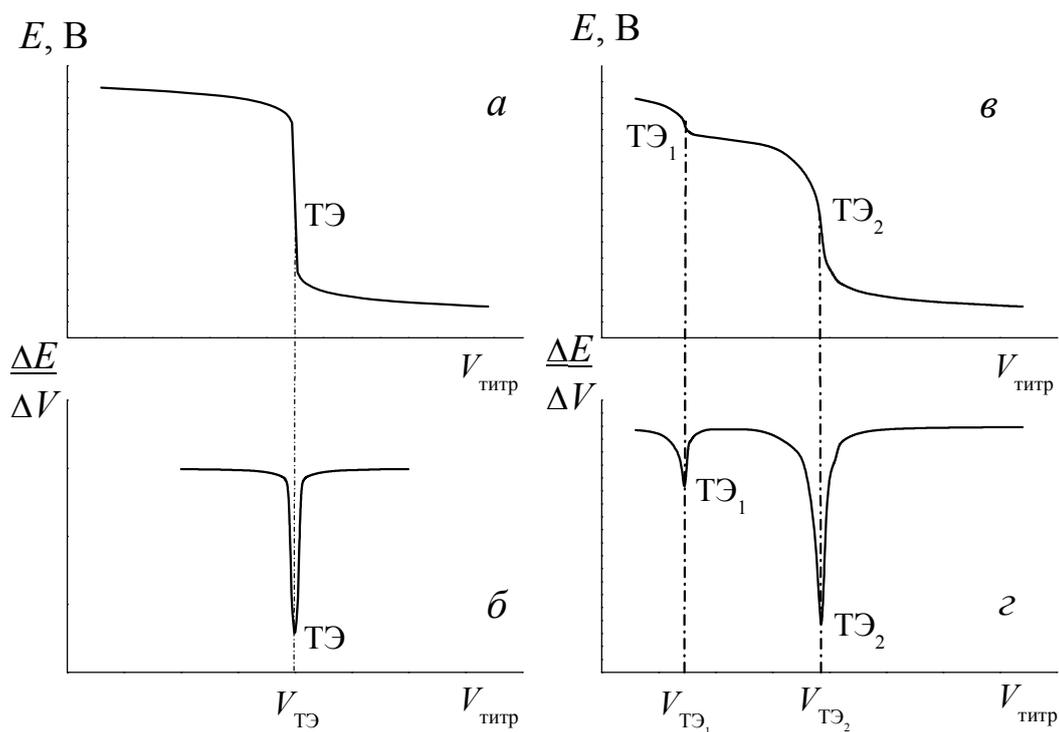
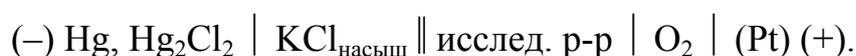


Рис. 3.3. Интегральные (*а, в*) и дифференциальные (*б, г*) кривые титрования щелочью сильной кислоты (*а, б*) и смеси сильной и слабой кислот (*в, г*): ТЭ, ТЭ₁, ТЭ₂ – точки эквивалентности

Подбор индикаторного электрода определяется природой присутствующих в растворе ионов и типом протекающей реакции. Так, при проведении в растворе реакции нейтрализации индикаторными служат электроды, величина потенциала которых зависит от активности ионов водорода в растворе (a_{H^+}), т. е. газовые водородный и кислородный или хингидронный электроды (а также стеклянный электрод). Выбор конкретного электрода зависит от условий титрования: присутствия загрязнений, наличия окислителей или восстановителей в растворе, интервала изменения рН при титровании и др.

Так, для потенциометрического определения концентрации сильной кислоты в растворе можно собрать гальванический элемент, электродом сравнения в котором будет служить, например, насыщенный каломельный электрод, а индикаторным электродом, например, газовый кислородный электрод:



В титруемый раствор (сильная кислота) при его интенсивном перемешивании (с помощью магнитной мешалки) добавляют из бюретки титрант (щелочь), концентрация которого должна превышать концентрацию титруемого компонента раствора примерно в 10 раз. Через несколько минут после приливания очередной порции титранта¹⁸ при помощи потенциометра определяют ЭДС используемого ГЭ. Максимальное изменение ЭДС указывает на то, что точка эквивалентности достигнута, после чего опыт не прекращают, а добавляют к раствору еще несколько порций титранта, продолжая измерять ЭДС ГЭ. По полученным данным строят интегральную кривую титрования, откладывая по оси ординат ЭДС ГЭ ($E_{\text{ГЭ}}$), а по оси абсцисс – объем добавленного титранта (V) (рис. 3.3, а), и по перегибу на зависимости $E_{\text{ГЭ}} = f(V_{\text{титр}})$ находят точку эквивалентности. Для более точного определения ТЭ по интегральной кривой титрования строят дифференциальную (рис. 3.3, б), и по экстремуму (в данном случае – минимуму) на зависимости $\Delta E / \Delta V = f(V)$ определяют ТЭ. Концентрация сильной кислоты (C_x) может быть рассчитана по формуле (3.3.43):

$$C_x = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{ТЭ}}}{V_x}, \quad (3.3.43)$$

¹⁸ При приближении к ТЭ добавляемые к исследуемому раствору порции титранта уменьшают для увеличения точности эксперимента.

где C_{NaOH} и $V_{\text{ТЭ}}$ – концентрация, моль экв/л, и объем, мл, титранта (NaOH); V_x – объем взятого для титрования раствора кислоты, мл.

Аналогичным образом можно определить концентрации сильной и слабой кислот при их совместном нахождении в растворе. Проведя аналогичный опыт, получают интегральную кривую титрования (рис. 3.3, в), на которой будет наблюдаться два перегиба, соответствующие точкам эквивалентности ТЭ₁ и ТЭ₂, с помощью которых можно определить концентрацию сильной (C_1) и слабой (C_2) кислот в растворе по уравнениям (3.3.44):

$$C_1 = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{ТЭ}_1}}{V_x}, \quad C_2 = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{ТЭ}_2}}{V_x}, \quad (3.3.44)$$

где C_{NaOH} – концентрация, моль экв/л, титранта (NaOH); $V_{\text{ТЭ}_1}$ и $V_{\text{ТЭ}_2}$ – объемы, мл, титранта, пошедшие на титрование сильной и слабой кислот соответственно; V_x – объем взятого для титрования раствора кислот, мл.

Для более точного определения точек эквивалентности ТЭ₁ и ТЭ₂ (и соответствующих им объемов титранта $V_{\text{ТЭ}_1}$ и $V_{\text{ТЭ}_2}$) можно использовать, как и в предыдущем примере, дифференциальную потенциометрическую кривую $\Delta E/\Delta V = f(V)$ (рис. 3.3, з).

При помощи потенциометрического титрования (ПТ) можно определять концентрации различных веществ в растворах и буферную емкость растворов, находить термодинамические характеристики реакций, протекающих в ГЭ и т. д.

Метод ПТ обладает рядом преимуществ по сравнению с методом химического (объемного) титрования, к которым следует отнести:

- возможность анализа окрашенных, мутных растворов и взвесей;
- возможность одновременного (в одном опыте) количественного определения нескольких компонентов многокомпонентной смеси;
- возможность определения концентрации веществ в растворах с использованием реакций различных типов: нейтрализации, осаждения, окисления-восстановления, комплексообразования и др.;
- высокую чувствительность, которая не уступает, а иногда и превосходит чувствительность метода объемного (химического) титрования.

3.4. Лабораторные работы

Лабораторная работа № 1 Определение электродных потенциалов

Цель работы: экспериментальное определение потенциала электрода (первого рода или окислительно-восстановительного (ОВЭ)).

Приборы, оборудование и реактивы: потенциометр Р304, микроамперметр Ф195, аккумуляторная батарея, нормальный элемент (элемент Вестона), электрод сравнения – насыщенный каломельный электрод, стаканчики на 50 мл, мерные колбы на 50 мл, пипетки, полоски фильтровальной бумаги и насыщенный раствор KCl, металлические пластинки (Cu, Zn и др. – для приготовления электродов первого рода) или Pt-электрод (для приготовления ОВЭ), исходные растворы электролитов (CuSO_4 , ZnSO_4 , FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и др.).

Ход работы

1. По заданию преподавателя приготовить исследуемый электрод. Для этого в мерных колбах на 50 мл приготовить растворы соответствующего электролита (электролитов) заданной концентрации, произведя расчеты по формуле $C_{\text{раб}}V_{\text{раб}} = C_{\text{исх}}V_{\text{исх}}$ ¹⁹. Объем рабочего раствора – 50 мл. Полученный раствор перелить в стаканчик на 50 мл и опустить в него пластинку из соответствующего металла (например, медную для медного электрода первого рода или Pt-электрод для ОВЭ).

2. Собрать гальванический элемент, используя в качестве электрода сравнения насыщенный каломельный электрод, а в качестве солевого мостика – фильтровальную бумагу, пропитанную насыщенным раствором хлорида калия. Записать схему ГЭ, реакции на электродах и суммарную реакцию, протекающую в гальваническом элементе, а также уравнение для расчета ЭДС ГЭ.

3. Провести настройку потенциометра при помощи нормального элемента (подразд. 3.2).

4. Подключив к клеммам «Х» потенциометра исследуемый ГЭ (при подключении соблюдать полярность), несколько раз измерить значение его ЭДС, после чего, рассчитав по формуле (3.2.1) среднее значение ЭДС

¹⁹ Если концентрации растворов $C_{\text{раб}}$ и $C_{\text{исх}}$ отличаются более чем на порядок, то разбавление исходного раствора для уменьшения погрешности эксперимента необходимо производить в несколько стадий (метод последовательного разбавления).

ГЭ ($\bar{E}_{\text{ГЭ}}$), определить экспериментальное значение потенциала исследуемого электрода ($E_x^{\text{э}}$, где X – обозначение электродного потенциала, например $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$ для потенциала медного электрода первого рода).

5. Рассчитать по уравнению Нернста для исследуемого электрода теоретическое значение его электродного потенциала ($E_x^{\text{т}}$)²⁰, после чего по формулам (3.4.1), (3.4.2) определить абсолютную (Δ) и относительную (ε) погрешности определения E_x :

$$\Delta(E_x) = |E_x^{\text{э}} - E_x^{\text{т}}|, \text{ В}, \quad (3.4.1)$$

$$\varepsilon(E_x) = \left| \frac{\Delta(E_x)}{E_x^{\text{т}}} \right| \cdot 100\% = \left| \frac{E_x^{\text{э}} - E_x^{\text{т}}}{E_x^{\text{т}}} \right| \cdot 100\%. \quad (3.4.2)$$

Лабораторная работа № 2

Измерение ЭДС ГЭ и определение термодинамических характеристик реакции, протекающей в элементе

Цель работы: измерение ЭДС исследуемого ГЭ (химического или концентрационного) и определение термодинамических характеристик реакции (процесса), протекающей в ХГЭ (КГЭ).

Приборы, оборудование и реактивы: потенциометр Р304, микроамперметр Ф195, аккумуляторная батарея, нормальный элемент (элемент Вестона), стаканчики на 50 мл, мерные колбы на 50 мл, пипетки, полоски фильтровальной бумаги и насыщенный раствор KCl, металлические пластинки (Cu, Zn и др. – для приготовления электродов первого рода) или Pt-электрод (для приготовления ОБЭ), исходные растворы электролитов (CuSO_4 , ZnSO_4 , FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и др.).

Ход работы

1. По заданию преподавателя приготовить два электрода различной природы (при работе с ХГЭ) или два одинаковых по своей

²⁰ Моляльную концентрацию раствора электролита (m , моль/кг H_2O) можно рассчитать по формуле $m = \frac{10^3 C}{10^3 \rho - CM}$, где C – молярная концентрация раствора электролита, моль \cdot л⁻¹, ρ – его плотность, г \cdot см⁻³, M – молярная масса электролита, г \cdot моль⁻¹. Для сильно разбавленных растворов ($C < 0,01$ моль \cdot л⁻¹) можно принять $m \approx C$.

природе электрода, отличающихся активностями ионов в растворе (при работе с КГЭ). Для этого в мерных колбах на 50 мл приготовить растворы соответствующих электролитов заданных концентраций, произведя расчеты по формуле $C_{\text{раб}}V_{\text{раб}} = C_{\text{исх}}V_{\text{исх}}$ (прим. 19 на с. 101). Объем рабочих растворов – 50 мл. Полученные растворы перелить в стаканчики на 50 мл и опустить в них пластинки из соответствующих металлов (например, медную для медного электрода первого рода или Pt-электрод для ОВЭ).

2. Собрать гальванический элемент, используя в качестве солевого мостика фильтровальную бумагу, пропитанную насыщенным раствором КСl. Записать схему ГЭ, реакции на электродах и суммарную реакцию, протекающую в гальваническом элементе (для ХГЭ), а также уравнение Нернста для расчета ЭДС ГЭ.

3. Провести настройку потенциометра при помощи нормального элемента (подразд. 3.2).

4. Подключив к клеммам «Х» потенциометра исследуемый ГЭ (при подключении соблюдать полярность), несколько раз измерить значение его ЭДС, после чего по формуле (3.2.1) определить его среднее значение ($E_{\text{ГЭ}}^3 = \overline{E}_{\text{ГЭ}}$).

5. Рассчитать по уравнению Нернста теоретическое значение ЭДС исследуемого ГЭ ($E_{\text{ГЭ}}^{\text{T}}$) (прим. 20 на с. 102), после чего по формулам (3.4.3), (3.4.4) определить абсолютную (Δ) и относительную (ε) погрешности измерения $E_{\text{ГЭ}}$:

$$\Delta(E_{\text{ГЭ}}) = |E_{\text{ГЭ}}^3 - E_{\text{ГЭ}}^{\text{T}}|, \text{ В}, \quad (3.4.3)$$

$$\varepsilon(E_{\text{ГЭ}}) = \left| \frac{\Delta(E_{\text{ГЭ}})}{E_{\text{ГЭ}}^{\text{T}}} \right| \cdot 100\% = \left| \frac{E_{\text{ГЭ}}^3 - E_{\text{ГЭ}}^{\text{T}}}{E_{\text{ГЭ}}^{\text{T}}} \right| \cdot 100\%. \quad (3.4.4)$$

6. При помощи формул (3.3.39–3.3.41) (подподразд. 3.3.4) рассчитать термодинамические характеристики химической реакции (протекающей в ХГЭ) или процесса (протекающего в КГЭ): K_a , ΔG_{T} , ΔH_{T} , ΔS_{T} .

Лабораторная работа № 3

Определение средней ионной активности сильного электролита

Цель работы: на основании результатов измерений ЭДС ХГЭ определить среднюю ионную активность (a_{\pm}) и средний ионный коэффициент активности (γ_{\pm}) сильного электролита.

Приборы, оборудование и реактивы: потенциометр Р304, микроамперметр Ф195, аккумуляторная батарея, нормальный элемент (элемент Вестона), электрод сравнения – насыщенный каломельный электрод, стаканчики на 50 мл, мерные колбы на 50 мл, пипетки, полоски фильтровальной бумаги и насыщенный раствор КСl, металлические пластинки (Cu, Zn и др. – для приготовления электродов первого рода), исходные растворы электролитов (CuSO₄, ZnSO₄ и др.).

Ход работы

1. В мерной колбе на 50 мл приготовить раствор электролита (значения a_{\pm} и γ_{\pm} которого требуется определить) заданной концентрации, произведя расчеты по формуле $C_{\text{раб}}V_{\text{раб}} = C_{\text{исх}}V_{\text{исх}}$ (прим. 19 на с. 101). Объем рабочего раствора – 50 мл. Полученный раствор перелить в стаканчик на 50 мл и опустить в него пластинку из соответствующего металла (например, медную при определении a_{\pm} (CuSO₄)).

2. Собрать гальванический элемент, используя в качестве электрода сравнения насыщенный каломельный электрод, а в качестве солевого мостика – фильтровальную бумагу, пропитанную насыщенным раствором хлорида калия. Записать схему ГЭ, реакции на электродах и суммарную реакцию, протекающую в гальваническом элементе, а также уравнение для расчета ЭДС ГЭ.

3. Провести настройку потенциометра при помощи нормального элемента (подразд. 3.2).

4. Подключив к клеммам «X» потенциометра исследуемый ГЭ (при подключении соблюдать полярность), несколько раз измерить значение его ЭДС, после чего по формуле (3.2.1) определить его среднее значение ($E_{\text{ГЭ}}$).

5. Выразить из уравнения Нернста для исследуемого ГЭ искомую величину a_{\pm}^3 и рассчитать ее значение, после чего найти величину γ_{\pm}^3 (формулы (3.3.4, 3.3.5), подподразд. 3.3.2).

6. Рассчитать теоретические значения величин $a_{\pm}^{\text{т}}$ и $\gamma_{\pm}^{\text{т}}$ (прим. 20 на с. 102), после чего по формулам (3.4.5), (3.4.6) определить абсолютную (Δ) и относительную (ε) погрешности определения a_{\pm} и γ_{\pm} :

$$\Delta(a_{\pm}) = |a_{\pm}^3 - a_{\pm}^{\text{т}}|; \Delta(\gamma_{\pm}) = |\gamma_{\pm}^3 - \gamma_{\pm}^{\text{т}}|, \quad (3.4.5)$$

$$\varepsilon(a_{\pm}) = \left| \frac{\Delta(a_{\pm})}{a_{\pm}^{\text{т}}} \right| \cdot 100\%; \varepsilon(\gamma_{\pm}) = \left| \frac{\Delta(\gamma_{\pm})}{\gamma_{\pm}^{\text{т}}} \right| \cdot 100\%. \quad (3.4.6)$$

Лабораторная работа № 4

Определение активности металла в сплаве

Цель работы: при помощи измерений ЭДС химического (вариант 1) или концентрационного (вариант 2) ГЭ определить активность металла в сплаве: а) активность цинка в латуни $a_{\text{Zn}(\text{Cu})}$, б) активность олова в бронзе $a_{\text{Sn}(\text{Cu})}$, в) активность алюминия в силумине $a_{\text{Al}(\text{Si})}$.

Приборы, оборудование и реактивы: потенциометр Р304, микроамперметр Ф195, аккумуляторная батарея, нормальный элемент (элемент Вестона), электрод сравнения – насыщенный каломельный электрод, стаканчики на 50 мл, мерные колбы на 50 мл, пипетки, полоски фильтровальной бумаги и насыщенный раствор KCl, металлические пластинки: а) цинковая (Zn) и латунная (Zn(Cu)), б) оловянная (Sn) и бронзовая (Sn(Cu)), в) алюминиевая (Al) и силуминовая (Al(Si)), исходные растворы электролитов (ZnSO_4 , и др.).

Ход работы

Вариант 1 (с использованием ХГЭ)

1. По заданию преподавателя приготовить исследуемый электрод. Для этого в мерной колбе на 50 мл приготовить раствор соответствующего электролита заданной концентрации, произведя расчеты по формуле $C_{\text{раб}}V_{\text{раб}} = C_{\text{исх}}V_{\text{исх}}$ (прим. 20 на с. 101). Объем рабочего раствора – 50 мл. Полученный раствор перелить в стаканчик на 50 мл и опустить в приготовленный раствор пластинку из соответствующего металла (например, латунную (Zn(Cu)) – в раствор ZnSO_4).

2. Собрать гальванический элемент, используя в качестве электрода сравнения насыщенный каломельный электрод, а в качестве солевого мостика – фильтровальную бумагу, пропитанную насыщенным раствором хлорида калия. Записать схему ГЭ, реакции на электродах и суммарную реакцию, протекающую в гальваническом элементе, а также уравнение для расчета ЭДС ГЭ.

3. Провести настройку потенциометра при помощи нормального элемента (подразд. 3.2).

4. Подключив к клеммам «Х» потенциометра исследуемый ГЭ (при подключении соблюдать полярность), несколько раз измерить значение его ЭДС, после чего по формуле (3.2.1) определить его среднее значение ($\bar{E}_{\text{ГЭ}}$).

5. Выразить из уравнения Нернста для исследуемого ГЭ и рассчитать искомую активность металла в сплаве (например, по уравне-

нию (3.3.26), подподразд. 3.3.2), предварительно определив активность ионов металла в растворе (прим. 20 на с. 102).

Вариант 2 (с использованием КГЭ)

1. По заданию преподавателя приготовить раствор соответствующего электролита произвольной ($C = 0,01-0,10$ моль·л⁻¹) концентрации. Объем рабочего раствора – 50 мл. Полученный раствор перелить в стаканчик на 50 мл и опустить в него пластинки из соответствующих металлов (например, цинковую (Zn) и латунную (Zn(Cu)) – в раствор ZnSO₄).

2. Провести настройку потенциометра при помощи нормального элемента (подразд. 3.2).

3. Подключив к клеммам «X» потенциометра ГЭ (соблюдать полярность), несколько раз измерить значение его ЭДС, после чего по формуле (3.2.1) определить его среднее значение ($\bar{E}_{ГЭ}$).

4. Записать схему исследуемого ГЭ и уравнение Нернста для расчета его ЭДС, выразить из последнего и рассчитать искомую активность металла в сплаве (например, по выражению (3.3.28), подподразд. 3.3.2).

Лабораторная работа № 5 Определение pH растворов

Цель работы: путем измерений ЭДС ГЭ определить величину pH раствора: а) при помощи хингидронного электрода (кислый раствор), б) при помощи газового кислородного электрода (кислые и щелочные растворы).

Приборы, оборудование и реактивы: потенциометр Р304, микроамперметр Ф195, аккумуляторная батарея, нормальный элемент (элемент Вестона), электрод сравнения – насыщенный каломельный электрод, стаканчики на 50 мл, полоски фильтровальной бумаги и насыщенный раствор KCl, Pt-электроды, хингидрон, насос «Скалярный», исследуемый раствор.

Ход работы

1. На основе исследуемого раствора приготовить хингидронный электрод (вариант а – при определении pH кислых сред) или газовый кислородный электрод (вариант б – при определении pH среды с любой кислотностью). Методика приготовления хингидронного электрода описана в прим. 12 на с. 90 (подподразд. 3.3.2). Для приготовления

газового кислородного электрода в стаканчик с исследуемым раствором опускают Pt-электрод и при помощи насоса «Скалярый» пропускают через раствор поток воздуха ($p_{O_2} = 0,21$ атм).

2. Собрать гальванический элемент, используя в качестве электрода сравнения насыщенный каломельный электрод, а в качестве солевого мостика – фильтровальную бумагу, пропитанную насыщенным раствором хлорида калия.

3. Провести настройку потенциометра при помощи нормального элемента (подразд. 3.2).

4. Подключив к клеммам «X» потенциометра ГЭ (электрод сравнения – анод), несколько раз измерить значение его ЭДС, после чего по формуле (3.2.1) определить его среднее значение ($\bar{E}_{ГЭ}$).

5. Рассчитать рН исследуемого раствора с использованием формул (1.4.18), (1.4.20) подразд. 1.4, а также (3.3.9) подподразд. 3.3.2, (вариант а) или (3.3.16) подподразд. 3.3.2 (вариант б).

6. Записать схему исследуемого ГЭ, реакции на электродах и суммарную реакцию, протекающую в ГЭ, а также уравнение для расчета его ЭДС.

Лабораторная работа № 6

Определение парциального давления кислорода в воздухе

Цель работы: определение парциального давления кислорода в воздушной атмосфере (p_{O_2}) путем измерений ЭДС ГЭ.

Приборы, оборудование и реактивы: потенциометр Р304, микроамперметр Ф195, аккумуляторная батарея, нормальный элемент (элемент Вестона), электрод сравнения – насыщенный каломельный электрод, стаканчик на 50 мл, полоски фильтровальной бумаги и насыщенный раствор KCl, Pt-электрод, насос «Скалярый», раствор с известным рН.

Ход работы

1. Приготовить газовый кислородный электрод, для чего заполнить стаканчик (50 мл) на три четверти раствором с известным рН, опустить в раствор Pt-электрод и при помощи насоса «Скалярый» пропускать через раствор поток воздуха.

2. Собрать гальванический элемент, используя в качестве электрода сравнения насыщенный каломельный электрод, а в качестве солевого мостика – фильтровальную бумагу, пропитанную насыщенным раствором KCl.

3. Провести настройку потенциометра при помощи нормального элемента (подразд. 3.2).

4. Подключив к клеммам «Х» потенциометра ГЭ (электрод сравнения – анод), несколько раз измерить значение его ЭДС, определить по формуле (3.2.1) его среднее значение ($\overline{E}_{ГЭ}$), после чего, зная величину рН раствора, при помощи формулы (3.3.21) (подподразд. 3.3.2) рассчитать величину парциального давления кислорода в воздухе (p_{O_2}).

5. Записать схему исследуемого ГЭ, реакции на электродах и суммарную реакцию, протекающую в ГЭ, а также уравнение для расчета ЭДС элемента.

Лабораторная работа № 7 **Определение произведения растворимости** **труднорастворимого соединения**

Цель работы: на основании результатов измерений ЭДС химического ГЭ, составленного из электродов первого и второго рода, определить ПР труднорастворимого соединения.

Приборы, оборудование и реактивы: потенциометр Р304, микроамперметр Ф195, аккумуляторная батарея, нормальный элемент (элемент Вестона), свинцовые (Pb) пластинки, стаканчики на 50 мл, полоски фильтровальной бумаги и насыщенный раствор KCl, растворы $Pb(NO_3)_2$ и KCl с молярной концентрацией 0,1 моль/кг H_2O .

Ход работы

1. Заполнить два стаканчика (50 мл) на три четверти раствором $Pb(NO_3)_2$ ($m = 0,1$ моль/кг H_2O), опустить в них Pb-пластинки и соединить солевым мостиком.

2. Провести настройку потенциометра при помощи нормального элемента (подразд. 3.2).

3. Подключить к потенциометру собранный ГЭ и убедиться в том, что его ЭДС равна нулю (при отличии ЭДС ГЭ от нуля Pb-пластинки следует тщательно зачистить наждачной бумагой, после чего опустить в растворы $Pb(NO_3)_2$ и повторно провести опыт).

4. Извлечь Pb-пластинку из левого стаканчика (анода), вылить из него раствор $Pb(NO_3)_2$ и, не ополаскивая стаканчик водой, заполнить его раствором KCl ($m = 0,1$ моль/кг H_2O). Раствор окажется слег-

ка мутным из-за образования в нем взвеси PbCl_2 . Опустить в стаканчик Рb-пластинку и измерить ЭДС ГЭ. Опыт повторить несколько раз, после чего по формуле (3.2.1) определить среднее значение ГЭ ($\bar{E}_{\text{ГЭ}}$). При помощи выражения (3.3.32) определить величину $\text{PP}_{\text{PbCl}_2}$, предварительно рассчитав значения $a_{\text{Pb}^{2+}}$ и a_{Cl^-} в растворах $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и KCl (подподразд. 3.3.3).

5. Записать схему исследуемого ГЭ, реакции на электродах и суммарную реакцию, протекающую в ГЭ, а также уравнение для расчета ЭДС элемента.

Лабораторная работа № 8 **Потенциометрическое титрование**

Цель работы: количественный анализ растворов электролитов методом потенциометрии – определение концентрации раствора: а) сильной кислоты путем титрования ее щелочью, б) раствора сильной и слабой кислот путем титрования его щелочью.

Приборы, оборудование и реактивы: потенциометр Р304, микроамперметр Ф195, аккумуляторная батарея, нормальный элемент (элемент Вестона), магнитная мешалка, насос «Скалярый», Pt-электрод, бюретка, стаканчик на 50 мл, полоски фильтровальной бумаги и насыщенный раствор KCl , электрод сравнения – насыщенный каломельный электрод, растворы сильной (HCl), слабой (CH_3COOH) кислоты и щелочи (KOH), $C = 0,01$ моль экв/л.

Ход работы

1. Провести настройку потенциометра при помощи нормального элемента (подразд. 3.2).

2. В стаканчик на 50 мл поместить 40 мл исследуемого раствора: а) сильной кислоты, б) смеси сильной и слабой кислот. Стаканчик с исследуемым раствором поместить на магнитную мешалку, опустить в раствор Pt-электрод и при помощи насоса «Скалярый» начать пропускать через раствор поток воздуха.

3. Собрать гальванический элемент, используя в качестве электрода сравнения насыщенный каломельный электрод, а в качестве солевого мостика – фильтровальную бумагу, пропитанную насыщенным раствором KCl .

4. Включить магнитную мешалку (Внимание! Магнит не должен задевать Pt-электрод, солевой мостик или отвод насоса «Скалярый»).

5. Закрепленную в штативе над стаканчиком с исследуемым раствором бюретку заполнить раствором титранта – щелочи ($C = 0,01$ моль экв/л).

6. Измерить ЭДС ГЭ, после чего добавлять по 0,2 мл раствора щелочи в стаканчик с исследуемым раствором, перемешивая магнитной мешалкой и измеряя ЭДС ГЭ после добавления каждой порции титранта. При приближении к точке эквивалентности (ТЭ) порции добавляемого титранта уменьшать до 0,05 мл (об окончании титрования можно судить по резкому уменьшению ЭДС при добавлении очередной порции щелочи). После достижения ТЭ продолжать добавлять титрант прежними порциями (по 0,2 мл) до тех пор, пока изменение ЭДС ГЭ после добавления очередной порции титранта не будет оставаться практически постоянным²¹. Полученные данные занести в таблицу.

Таблица

Результаты измерений

Объем титранта V , мл	0,0	0,2	0,4	0,6
$E_{ГЭ}$, В				
Объем порции титранта ΔV , мл		0,2	0,2	0,2
$\frac{\Delta E_{ГЭ}}{\Delta V}$, В · мл ⁻¹				
$\bar{V} = \frac{V_{n+1} + V_n}{2}$, мл		0,1	0,3	0,5

7. Построив по полученным данным зависимости $E_{ГЭ} = f(V)$ и $\Delta E_{ГЭ} / \Delta V = f(\bar{V})$ (рис. 3.3), находят на них точки эквивалентности (вариант а – $V_{ТЭ}$, вариант б – $V_{ТЭ1}$ и $V_{ТЭ2}$), после чего по формулам (3.3.43, 3.3.44) (подподразд. 3.3.5) рассчитывают концентрацию(и) кислоты (кислот) в исследуемом растворе.

²¹ При проведении эксперимента по варианту б (определение концентрации сильной и слабой кислот при их совместном нахождении в растворе) после достижения первой ТЭ ($TЭ_1$) титрование следует продолжать далее, до достижения второй ТЭ ($TЭ_2$).

4. ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ И ТЕКУЩЕГО КОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ СТУДЕНТОВ

4.1. Уровень А (Не требует вычислений)

Вариант А1

Необходимо составить электрод первого рода, обратимый относительно катиона. Из приведенных формул веществ выберите те, которые соответствуют нужным электролиту и веществу электрода, запишите схему электрода.

1. CuCl_2 , H_2 , Cu , Ag , AgCl , Cu(OH)_2 , Cl_2 .
2. Ni , NaOH , $\text{Ni(NO}_3)_2$, O_2 , Pt .
3. Mg , MgO , H_2 , Pt , MgCl_2 .
4. Cr , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Na_2CrO_4 , CrCl_3 , Cr(OH)_3 .
5. Mn , MnO_2 , KMnO_4 , MnCl_2 , KCl .
6. Fe , $\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]$, Fe(OH)_2 , FeCl_3 , FeO .
7. PbSO_4 , H_2SO_4 , Pb , PbO_2 , Pt , $\text{Pb(NO}_3)_2$.
8. Ag_2SO_4 , AgNO_3 , Ag , KNO_3 , HCl .
9. Al(OH)_3 , KOH , AlCl_3 , Pt , Al .
10. ZnS , Zn , S , ZnSO_4 , Pt , Hg , Hg_2Cl_2 .
11. Pt , O_2 , H_2 , CrCl_3 , Cr , Na_2CrO_4 .
12. Sn , Sn(OH)_2 , Pt , SnCl_2 , SnO_2 .
13. Ag , AgCl , KCl , AgNO_3 , Ag_2O , KOH .
14. Hg , Hg_2Cl_2 , KCl , K , KOH , Pt .
15. Pb , KOH , PbO , $\text{Pb(NO}_3)_2$, PbSO_4 .
16. Zn , Zn(OH)_2 , ZnCl_2 , HCl , Cl_2 , Pt .
17. Cu , CuCl , Cu(OH)_2 , Ni , Ni(OH)_2 , NiCl_2 .
18. Na_2S , S , ZnS , Na , Zn , K_2ZnO_2 .
19. Ag_2CrO_4 , Cr , CrCl_3 , Ag , Ag_2SO_4 , $\text{K}[\text{Cr(OH)}_4]$.
20. $\text{K}[\text{Al(OH)}_4]$, Al , Al(OH)_3 , Zn , K_2ZnO_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

21. Hg, Hg₂I₂, KI, I₂, K, Pt, PbI₂.
22. Ag₂O, Ag, KOH, Ag₂S, Pt, K₂S, AgNO₃.
23. Co, Co(OH)₂, CoS, Co(NO₃)₂, KOH, H₂.
24. Hg, Hg₂SO₄, Hg₂Cl₂, H₂SO₄, AgCl, Hg(NO₃)₂.
25. Hg, Hg₂I₂, KI, I₂, Pt, Cu, CuSO₄.

Вариант А2

Необходимо составить электрод второго рода, обратимый относительно аниона. Из приведенных формул веществ выберите те, которые соответствуют нужным электролиту и веществам электрода, запишите схему электрода.

1. Ag, AgCl, Cu(OH)₂, Cl₂, Ag₂SO₄, K₂SO₄, Pt.
2. CuCl₂, H₂, Cu, CuCl, HCl, Cu(OH)₂, Cl₂.
3. Hg, Hg₂I₂, KI, I₂, K, Pt, PbI₂.
4. Hg, Hg₂Cl₂, KI, I₂, K, Pt, Cl₂, NaCl.
5. Ag₂CrO₄, Cr, Cr₂(SO₄)₃, Ag, Ag₂SO₄.
6. Ag₂CrO₄, Cr, K₂CrO₄, Ag, Ag₂SO₄, Pt, Cr(OH)₃.
7. K₂CrO₄, Ag, Ag₂SO₄, Cr(OH)₃, KOH, K₂SO₄.
8. Al, KOH, AlCl₃, Al(OH)₃, K[Al(OH)₄].
9. Zn, Zn(OH)₂, ZnCl₂, HCl, Cl₂, Pt, NaOH, Cl₂.
10. Ag₂O, Ag, KOH, Ag₂S, Pt, AgNO₃.
11. Ag, KOH, Ag₂S, Pt, K₂S, AgNO₃.
12. Sn, Sn(OH)₂, Pt, SnCl₂, KOH, K.
13. PbSO₄, H₂SO₄, H₂, Pb, Pb(NO₃)₂, PbO₂.
14. Cr, Cr(OH)₃, K₂CrO₄, KOH, K₂SO₄.
15. Fe, Fe(OH)₂, Fe₂O₃, KOH, FeCl₂, Pt.
16. Ni(OH)₂, NiSO₄, Ni, Na₂SO₄, NaOH.
17. PbSO₄, PbS, H₂, Pb, ZnSO₄, Zn.
18. PbSO₄, PbS, H₂, Pb, Na₂S, Zn, Na.
19. Co, Co(OH)₂, CoS, Co(NO₃)₂, KOH, H₂.

20. Co, CoS, Co(NO₃)₂, KOH, K₂S, Pt.
21. Hg, Hg₂SO₄, I₂, K, Pt, PbI₂, Pb, KI.
22. Ag, AgI, KI, I₂, K, AgNO₃.
23. Cu(OH)₂, CuCl₂, Cu, HCl, Cl₂, NaOH, Pt.
24. AgBr, Ag, KBr, Br₂, Hg₂Br₂.
25. Hg, Hg₂SO₄, Hg₂Cl₂, H₂SO₄, AgCl.

Вариант А3

Пользуясь табличными значениями стандартных электродных потенциалов в водных растворах, выберите из приведенных формул ионов ту, которая соответствует иону, легче всего восстанавливаемому в водном растворе до металла или до молекулярного водорода при стандартных условиях.

- | | |
|---|--|
| 1. Cu ²⁺ , Ag ⁺ , Cu ⁺ , Ni ²⁺ . | 14. Al ³⁺ , Fe ³⁺ , H ⁺ , Hg ²⁺ . |
| 2. Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , Sn ²⁺ , Cd ²⁺ . | 15. Ca ²⁺ , Ag ⁺ , Au ³⁺ , H ⁺ . |
| 3. In ³⁺ , Sn ²⁺ , Cd ²⁺ , Fe ³⁺ . | 16. Fe ²⁺ , Sn ²⁺ , Fe ³⁺ , Cr ²⁺ . |
| 4. Ni ²⁺ , Th ⁴⁺ , U ³⁺ , Tl ⁺ . | 17. Cr ²⁺ , Cr ³⁺ , H ⁺ , Co ²⁺ . |
| 5. Tl ⁺ , Fe ²⁺ , Sn ²⁺ , Cd ²⁺ . | 18. Al ³⁺ , Cr ²⁺ , H ⁺ , Co ²⁺ . |
| 6. Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Ag ⁺ , Pb ²⁺ . | 19. Cu ²⁺ , Ag ⁺ , H ⁺ , Be ²⁺ . |
| 7. Ba ²⁺ , La ³⁺ , Th ⁴⁺ , U ³⁺ . | 20. H ⁺ , Sn ²⁺ , Cd ²⁺ , Ag ⁺ . |
| 8. Ca ²⁺ , Al ³⁺ , Cr ²⁺ , Ba ²⁺ . | 21. Al ³⁺ , Ca ²⁺ , Cu ²⁺ , Ag ⁺ . |
| 9. H ⁺ , Be ²⁺ , Ca ²⁺ , Ag ⁺ . | 22. Hg ²⁺ , Hg ₂ ²⁺ , Ag ⁺ , H ⁺ . |
| 10. Mg ²⁺ , Sn ²⁺ , H ⁺ , Cu ²⁺ . | 23. La ³⁺ , Mg ²⁺ , Al ³⁺ , Ni ²⁺ . |
| 11. La ³⁺ , Be ²⁺ , Ca ²⁺ , H ⁺ . | 24. Be ²⁺ , H ⁺ , Cr ³⁺ , Zn ²⁺ . |
| 12. In ³⁺ , Mg ²⁺ , Sn ²⁺ , Cd ²⁺ . | 25. H ⁺ , Hg ₂ ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ²⁺ . |
| 13. Ca ²⁺ , Ag ⁺ , Au ³⁺ , H ⁺ . | |

Вариант А4

Из четырех предлагаемых ответов выберите один правильный.

1. Величина электродного потенциала не зависит от
 - а) природы электрода и концентрации соответствующего электролита;

- б) температуры;
- в) активности восстановленной формы;
- г) природы другого электрода, в паре с которым данный электрод образует гальванический элемент.

2. Чтобы увеличить восстановительные свойства электрода $\text{KOH (p-p)} \mid \text{Al(OH)}_3, \text{Al}$, необходимо

- а) разбавить раствор щелочи;
- б) добавить в сосуд с раствором гидроксид алюминия;
- в) увеличить площадь поверхности алюминиевой пластинки;
- г) добавить к раствору некоторое количество щелочи.

3. Чтобы увеличить восстановительные свойства газового электрода $\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O} \mid \text{H}_2(\text{Pt})$, необходимо

- а) повысить давление газа на электроде;
- б) уменьшить концентрацию щелочи;
- в) добавить воды к электролиту;
- г) увеличить массу платиновой пластинки, на которой адсорбируется водород.

4. Гальванический элемент состоит из стандартных никелевого и цинкового электродов первого рода, обратимых относительно катиона. На никелевом электроде протекает процесс

- а) восстановления атомов никеля;
- б) восстановления катионов никеля в растворе;
- в) растворения никелевого электрода;
- г) отдачи электронов атомами никеля.

5. Гальванический элемент состоит из стандартных никелевого и цинкового электродов первого рода, обратимых относительно катиона. На цинковом электроде протекает процесс

- а) растворения цинкового электрода;
- б) восстановления катионов цинка в растворе;
- в) уменьшения концентрации раствора соли цинка, в который опущен цинковый электрод;
- г) осаждения цинка на цинковом электроде.

6. Гальванический элемент составлен из никелевого и цинкового электродов первого рода, обратимых относительно катиона. Для увеличения ЭДС элемента необходимо

- а) увеличить объемы электролитов, в которые опущены электроды;
- б) разбавить раствор соли цинка;
- в) разбавить раствор соли никеля;
- г) добавить к раствору соли цинка некоторое количество цинка.

7. Величина ЭДС гальванического элемента не зависит от
- природы электродов;
 - концентрации растворов электролитов;
 - температуры, при которой работает элемент;
 - порядка подключения электродов к измерительному прибору.
8. На стандартном хлорном электроде установилось равновесие



Величина его потенциала (В) в расчете на 1 моль электронов в соответствии с электродным равновесием $1/2\text{Cl}_2 + e \rightleftharpoons \text{Cl}^-$ равна

- 1,360; б) 2,720; в) 0,780; г) -1,360.

9. Имеется хлорный электрод $\text{HCl (p-p)} \mid \text{Cl}_2(\text{Pt})$. Чтобы усилить его окислительные свойства, необходимо

- увеличить размеры платиновой пластинки, на которой адсорбируется газ;
- растворить в воде дополнительное количество хлороводорода;
- увеличить давление газа;
- добавить к раствору некоторое количество щелочи.

10. Имеется стандартный хлорный электрод $\text{HCl (p-p)} \mid \text{Cl}_2(\text{Pt})$. Величина его электродного потенциала изменится, если

- соединить этот электрод со стандартным водородным электродом в гальваническом элементе;
- повысить температуру;
- увеличить площадь поверхности платиновой пластинки, на которой адсорбируется хлор;
- увеличить объем раствора кислоты.

11. Имеется водородный электрод $\text{HCl (p-p)} \mid \text{H}_2(\text{Pt})$. Величина его потенциала не изменится

- при соединении данного электрода в гальваническом элементе с любым другим электродом;
- при разбавлении раствора щелочи;
- при уменьшении давления газа;
- при добавлении к раствору другой кислоты, например H_2SO_4 .

12. Гальванический элемент составлен из стандартных водородного и медного $\text{CuSO}_4(\text{p-p}) \mid \text{Cu}$ электродов. В нем протекает процесс

- выделения меди на катоде;
- выделения меди на аноде;
- выделения водорода на катоде;
- выделения водорода на аноде.

13. Гальванический элемент составлен из стандартных водородного и медного CuSO_4 (р-р) | Cu электродов. В нем не может самопроизвольно протекать процесс

- а) выделения водорода на аноде;
- б) выделения меди на катоде;
- в) восстановления катионов меди в растворе;
- г) окисления водорода на аноде.

14. Гальванический элемент составлен из стандартных водородного и алюминиевого Al^{3+} | Al электродов. Величина его ЭДС зависит от

- а) количества электронов, участвующих в процессе генерации электрического тока;
- б) массы алюминиевого электрода;
- в) концентрации растворов кислоты и соли алюминия;
- г) температуры.

15. В гальваническом элементе, составленном из стандартных водородного HCl (р-р) | H_2 (Pt) и алюминиевого AlCl_3 (р-р) | Al электродов, самопроизвольно протекает процесс

- а) переноса электронов от водородного к алюминиевому электроду;
- б) окисления алюминиевого электрода;
- в) окисления анионов Cl^- в растворе соляной кислоты;
- г) восстановления газообразного водорода.

16. Величина потенциала электрода Na_2SO_4 (р-р) | PbSO_4 (тв), Pb зависит от

- а) количества осадка PbSO_4 в растворе электролита;
- б) концентрации Na_2SO_4 в растворе электролита;
- в) добавления к раствору некоторого количества соли NaCl;
- г) процесса, протекающего на электроде, – окисления или восстановления.

17. Величина потенциала электрода KOH (р-р) | $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (тв), Zn не изменится, если

- а) добавить к раствору немного NaOH;
- б) добавить к раствору немного KOH;
- в) добавить к раствору некоторое количество $\text{Zn}(\text{OH})_2$;
- г) повысить температуру.

18. Величина потенциала электрода Fe^{3+} (р-р), Fe^{2+} (р-р) | (Pt) не зависит

- а) от того, является ли этот электрод в гальваническом элементе анодом или катодом;

- б) от молярного соотношения ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в растворе;
- в) добавления к раствору некоторого количества соли FeCl_3 ;
- г) добавления к раствору некоторого количества воды.

19. Величина потенциала электрода $\text{HCl (p-p)} \mid \text{H}_2(\text{Pt})$ не изменится, если при постоянной температуре

- а) добавить к раствору соляной кислоты некоторое количество щелочи;
- б) уменьшить рН раствора;
- в) увеличить площадь поверхности платинового электрода, на котором адсорбируется водород;
- г) повысить давление водорода.

20. Величина потенциала амальгамного натриевого электрода $\text{Na}_2\text{SO}_4 (\text{p-p}) \mid \text{Na}(\text{Hg})$ не изменится, если

- а) добавить к раствору некоторое количество щелочи NaOH ;
- б) добавить к амальгаме дополнительное количество ртути;
- в) увеличить количество амальгамы на электроде;
- г) добавить к раствору некоторое количество воды.

Вариант А5

Из четырех предлагаемых ответов выберите один правильный.

1. Реакция, протекающая в элементе Даниэля – Якоби



пришла в состояние равновесия. В этом состоянии

- а) величина ЭДС элемента равна нулю;
- б) сила тока максимальна;
- в) величина ЭДС элемента максимальна;
- г) активности всех веществ равны единице.

2. Реакция, протекающая в элементе $(\text{Pt})\text{H}_2 \mid \text{H}^+ \parallel \text{Cl}^- \mid \text{Cl}_2 (\text{Pt})$,

пришла в состояние равновесия. В этом состоянии

- а) активности ионов в растворах равны единице;
- б) давления H_2 и Cl_2 одинаковы;
- в) давления H_2 и Cl_2 одинаковы и равны 1 атм;
- г) сила тока в элементе равна нулю.

3. Элемент $(\text{Pt})\text{H}_2 \mid \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{p-p}) \parallel \text{HCl (p-p)} \mid \text{Cl}_2(\text{Pt})$ находится в стандартном состоянии. В этом состоянии

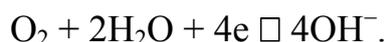
- а) величина ЭДС элемента равна нулю;
- б) величина ЭДС элемента равна 1 В;
- в) давление Cl_2 равно 1 атм;

г) молярные концентрации растворов обеих кислот одинаковы и равны 1 моль/кг H_2O .

4. Элемент $\text{Zn}, \text{Zn}(\text{OH})_2 (\text{тв}) \mid \text{KOH} (\text{р-р}) \parallel \text{HCl} (\text{р-р}) \mid \text{Cl}_2(\text{Pt})$ находится в стандартном состоянии. В этом состоянии

- а) сила тока в элементе равна 1 А;
- б) активность раствора щелочи равна единице;
- в) значение рН раствора кислоты равно единице;
- г) значение рОН раствора щелочи равно единице.

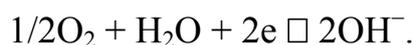
5. На стандартном электроде $\text{OH}^- \mid \text{O}_2(\text{Pt})$ установилось состояние равновесия:



Величина его потенциала (В) в расчете на 2 моль электронов в соответствии с уравнением электродного процесса равна:

- а) 0,401; б) 0,802; в) 0,2005; г) 1,604.

6. На стандартном электроде $\text{OH}^- \mid \text{O}_2(\text{Pt})$ установилось состояние равновесия:



Величина его потенциала (В) в расчете на 2 моль восстановленного кислорода в соответствии с уравнением электродного процесса равна

- а) 0,802; б) 0,401; в) 1,604; г) 0,2005.

7. Элемент $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 (\text{р-р}) \mid \text{Hg}_2\text{SO}_4 (\text{тв}), \text{Hg}$ находится в стандартном состоянии. Величина его ЭДС не изменится при

- а) добавлении к раствору некоторого количества Na_2SO_4 ;
- б) добавлении к раствору некоторого количества ZnSO_4 ;
- в) изменении температуры;
- г) добавлении к раствору некоторого количества Hg_2SO_4 .

8. В элементе $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 (\text{р-р}) \mid \text{Hg}_2\text{SO}_4 (\text{тв}), \text{Hg}$ при $T = 298 \text{ K}$ протекает реакция



Для расчета термодинамической константы равновесия этой реакции при $T = 298 \text{ K}$ достаточно определить

- а) ЭДС элемента при 298 К;
- б) стандартную величину ЭДС элемента при 298 К;
- в) величину ΔG_{298} реакции;
- г) величину электрической работы $A'_{\text{эл}} = zFE_{\text{ГЭ}}$.

9. Элемент $\text{Zn} \mid \text{ZnCl}_2 (\text{р-р}) \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{тв}), \text{Hg}$ работает при $T = 298 \text{ K}$ и концентрации соли в растворе $m = 1$ моль/кг H_2O . Чтобы рассчитать

максимальную электрическую работу элемента при окислении 1 моль цинка, необходимо воспользоваться выражением

а) $A'_{\text{эл}} = 2FE_{\text{ГЭ}}$; б) $A'_{\text{эл}} = FE_{\text{ГЭ}}$; в) $A'_{\text{эл}} = 2FE_{\text{ГЭ}}^{\circ}$; г) $F(E_{\text{к}}^{\circ} - E_{\text{а}}^{\circ})$.

10. В выражении $A'_{\text{эл}} = zFE_{\text{ГЭ}}$ для электрической работы, которую способен произвести термодинамически обратимо работающий элемент $\text{Ni} | \text{NiCl}_2 (\text{p-p}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{тв}), \text{Hg}$ в расчете на 1 моль восстановленной соли Hg_2Cl_2 , величина z имеет следующий смысл:

- а) заряд катиона Ni^{2+} ;
- б) заряд аниона Cl^- ;
- в) количество моль экв никеля, окислившегося на аноде;
- г) количество моль образовавшейся в растворе соли NiCl_2 .

11. Чтобы определить максимальную электрическую работу, совершаемую в элементе $(\text{Pt})\text{H}_2 | \text{HCl} (\text{p-p}), a_{\pm} = 0,5 | \text{Cl}_2(\text{Pt})$ при $T = 298 \text{ K}$ в расчете на 2 моль окислившегося водорода, необходимо использовать следующий набор фундаментальных констант, табличных и экспериментальных данных:

- а) число Фарадея и величину ЭДС элемента;
- б) число Фарадея и величины стандартных потенциалов обоих электродов;
- в) средний ионный коэффициент активности HCl в растворе, давления газов на электродах и величину ЭДС элемента;
- г) число Фарадея, средний ионный коэффициент активности HCl в растворе и давления газов на электродах.

12. Чтобы увеличить электрическую работу, совершаемую концентрационным гальваническим элементом $(\text{Pt})\text{H}_2 | \text{HCl} (\text{p-p}) | \text{H}_2(\text{Pt})$, необходимо

- а) повысить давление водорода на катоде;
- б) повысить давление водорода на аноде;
- в) понизить давление водорода на аноде;
- г) увеличить концентрацию кислоты в растворе.

13. Чтобы увеличить электрическую работу, совершаемую концентрационным гальваническим элементом $(\text{Pt})\text{Cl}_2 | \text{HCl} (\text{p-p}) | \text{Cl}_2(\text{Pt})$, необходимо

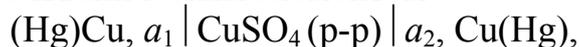
- а) понизить давление хлора на катоде;
- б) понизить давление хлора на аноде;
- в) повысить давление хлора на аноде;
- г) увеличить концентрацию кислоты в растворе.

14. Чтобы увеличить электрическую работу, совершаемую концентрационным гальваническим элементом

$\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{тв}) \mid \text{KCl} (\text{p-p}), a_{\pm 1} \parallel \text{KCl} (\text{p-p}), a_{\pm 2} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{тв}), \text{Hg}$,
необходимо

- а) уменьшить концентрацию анодного раствора;
- б) увеличить активность $a_{\pm 1}$ анодного раствора;
- в) уменьшить активность $a_{\pm 1}$ анодного раствора;
- г) увеличить концентрацию катодного раствора.

15. Чтобы увеличить электрическую работу, совершаемую концентрационным гальваническим элементом



необходимо

- а) уменьшить активность a_1 анодной амальгамы;
- б) увеличить активность a_2 катодной амальгамы;
- в) добавить некоторое количество ртути к анодной амальгаме;
- г) добавить некоторое количество ртути к катодной амальгаме.

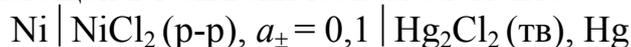
16. Чтобы увеличить электрическую работу, совершаемую концентрационным гальваническим элементом



необходимо

- а) добавить некоторое количество CuSO_4 в анодный раствор;
- б) уменьшить активность $a_{\pm 2}$ катодного раствора;
- в) уменьшить концентрацию анодного раствора;
- г) добавить некоторое количество ртути к анодной амальгаме.

17. Чтобы определить стандартное изменение энергии Гиббса реакции, протекающей в гальваническом элементе



при $T = 298 \text{ K}$ в расчете на 1 моль окислившегося никеля, необходимо использовать следующий набор фундаментальных констант, справочных и экспериментальных данных (каломельный электрод – насыщенный):

- а) стандартные потенциалы обоих электродов;
- б) число Фарадея и стандартные потенциалы обоих электродов;
- в) число Фарадея и экспериментально измеренную ЭДС этого элемента;
- г) число Фарадея, стандартный потенциал никелевого и потенциал насыщенного каломельного электродов.

18. Чтобы рассчитать максимальную электрическую работу, совершаемую концентрационным гальваническим элементом



при $T = 298 \text{ K}$ в расчете на 1 моль окислившегося на аноде серебра, необходимо использовать следующий набор фундаментальных констант, справочных и экспериментальных данных:

а) молярные концентрации обоих растворов и коэффициенты активности KCl в растворах;

б) средние ионные активности электролита в обоих растворах, число Фарадея и универсальную газовую постоянную R ;

в) средние ионные активности электролита в обоих растворах и стандартный потенциал хлорсеребряного электрода;

г) экспериментально измеренную ЭДС элемента и число Фарадея.

19. Чтобы увеличить максимальную электрическую работу, совершаемую концентрационным гальваническим элементом

$\text{Ag}, \text{AgCl (тв)} \mid \text{KCl (р-р)}, a_{\pm 1} \parallel \text{KCl (р-р)}, a_{\pm 2} \mid \text{AgCl (тв)}, \text{Ag}$
при некоторой температуре T , достаточно

а) увеличить площадь поверхности обоих электродов;

б) в одно и то же число раз увеличить концентрацию анодного и катодного растворов;

в) добавить к обоим растворам дополнительное количество хлорида серебра;

г) понизить концентрацию катодного раствора.

20. При термодинамически обратимой работе концентрационного элемента $(\text{Pt})\text{H}_2 \mid \text{HCl (р-р)} \mid \text{H}_2(\text{Pt})$ во внешней цепи было перенесено 10 моль электронов. Это соответствует

а) окислению на аноде 5 моль экв водорода;

б) окислению на аноде 10 моль экв водорода и восстановлению в растворе у поверхности катода 5 моль ионов H^+ ;

в) окислению на аноде 5 моль водорода и восстановлению в растворе у поверхности катода 10 моль ионов H^+ ;

г) появлению в растворе дополнительного количества ионов H^+ в количестве 10 моль.

Вариант А6

Из четырех предлагаемых ответов выберите один правильный.

1. В гальваническом элементе $(\text{Pt})\text{H}_2 \mid \text{HCl (р-р)} \mid \text{AgCl (тв)}, \text{Ag}$ протекает обратимая окислительно-восстановительная реакция

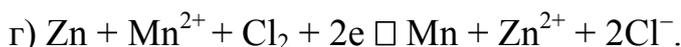
а) $\text{H}_2 + 2\text{AgCl} \rightleftharpoons 2\text{Ag} + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^-$; в) $2\text{H}^+ + \text{Cl}^- + e \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{Cl}_2$;

б) $2\text{Ag} + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{AgCl}$; г) $2\text{Ag} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons 2\text{AgCl}$.

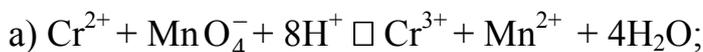
2. В гальваническом элементе $\text{Cu} | \text{CuCl}_2 (\text{p-p}) | \text{Cl}_2(\text{Pt})$ протекает обратимая окислительно-восстановительная реакция



3. В элементе $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2 (\text{p-p}) || \text{HCl} (\text{p-p}), \text{MnCl}_2 (\text{p-p}) | \text{MnO}_2 (\text{тв}) (\text{Pt})$ протекает обратимая окислительно-восстановительная реакция



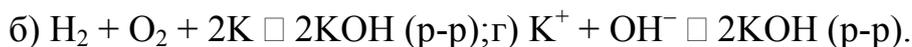
4. В элементе $(\text{Pt}) | \text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+} || \text{H}^+, \text{Mn}^{2+}, \text{MnO}_4^- | (\text{Pt})$ протекает обратимая окислительно-восстановительная реакция



5. В элементе $(\text{Pt})\text{H}_2 | \text{HCl} (\text{p-p}) || \text{K}_2\text{Se} (\text{p-p}) | \text{Se} (\text{тв})$ протекает обратимая окислительно-восстановительная реакция



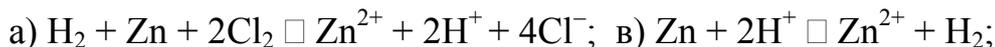
6. В гальваническом элементе $(\text{Pt})\text{H}_2 | \text{KOH} (\text{p-p}) | \text{O}_2(\text{Pt})$ протекает обратимая окислительно-восстановительная реакция



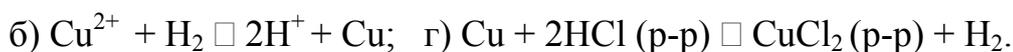
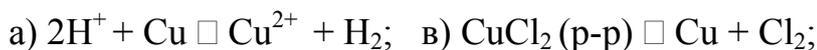
7. В гальваническом элементе $(\text{Pt}) | \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+} || \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} | (\text{Pt})$ протекает обратимая окислительно-восстановительная реакция



8. В гальваническом элементе $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2 (\text{p-p}) || \text{HCl} (\text{p-p}) | \text{H}_2(\text{Pt})$ протекает обратимая окислительно-восстановительная реакция



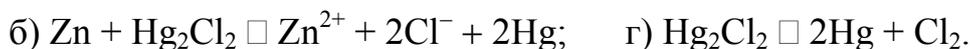
9. В элементе $(\text{Pt})\text{H}_2 | \text{HCl (p-p)} || \text{CuCl}_2 \text{ (p-p)} | \text{Cu}$ протекает обратимая окислительно-восстановительная реакция



10. В гальваническом элементе $(\text{Pt})\text{H}_2 | \text{HCl (p-p)} | \text{Cl}_2(\text{Pt})$ протекает обратимая окислительно-восстановительная реакция



11. В гальваническом элементе $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2 \text{ (p-p)} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{ (тв)}$, Hg протекает обратимая окислительно-восстановительная реакция

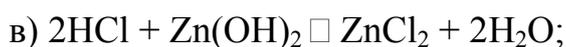
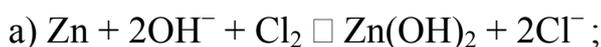


12. В элементе $(\text{Pt})\text{H}_2 | \text{Cr}^{2+}, \text{Cr}^{3+} || \text{H}^+, \text{Pb}^{2+} | \text{PbO}_2(\text{Pt})$ протекает обратимая окислительно-восстановительная реакция



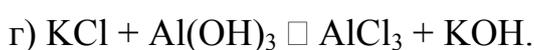
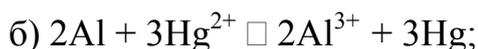
13. В гальваническом элементе

$\text{Zn}, \text{Zn(OH)}_2 \text{ (тв)} | \text{NaOH (p-p)} || \text{HCl (p-p)} | \text{Cl}_2(\text{Pt})$
протекает обратимая окислительно-восстановительная реакция



14. В гальваническом элементе

$\text{Al}, \text{Al(OH)}_3 \text{ (тв)} | \text{KOH (p-p)} || \text{KCl (p-p)} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{ (тв)}$, Hg
протекает обратимая окислительно-восстановительная реакция



15. В гальваническом элементе $\text{Ni}|\text{NiSO}_4 (\text{p-p})|\text{Hg}_2\text{SO}_4 (\text{тв})$, Hg протекает обратимая окислительно-восстановительная реакция

- а) $\text{Hg}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Hg} + \text{H}_2\text{SO}_4$;
- б) $\text{Ni} + \text{Hg}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{Hg} + \text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$;
- в) $2\text{Hg}^{2+} + \text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{SO}_4 + \text{Ni}$;
- г) $2\text{Hg} + \text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Ni} + \text{Hg}_2\text{SO}_4$.

16. В гальваническом элементе $\text{Ni}|\text{NiCl}_2 (\text{p-p})|\text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{тв})$, Hg протекает обратимая окислительно-восстановительная реакция

- а) $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{NiCl}_2 + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons 4\text{HCl} + \text{Ni} + 2\text{Hg}$;
- б) $2\text{Hg} + \text{Ni}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Ni}$;
- в) $2\text{Hg} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Cl}_2$;
- г) $\text{Ni} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Hg} + \text{Ni}^{2+} + 2\text{Cl}^-$.

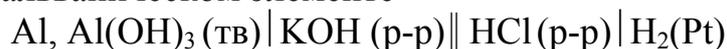
17. В гальваническом элементе $\text{Pb}, \text{PbO} (\text{тв})|\text{KOH} (\text{p-p})|\text{O}_2(\text{Pt})$ протекает обратимая окислительно-восстановительная реакция

- а) $2\text{Pb} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{PbO}$;
- б) $2\text{PbO} \rightleftharpoons 2\text{Pb} + \text{O}_2$;
- в) $\text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$;
- г) $2\text{PbO} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{OH})_4$.

18. В гальваническом элементе $(\text{Pt})\text{H}_2|\text{HBr} (\text{p-p})|\text{AgBr}$, Ag протекает обратимая окислительно-восстановительная реакция

- а) $2\text{AgCl} \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{Br}_2$;
- б) $2\text{Ag} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{H}_2$;
- в) $2\text{Ag} + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{AgBr}$;
- г) $\text{H}_2 + 2\text{AgBr} \rightleftharpoons 2\text{Ag} + 2\text{HBr} (\text{p-p})$.

19. В гальваническом элементе



протекает обратимая окислительно-восстановительная реакция

- а) $2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{Al} + 6\text{OH}^- + 6\text{H}^+$;
- б) $2\text{Al} + 6\text{OH}^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2$;
- в) $2\text{Al} + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2$;
- г) $\text{KOH} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$.

20. В гальваническом элементе



протекает обратимая окислительно-восстановительная реакция

- а) $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$;
- б) $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{H}^+ + 4\text{OH}^-$;
- в) $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$;
- г) $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$.

Вариант А7

Ответьте на вопросы.

1. При каких условиях электрическая работа, которую может произвести химическая реакция в гальваническом элементе, максимальна по величине?

2. Почему необходимым условием термодинамически обратимого протекания реакции в гальваническом элементе является бесконечно малая сила тока?

3. Каким образом достигается состояние *термодинамического* равновесия между гальваническим элементом и внешней средой?

4. Можно ли сказать, что состояние термодинамического равновесия в гальваническом элементе, в котором протекает обратимая реакция, соответствует состоянию *химического* равновесия данной реакционной системы?

5. Какой термодинамический смысл имеет электродвижущая сила гальванического элемента? Можно ли считать ЭДС равновесной термодинамической характеристикой системы?

6. В гальваническом элементе $(Pt) H_2 | HCl (p-p) | Cl_2 (Pt)$ происходит самопроизвольное образование соляной кислоты из простых веществ. Что можно сказать о величине полезной работы этой реакции, если провести ее не в элементе, а в реакционном сосуде?

7. Какие факторы из перечисленных в скобках (природа электрода, температура, концентрация раствора, давление газообразных веществ на электроде, масса электрода, площадь поверхности электрода) определяют величину:

а) равновесного электродного потенциала;

б) равновесного стандартного электродного потенциала?

8. Какие факторы из перечисленных в скобках (природа электродов, температура, концентрация растворов, давление газообразных веществ на электродах, размеры элемента, природа проводника первого рода, соединяющего полюса элемента) определяют величину:

а) ЭДС элемента;

б) стандартной ЭДС элемента?

9. Одинаково ли влияние степени разбавления раствора сильно-го электролита на величину потенциала электродов первого рода, обратимых относительно катиона, и второго рода, обратимых относительно аниона?

10. Можно ли усилить тенденцию к окислению веществ при повышении давления газа на электроде:

- а) водородном $\text{HCl (p-p)} \mid \text{H}_2(\text{Pt})$;
- б) кислородном $\text{KOH (p-p)} \mid \text{O}_2(\text{Pt})$;
- в) хлорном $\text{HCl (p-p)} \mid \text{Cl}_2(\text{Pt})$?

4.2. Уровень В

Вариант В1

Какой электрод в паре с другим электродом проявляет более сильные окислительные свойства в стандартном состоянии?

- а) $\text{Cl}^- \mid \text{PbCl}_2(\text{тв}), \text{Pb}$ и $\text{Ni}^{2+} \mid \text{Ni}$;
- б) $\text{OH}^- \mid \text{O}_2(\text{Pt})$ и $\text{Cl}^- \mid \text{Cl}_2(\text{Pt})$;
- в) $\text{KOH (p-p)} \mid \text{Ni(OH)}_2(\text{тв}), \text{Ni}$ и $\text{Ti}^{3+}, \text{Ti}^+ \mid (\text{Pt})$;
- г) $\text{KCl (p-p)} \mid \text{AgCl (тв), Ag}$ и $\text{KCl (p-p)} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{тв}), \text{Hg}$;
- д) $\text{H}^+, \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \mid (\text{Pt})$ и $\text{H}^+ \mid \text{H}_2(\text{Pt})$;
- е) $\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}_2 \mid \text{O}_2(\text{Pt})$ и $\text{F}^- \mid \text{F}_2(\text{Pt})$;
- ж) $\text{OH}^- \mid \text{PbO (тв), Pb}$ и $\text{Pb}^{2+} \mid \text{Pb}$;
- з) $\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}_2 \mid (\text{Pt})$ и $\text{H}^+ \mid \text{H}_2(\text{Pt})$;
- и) $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \mid (\text{Pt})$ и $\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} \mid (\text{Pt})$;
- к) $\text{CdCl}_2(\text{p-p}) \mid \text{Cd}$ и $\text{CdCl}_2(\text{p-p}) \mid \text{AgCl (тв), Ag}$;
- л) $\text{Ag}^+ \mid \text{Ag}$ и $\text{Cl}^- \mid \text{AgCl (тв), Ag}$.

Запишите схемы гальванических элементов, составленных из каждой пары электродов, уравнения электрохимических полуреакций и суммарных окислительно-восстановительных реакций, протекающих в этих элементах.

Вариант В2

Запишите уравнения электродных и суммарных окислительно-восстановительных реакций, протекающих в следующих гальванических элементах:

- а) $(\text{Pt})\text{H}_2 \mid \text{HCl (p-p)} \mid \text{AgCl (тв), Ag}$;
- б) $\text{Cu} \mid \text{CuCl}_2(\text{p-p}) \mid \text{Cl}_2(\text{Pt})$;
- в) $\text{Al}, \text{Al(OH)}_3(\text{тв}) \mid \text{KOH (p-p)} \parallel \text{KCl (p-p)} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{тв}), \text{Hg}$;
- г) $\text{Zn} \mid \text{ZnCl}_2(\text{p-p}) \parallel \text{HCl (p-p), MnCl}_2(\text{p-p}) \mid \text{MnO}_2(\text{тв}) (\text{Pt})$;
- д) $(\text{Pt}) \mid \text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+} \parallel \text{H}^+, \text{Mn}^{2+}, \text{MnO}_4^- \mid (\text{Pt})$;

- е) $(\text{Pt})\text{H}_2 \mid \text{H}^+ \parallel \text{Se}^{2-} \mid \text{Se} \text{ (тв)} \text{ (Pt)}$;
 ж) $(\text{Pt})\text{H}_2 \mid \text{H}^+ \parallel \text{OH}^- \mid \text{O}_2(\text{Pt})$;
 з) $\text{Cr}, \text{Cr}(\text{OH})_3 \text{ (тв)} \mid \text{OH}^- \parallel \text{SO}_4^{2-} \mid \text{Hg}_2\text{SO}_4 \text{ (тв)}, \text{Hg}$;
 и) $\text{Zn} \mid \text{ZnCl}_2 \text{ (р-р)} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{ (тв)}, \text{Hg}$;
 к) $(\text{Pt}) \mid \text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} \parallel \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \mid (\text{Pt})$.

Рассчитайте величину стандартной ЭДС каждого элемента.

Вариант В3

Запишите схемы ГЭ, в которых возможно самопроизвольное протекание следующих окислительно-восстановительных реакций при стандартных условиях:

- а) $2\text{Ag} + \text{Br}_2 \text{ (ж)} \square 2\text{AgBr} \text{ (тв)}$;
 б) $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \square 2\text{H}_2\text{O} \text{ (ж)}$;
 в) $2\text{MnO}_4^- + 5\text{Sn}^{2+} + 16\text{H}^+ \square 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{Sn}^{4+} + 8\text{H}_2\text{O}$;
 г) $2\text{AgCl} \text{ (тв)} + \text{H}_2 \square 2\text{HCl} \text{ (р-р)} + 2\text{Ag}$;
 д) $3\text{NO}_2^- + 2\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \square 2\text{MnO}_2 + 3\text{NO}_3^- + 2\text{OH}^-$;
 е) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}^+ \square 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$;
 ж) $\text{Zn} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{ (тв)} \square \text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 2\text{Hg} \text{ (ж)}$;
 з) $\text{NO}_3^- + 2\text{V}^{2+} + 3\text{H}^+ \square \text{HNO}_2 + 2\text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$;
 и) $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \text{ (тв)} + 2\text{Hg} \text{ (ж)} + 2\text{I}^- \square 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-} + \text{Hg}_2\text{I}_2 \text{ (тв)}$;
 к) $2\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \square 2\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 2\text{H}^+$;
 л) $\text{Pb} + \text{Hg}_2\text{SO}_4 \text{ (тв)} \square \text{PbSO}_4 \text{ (тв)} + 2\text{Hg} \text{ (ж)}$;
 м) $\text{Zn} + 2\text{AgCl} \text{ (тв)} \square \text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 2\text{Ag}$;
 н) $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \square 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$.

Запишите уравнения электродных полуреакций, укажите электрод, являющийся катодом. Рассчитайте величину стандартной ЭДС каждого элемента.

Вариант В4

Как изменятся окислительно-восстановительные свойства электрода по отношению к СВЭ, если давление газа на электроде, равное 1 атм, уменьшить в два раза? Вывод сделайте на основании принципа

Ле Шателье и подтвердите расчетом по уравнению Нернста для данного электрода. $T = 298 \text{ K}$.

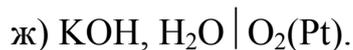
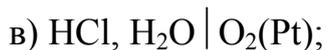
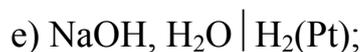
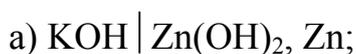
Электрод:



Вариант В5

Поясните с помощью принципа Ле Шателье, как влияет величина pH раствора на тенденцию к окислению на электроде. Ответ подтвердите путем анализа уравнения Нернста для данного электрода.

Электрод:



Вариант В6

Приведите примеры химических гальванических элементов без переноса, составленных из:

а) электрода первого рода, обратимого относительно катиона, и электрода второго рода, обратимого относительно аниона;

б) электрода второго рода обратимого относительно аниона, и амальгамного электрода;

в) двух газовых электродов;

г) газового электрода и электрода первого рода, обратимого относительно катиона;

д) газового электрода и электрода второго рода, обратимого относительно аниона;

е) амальгамного электрода и газового электрода.

Для каждого элемента выполните следующие задания:

а) запишите уравнения электродных процессов и реакции, являющейся источником тока в элементе;

б) запишите уравнение Нернста для электродных потенциалов;

в) рассчитайте стандартную ЭДС при $T = 298 \text{ K}$.

Вариант В7

Приведите примеры концентрационных гальванических элементов без переноса, работающих за счет выравнивания на электродах:

- а) давления газообразных веществ;
- б) концентрации амальгам;

Для каждого элемента выполните следующие задания:

- а) запишите уравнения электродных процессов;
- б) запишите уравнения Нернста для электродных потенциалов;
- в) получите выражение для ЭДС;
- г) получите соотношение между величинами давления газа или концентрации амальгам на аноде и на катоде;
- д) поясните полученные соотношения с помощью принципа Ле Шателье.

Вариант В8

Приведите примеры концентрационных гальванических элементов с переносом, составленных из электродов:

- а) первого рода, обратимых относительно катиона;
- б) второго рода, обратимых относительно аниона;
- в) амальгамных;
- г) газовых.

Для каждого элемента выполните следующие задания:

- а) запишите уравнения электродных процессов;
- б) запишите уравнения Нернста для электродных потенциалов;
- в) получите выражение для ЭДС;
- г) укажите, какой из двух растворов – анодный или катодный – должен быть более концентрированным; ответ поясните с помощью принципа Ле Шателье;
- д) рассчитайте ЭДС при соотношении активностей концентрированного и разбавленного растворов, равном 10 : 1 ($T = 298 \text{ K}$).

Вариант В9

Расчет электрической работы, производимой гальваническим элементом.

1. ЭДС гальванического элемента



равна 0,994 В. Запишите уравнения электродных процессов и суммарное уравнение реакции, протекающей в элементе. Какое встречное

напряжение от внешнего источника тока следует приложить к клеммам элемента, чтобы процесс образования бромида серебра из простых веществ протекал термодинамически обратимо? Какое максимальное количество электрической работы можно получить в расчете на 2 моль образующегося AgBr?

2. ЭДС гальванического элемента $\text{H}_2 | \text{HCl (p-p)} | \text{AgCl (тв)}, \text{Ag}$ равна 0,222 В. Запишите уравнения электродных процессов и суммарное уравнение реакции, протекающей в элементе. Какое встречное напряжение от внешнего источника тока следует приложить к клеммам элемента, чтобы процесс взаимодействия H_2 и AgCl протекал термодинамически обратимо? Какое максимальное количество электрической работы можно получить в расчете на 1 моль окислившегося водорода?

3. ЭДС гальванического элемента $(\text{Pt})\text{H}_2 | \text{HCl (p-p)} | \text{Cl}_2(\text{Pt})$, работающего при $T = 298 \text{ K}$ и давлениях газов, равных 1 атм, составляет 1,360 В. Запишите уравнения электродных процессов и суммарное уравнение реакции, протекающей в элементе. Определите максимальное количество электрической работы, которую можно получить в этом элементе в расчете на 10 л (н. у.) прореагировавшего хлора.

4. ЭДС концентрационного гальванического элемента $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{тв}) | \text{KCl (p-p)}, a_{\pm 1} || \text{KCl (p-p)}, a_{\pm 2} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{тв}), \text{Hg}$ равна 0,0591 В при $T = 298 \text{ K}$. Запишите уравнения электродных процессов. Определите максимальное количество электрической работы, которую можно получить в этом элементе в расчете на 0,5 моль анионов Cl^- , прореагировавших в анодном растворе.

5. ЭДС концентрационного гальванического элемента $(\text{Hg})\text{Cu}, a_1 | \text{CuSO}_4(\text{p-p}) | a_2, \text{Cu}(\text{Hg})$ равна 0,2955 В при $T = 298 \text{ K}$. Запишите уравнения электродных процессов. Определите максимальное количество электрической работы, которую можно получить в этом элементе в расчете на 2 моль меди, окислившейся на аноде.

6. ЭДС концентрационного гальванического элемента $(\text{Hg})\text{Cu}, a_1 | \text{CuSO}_4(\text{p-p}), a_{\pm 1} || \text{CuSO}_4(\text{p-p}), a_{\pm 2} | a_2, \text{Cu}(\text{Hg})$ равна 0,1477 В при $T = 298 \text{ K}$. $a_1 = a_2$, $a_{\pm 1} \neq a_{\pm 2}$. Запишите уравнения электродных процессов. Определите максимальное количество электрической работы, которую можно получить в этом элементе в расчете на 2 моль экв ионов Cu^{2+} , восстановившихся в катодном растворе.

4.3. Уровень С

Вариант С1

Вычислите ЭДС элементов при $T = 298$ К, указанных моляльных концентрациях (m , моль/кг H_2O) растворов, активностях (a) и давлениях (p , атм) веществ на электродах. Запишите уравнения электродных процессов и реакции в элементе. Укажите типы электродов.

Элемент:

- а) $Zn | ZnCl_2 (m = 0,2) || HCl (m = 0,2) | Cl_2(Pt) (p = 2)$;
- б) $Hg, Hg_2Cl_2 | KCl (m = 0,1) || KCl (m = 1) | Cl_2(Pt) (p = 0,5)$;
- в) $Ni | NiSO_4 (m = 1) || AgNO_3 (m = 2) | Ag$;
- г) $Ag, AgCl | KCl (m = 1) | Hg_2Cl_2, Hg$;
- д) $Zn | ZnSO_4 (m = 1) || H^+ (pH = 1), C_6H_4(OH)_2, C_6H_4O_2 | (Pt)$;
- е) $(Pt)H_2 (p = 1) || H^+ (pH = 2), C_6H_4(OH)_2, C_6H_4O_2 | (Pt)$;
- ж) $(Pt)H_2 (p = 1) | KOH (m = 1) | O_2(Pt) (p = 1)$;
- з) $Al | AlCl_3 (m = 0,2) || Fe^{3+}, Fe^{2+} (a_{Fe^{3+}} = 1; a_{Fe^{2+}} = 0,5) | (Pt)$;
- и) $Ni | NiSO_4 (m = 0,5) | Hg_2SO_4, Hg$;
- к) $Cr | Cr_2(SO_4)_3 (m = 0,3) | PbSO_4, Pb$;
- л) $Pb, PbO | KOH (m = 0,5) | O_2(Pt) (p = 1)$;
- м) $(Pt)H_2 (p = 0,5) | H_2SO_4 (m = 0,01) | Ag_2SO_4, Ag$;
- н) $Zn, ZnS | Na_2S (a_{\pm} = 1) || HCl (pH = 2) | O_2(Pt) (p = 1)$.

Вариант С2

При $T = 298$ К имеется элемент, составленный из насыщенного каломельного электрода и исследуемого электрода второго рода, обратимого относительно аниона. По известной величине ЭДС элемента (E , В) определите среднюю ионную активность раствора электролита, в котором находится исследуемый электрод. Запишите уравнения электродных процессов и реакции в элементе.

Элемент:

- а) $Al, Al(OH)_3 | KOH || KCl | Hg_2Cl_2, Hg; E = 2,476$;
- б) $Ni, Ni(OH)_2 | KOH || KCl | Hg_2Cl_2, Hg; E = 0,962$;
- в) $Cd, Cd(OH)_2 | NaOH || KCl | Hg_2Cl_2, Hg; E = 0,972$;

- г) $\text{Zn, Zn(OH)}_2 \mid \text{NaOH} \parallel \text{KCl} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}; \quad E = 1,408;$
 д) $\text{Pb, PbO} \mid \text{KOH} \parallel \text{KCl} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}; \quad E = 0,741;$
 е) $\text{Ag, Ag}_2\text{S} \mid \text{K}_2\text{S} \parallel \text{KCl} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}; \quad E = 0,813;$
 ж) $\text{Pb, PbI}_2 \mid \text{KI} \parallel \text{KCl} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}; \quad E = 0,454;$
 з) $\text{Hg, Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{KCl} \parallel \text{K}_2\text{SO}_4 \mid \text{Ag}_2\text{SO}_4, \text{Ag}; \quad E = 0,276.$

Вариант С3

Запишите схему элемента ($T = 298 \text{ K}$), составленного из двух электродов с известными значениями рН и моляльной концентрации (m , моль/кг H_2O) растворов, активности (a) и давления (p , атм) веществ. Укажите анод и катод. Запишите уравнения электродных процессов и реакции в элементе. Какой из двух электродов обладает большими восстановительными свойствами при заданных условиях? Рассчитайте ЭДС элемента.

Электроды:

- а) $\text{NiSO}_4 (m = 0,5) \mid \text{Ni}$ и $\text{KOH} (m = 0,1) \mid \text{O}_2(\text{Pt}) (p = 1);$
 б) $\text{KOH} (m = 1) \mid \text{Al(OH)}_3, \text{Al}$ и $\text{KOH} (m = 1) \mid \text{O}_2(\text{Pt}) (p = 1);$
 в) $\text{HCl} (p\text{H} = 2) \mid \text{Cl}_2(\text{Pt}) (p = 1)$ и $\text{KCl (насыщ. p-p)} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg};$
 г) $\text{H}^+ (p\text{H} = 1), \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2, \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \mid (\text{Pt})$ и $\text{KI} (m = 2) \mid \text{PbI}_2, \text{Pb};$
 д) $\text{H}^+ (p\text{H} = 3) \mid \text{H}_2(\text{Pt}) (p = 1)$ и $\text{KCl} (m = 1) \mid \text{Cl}_2(\text{Pt}) (p = 0,1);$
 е) $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} (a_{\text{Fe}^{3+}} : a_{\text{Fe}^{2+}} = 1 : 2) \mid (\text{Pt})$ и $\text{CuSO}_4 (m = 1) \mid \text{Cu};$

Вариант С4

Получите соотношение (2.1.13) для произведения растворимости соединения $\text{M}_{\nu_+} \text{X}_{\nu_-}$ и стандартных потенциалов соответствующих электродов первого рода $\text{M}^{z+} \mid \text{M}$, обратимого относительно катиона, и второго рода $\text{X}^{z-} \mid \text{M}_{\nu_+} \text{X}_{\nu_-}$, M , обратимого относительно аниона. Составьте схему элемента, в котором имеет место гетерогенное равновесие (2.1.12) при $T = 298 \text{ K}$. Запишите уравнения электродных процессов и реакции в элементе. Правильность полученного соотношения (2.1.13) проверьте, подставив в него известные значения стандартных электродных потенциалов и сравнив найденную таким образом величину ПР с табличной (табл. П. 2.2). Перед решением этой задачи ознакомьтесь с примером 2.1.5 и комментариями к примеру.

Соединение:

- | | | |
|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| а) AgBrO_3 ; | ж) $\text{Fe}(\text{OH})_2$; | н) $\text{Zn}(\text{OH})_2$; |
| б) Ag_2SO_4 ; | з) Hg_2Br_2 ; | о) $\text{Al}(\text{OH})_3$; |
| в) $\text{Ca}(\text{OH})_2$; | и) Hg_2Cl_2 ; | п) Ag_2CrO_4 ; |
| г) $\text{Cd}(\text{OH})_2$; | к) Hg_2SO_4 ; | р) $\text{Ni}(\text{OH})_2$; |
| д) CuCl ; | л) PbBr_2 ; | с) Ag_2S ; |
| е) CuI ; | м) PbSO_4 ; | т) Hg_2I_2 . |

Вариант С5

Пользуясь табличным значением ПР (табл. П. 2.2) труднорастворимого соединения, рассчитайте ЭДС элемента при $T = 298 \text{ K}$, указанных значениях моляльной концентрации (m , моль/кг H_2O) и средней ионной активности (a_{\pm}) растворов на электродах. Запишите уравнения электродных процессов и реакции в элементе.

Элемент:

- а) $\text{Ag}, \text{AgIO}_3 \mid \text{KIO}_3 (a_{\pm} = 0,5) \parallel \text{AgNO}_3 (m = 2) \mid \text{Ag}$;
- б) $\text{Ag}, \text{Ag}_2\text{S} \mid \text{K}_2\text{S} (a_{\pm} = 0,1) \parallel \text{AgNO}_3 (m = 0,5) \mid \text{Ag}$;
- в) $\text{Pb}, \text{PbSO}_4 \mid \text{Na}_2\text{SO}_4 (m = 0,1) \parallel \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 (m = 0,1) \mid \text{Pb}$;
- г) $\text{Pb}, \text{PbI}_2 \mid \text{KI} (m = 1) \parallel \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 (m = 0,2) \mid \text{Pb}$;
- д) $\text{Zn}, \text{Zn}(\text{OH})_2 \mid \text{KOH} (m = 1) \parallel \text{ZnSO}_4 (m = 1) \mid \text{Zn}$;
- е) $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{SO}_4 \mid \text{Na}_2\text{SO}_4 (m = 1) \parallel \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 (a_{\pm} = 0,5) \mid \text{Hg}$;
- ж) $\text{Cu}, \text{CuCl} \mid \text{KCl} (m = 0,5) \parallel \text{CuCl}_2 (m = 0,5) \mid \text{Cu}$;
- з) $\text{Cd}, \text{Cd}(\text{OH})_2 \mid \text{NaOH} (m = 1) \parallel \text{CdI}_2 (m = 0,1) \mid \text{Cd}$.

Вариант С6

Гальванический элемент составлен из стандартного водородного электрода и исследуемого электрода первого рода $\text{M}^{z+} \mid \text{M}$, обратимого относительно катиона. Электрод опущен в раствор электролита с моляльной концентрацией $m = 0,1$ моль/кг H_2O . $T = 298 \text{ K}$.

Составьте схему элемента, запишите уравнения электродных процессов и реакции в элементе. Рассчитайте:

- а) величину ΔG_{298} для реакции в элементе;
- б) величину ΔG_{298}° ;

в) значение средней ионной активности раствора электролита, при котором будет полностью отсутствовать тенденция к переносу электронов во внешней цепи элемента.

Электрод:



Вариант С7

Даны два одинаковых электрода, опущенных в растворы электролита с различной средней ионной активностью. Составьте из этих электродов КГЭ с переносом; объясните, что является движущей силой генерации тока в каждом элементе. Выполните следующие задания:

а) запишите уравнения электродных процессов;

б) запишите уравнения Нернста для электродных потенциалов;

в) получите выражение для ЭДС;

г) рассчитайте ЭДС при $T = 298 \text{ K}$;

д) с помощью принципа Ле Шателье поясните, как изменится величина ЭДС при увеличении концентрации анодного раствора.

Электроды:



$$a_{\pm} = 0,1 \text{ и } 0,01;$$



$$a_{\pm} = 0,1 \text{ и } 0,2;$$



$$a_{\pm} = 0,01 \text{ и } 0,1;$$



$$a_{\pm} = 0,1 \text{ и } 1,0;$$



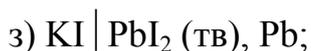
$$a_{\pm} = 0,1 \text{ и } 0,2;$$



$$a_{\pm} = 0,5 \text{ и } 0,1;$$



$$a_{\pm} = 0,1 \text{ и } 0,2;$$



$$a_{\pm} = 0,1 \text{ и } 0,01;$$



$$a_{\pm} = 0,1 \text{ и } 1,0;$$



$$a_{\pm} = 0,5 \text{ и } 0,1;$$

л) KOH O ₂ (Pt);	$a_{\pm} = 0,2$ и $0,1$; $p_{O_2} = 1$ атм;
м) NaF F ₂ (Pt);	$a_{\pm} = 0,1$ и $0,2$; $p_{F_2} = 1$ атм;
н) HCl Cl ₂ (Pt);	$a_{\pm} = 0,5$ и $1,0$; $p_{Cl_2} = 1$ атм.

Вариант С8

Даны схемы КГЭ с переносом. Для каждого элемента выполните следующие задания:

- запишите процессы на электродах и уравнение Нернста;
- получите выражение ЭДС элемента для случая, когда диффузионный потенциал устранен;
- объясните, что является движущей силой процесса генерации электрического тока в элементе;
- изобразите схематически процесс электропереноса ионов во внутренней цепи элемента.

Элемент:

- Pb, PbI₂ | KI || KI | PbI₂, Pb;
- Pb, PbI₂ | HI || HI | PbI₂, Pb;
- Ag, AgI | HI || HI | AgI, Ag;
- Hg, Hg₂Cl₂ | HCl || HCl | Hg₂Cl₂, Hg;
- Pb, Pb(OH)₂ | KOH || KOH | Pb(OH)₂, Pb;
- Al, Al(OH)₃ | KOH || KOH | Al(OH)₃, Al;
- Tl, TlCl | NaCl || NaCl | TlCl, Tl;
- (Pt)Cl₂ | HCl || HCl | Cl₂(Pt); $p_{Cl_2} = 1$ атм на обоих электродах;
- Pb, PbBr₂ | NaBr || NaBr | PbBr₂, Pb;
- (Pt)O₂ | KOH || KOH | O₂(Pt); $p_{O_2} = 1$ атм на обоих электродах.

Вариант С9

Для элементов, схемы которых представлены в *Варианте С8*, выполните следующие задания:

- составьте схему распределения зарядов в результате диффузионного потока на границе раздела двух растворов, контактирующих посредством пористой перегородки, и определите знак диффузионного потенциала;
- получите выражение для ЭДС с учетом диффузионного потенциала.

**СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ, СОКРАЩЕНИЙ.
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ,
ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ**

ГЭ – гальванический элемент.

ЭДС, E , $E_{ГЭ}$ (В) – электродвижущая сила гальванического элемента.

E_{298}° (В) – стандартная электродвижущая сила гальванического элемента при $T = 298$ К.

Верхний индекс « $^{\circ}$ » – применяется для обозначения стандартного состояния вещества или системы в целом, когда активности веществ равны единице (температура – любая).

E_T° , E° (В) – стандартная электродвижущая сила гальванического элемента при любой температуре T .

$E_{\text{ок. ф.} | \text{вос. ф.}}$ (В) – электродный потенциал при температуре 298 К или любой другой температуре T .

$E_{\text{ок. ф.} | \text{вос. ф.}}^{\circ}$ (В) – стандартный электродный потенциал при $T = 298$ К или любой другой температуре T .

Нижний индекс «ок.ф. | вос.ф.» при обозначении электродного потенциала – сокращенная запись терминов «окисленная форма | восстановленная форма».

z – количество вещества, претерпевшего превращение на электродах (моль экв).

z – количество электронов, участвующих в электродном процессе, моль (моль экв).

z_i – зарядовое число (заряд частицы), элем. зар./част.

q – заряд, Кл.

$A'_{\text{макс}}$ и $A'_{\text{эл}}$ (Дж или кДж) – максимальная полезная и максимальная электрическая работа гальванического элемента.

ΔG_T , ΔG (Дж или кДж) – изменение энергии Гиббса химической реакции при температуре T .

ΔG_{298}° и ΔG_T° (Дж или кДж) – стандартное изменение энергии Гиббса химической реакции при $T = 298$ К или любой температуре T .

K_a – термодинамическая константа химического равновесия, безразмерная величина.

m и m_i – моляльная концентрация раствора и моляльная концентрация компонента раствора, моль/кг H_2O .

a_i – активность индивидуального вещества или компонента раствора, безразмерная величина.

p_i – давление газа, атм.

f_i – летучесть газа, атм.

a_{\pm} – средняя ионная активность раствора сильного электролита, безразмерная величина.

γ_{\pm} – средний ионный коэффициент активности сильного электролита.

ν_{\pm} – средний ионный стехиометрический коэффициент сильного электролита.

F – число Фарадея, $F = 96\,485$ Кл/моль экв

N_A – число Авогадро, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ част./моль (элемент. зар./моль).

R – универсальная газовая постоянная, в уравнениях изотермы химической реакции и в уравнении Нернста $R = 8,314$ Дж/К; в других уравнениях $R = 8,314$ Дж/(К · моль).

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Таблица П. 2.1

**Значения стандартных электродных потенциалов (E° , В)
и их температурных коэффициентов (dE°/dT , мВ · К⁻¹)
в водных растворах при 25°C**

Электрод	Электродная реакция	E°	dE°/dT
1	2	3	4
Электроды первого рода			
<i>Электроды, обратимые относительно катиона</i>			
Li ⁺ Li	Li ⁺ + e ⇌ Li	-3,045	0,176
K ⁺ K	K ⁺ + e ⇌ K	-2,925	-0,382
Rb ⁺ Rb	Rb ⁺ + e ⇌ Rb	-2,925	-0,458
Cs ⁺ Cs	Cs ⁺ + e ⇌ Cs	-2,923	-0,503
Ra ²⁺ Ra	Ra ²⁺ + 2e ⇌ Ra	-2,916	0,219
Ba ²⁺ Ba	Ba ²⁺ + 2e ⇌ Ba	-2,906	0,269
Sr ²⁺ Sr	Sr ²⁺ + 2e ⇌ Sr	-2,888	0,425
Ca ²⁺ Ca	Ca ²⁺ + 2e ⇌ Ca	-2,866	0,502
Na ⁺ Na	Na ⁺ + e ⇌ Na	-2,714	-0,0746
La ³⁺ La	La ³⁺ + 3e ⇌ La	-2,522	—
Mg ²⁺ Mg	Mg ²⁺ + 2e ⇌ Mg	-2,363	0,789
Th ⁴⁺ Th	Th ⁴⁺ + 4e ⇌ Th	-1,899	—
Be ²⁺ Be	Be ²⁺ + 2e ⇌ Be	-1,847	—
U ³⁺ U	U ³⁺ + 3e ⇌ U	-1,789	0,607
Al ³⁺ Al	Al ³⁺ + 3e ⇌ Al	-1,662	1,139
Mn ²⁺ Mn	Mn ²⁺ + 2e ⇌ Mn	-1,180	0,513
Cr ²⁺ Cr	Cr ²⁺ + 2e ⇌ Cr	-0,913	-0,945
Zn ²⁺ Zn	Zn ²⁺ + 2e ⇌ Zn	-0,763	0,789
Cr ³⁺ Cr	Cr ³⁺ + 3e ⇌ Cr	-0,744	0,826
Fe ²⁺ Fe	Fe ²⁺ + 2e ⇌ Fe	-0,440	0,728
Cd ²⁺ Cd	Cd ²⁺ + 2e ⇌ Cd	-0,403	0,636
In ³⁺ In	In ³⁺ + 3e ⇌ In	-0,343	—
Tl ⁺ Tl	Tl ⁺ + e ⇌ Tl	-0,336	—
Co ²⁺ Co	Co ²⁺ + 2e ⇌ Co	-0,277	0,728

Продолжение табл. П. 2.1

1		2	3	4
Ni ²⁺	Ni	Ni ²⁺ + 2e ⇌ Ni	-0,250	0,808
Sn ²⁺	Sn	Sn ²⁺ + 2e ⇌ Sn	-0,136	0,398
Pb ²⁺	Pb	Pb ²⁺ + 2e ⇌ Pb	-0,126	0,462
Fe ³⁺	Fe	Fe ³⁺ + 3e ⇌ Fe	-0,036	1,107
Cu ²⁺	Cu	Cu ²⁺ + 2e ⇌ Cu	0,337	0,652
Cu ⁺	Cu	Cu ⁺ + e ⇌ Cu	0,521	-0,116
Hg ₂ ²⁺	Hg	Hg ₂ ²⁺ + 2e ⇌ 2 Hg	0,798	0,361
Ag ⁺	Ag	Ag ⁺ + e ⇌ Ag	0,799	-0,320
Hg ²⁺	Hg	Hg ²⁺ + 2e ⇌ Hg	0,854	0,524
Au ³⁺	Au	Au ³⁺ + 3e ⇌ Au	1,498	—
Pu ³⁺	Pu	Pu ³⁺ + 3e ⇌ Pu	2,03	—
Электроды, обратимые относительно аниона				
Se ²⁻	Se	Se + 2e ⇌ Se ²⁻	-0,92	—
S ²⁻	S	S + 2e ⇌ S ²⁻	-0,447	-0,241
I ⁻	I ₂ (Pt)	I ₂ + 2e ⇌ 2 I ⁻	0,536	0,504
Br ⁻	Br ₂ (Pt)	Br ₂ + 2e ⇌ 2 Br ⁻	1,065	0,0693
Газовые электроды				
H ⁺	H (Pt)	H ⁺ + e ⇌ H	-2,106	1,188
OH ⁻	H ₂ (Pt)	2H ₂ O + 2e ⇌ H ₂ + 2OH ⁻	-0,828	-0,160
H ⁺ , HCOOH	CO ₂ (Pt)	CO ₂ + 2H ⁺ + 2e ⇌ HCOOH	-0,199	-0,439
H ⁺	H ₂ (Pt)	2H ⁺ + 2e ⇌ H ₂	0,000	0,000
OH ⁻	O ₂ (Pt)	O ₂ + 2H ₂ O + 4e ⇌ 4OH ⁻	0,401	-1,005
H ⁺ , H ₂ O ₂	O ₂ (Pt)	O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⇌ H ₂ O ₂	0,682	-0,495
H ⁺ , NO ₃ ⁻	NO (Pt)	NO ₃ ⁻ + 4H ⁺ + 4e ⇌ NO + 2H ₂ O	0,96	0,528
H ⁺ , HNO ₂	NO (Pt)	HNO ₂ + H ⁺ + e ⇌ NO + H ₂ O	1,00	—
H ⁺ , HNO ₂	N ₂ O ₄ (Pt)	N ₂ O ₄ + 2H ⁺ + 2e ⇌ 2HNO ₂	1,07	—
ClO ₂ ⁻	ClO ₂ (Pt)	ClO ₂ + e ⇌ ClO ₂ ⁻	1,16	-1,614
H ⁺	O ₂ (Pt)	O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⇌ 2H ₂ O	1,229	-0,169
OH ⁻	O ₂ , O ₃ (Pt)	O ₃ + H ₂ O + 2e ⇌ O ₂ + 2OH ⁻	1,24	-0,593
H ⁺ , HClO ₂	ClO ₂ (Pt)	ClO ₂ + H ⁺ + e ⇌ HClO ₂	1,275	—
Cl ⁻	Cl ₂ (Pt)	Cl ₂ + 2e ⇌ 2Cl ⁻	1,360	-0,568

Продолжение табл. П. 2.1

1	2	3	4
$\text{H}^+ \text{HClO} \text{Cl}_2 (\text{Pt})$	$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,63	–
$\text{H}^+ \text{O}_2, \text{O}_3 (\text{Pt})$	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07	0,187
$\text{H}^+ \text{O} (\text{Pt})$	$\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	2,422	–0,472
$\text{F}^- \text{F}_2 (\text{Pt})$	$\text{F}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	2,87	–1,196
Электроды второго рода (обратимые относительно аниона)			
$\text{OH}^- \text{Ca}(\text{OH})_2, \text{Ca}$	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Ca} + 2\text{OH}^-$	–3,02	–
$\text{OH}^- \text{Sr}(\text{OH})_2, \text{Sr}$	$\text{Sr}(\text{OH})_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Sr} + 2\text{OH}^-$	–2,88	–
$\text{OH}^- \text{Ba}(\text{OH})_2, \text{Ba}$	$\text{Ba}(\text{OH})_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Ba} + 2\text{OH}^-$	–2,81	–0,318
$\text{OH}^- \text{Mg}(\text{OH})_2, \text{Mg}$	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Mg} + 2\text{OH}^-$	–2,69	–0,269
$\text{OH}^- \text{UO}_2, \text{U}$	$\text{UO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightleftharpoons \text{U} + 4\text{OH}^-$	–2,39	–0,545
$\text{OH}^- \text{Al}(\text{OH})_3, \text{Al}$	$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3e \rightleftharpoons \text{Al} + 3\text{OH}^-$	–2,30	–
$\text{OH}^- \text{Mn}(\text{OH})_2, \text{Mn}$	$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Mn} + 2\text{OH}^-$	–1,55	–
$\text{CO}_3^{2-} \text{MnCO}_3, \text{Mn}$	$\text{MnCO}_3 + 2e \rightleftharpoons \text{Mn} + \text{CO}_3^{2-}$	–1,50	–0,692
$\text{OH}^- \text{Cr}(\text{OH})_3, \text{Cr}$	$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3e \rightleftharpoons \text{Cr} + 3\text{OH}^-$	–1,48	–
$\text{S}^{2-} \text{ZnS}, \text{Zn}$	$\text{ZnS} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn} + \text{S}^{2-}$	–1,405	–0,158
$\text{OH}^- \text{Zn}(\text{OH})_2, \text{Zn}$	$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	–1,245	–0,310
$\text{S}^{2-} \text{CdS}, \text{Cd}$	$\text{CdS} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd} + \text{S}^{2-}$	–1,175	–0,176
$\text{CO}_3^{2-} \text{ZnCO}_3, \text{Zn}$	$\text{ZnCO}_3 + 2e \rightleftharpoons \text{Zn} + \text{CO}_3^{2-}$	–1,06	–0,491
$\text{S}^{2-} \text{FeS}, \text{Fe}$	$\text{FeS} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{S}^{2-}$	–0,95	–0,247
$\text{S}^{2-} \text{PbS}, \text{Pb}$	$\text{PbS} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{S}^{2-}$	–0,93	–0,212
$\text{S}^{2-} \text{CuS}, \text{Cu}$	$\text{CuS} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{S}^{2-}$	–0,89	–0,248
$\text{OH}^- \text{Fe}(\text{OH})_2, \text{Fe}$	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	–0,877	–
$\text{H}^+ \text{SiO}_2, \text{Si}, (\text{Pt})$	$\text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$	–0,857	0,303
$\text{OH}^- \text{Cd}(\text{OH})_2, \text{Cd}$	$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	–0,809	–
$\text{CO}_3^{2-} \text{FeCO}_3, \text{Fe}$	$\text{FeCO}_3 + 2e \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}_3^{2-}$	–0,756	–
$\text{I}^- \text{TlI}, \text{Tl}$	$\text{TlI} + e \rightleftharpoons \text{Tl} + \text{I}^-$	–0,753	–
$\text{CO}_3^{2-} \text{CdCO}_3, \text{Cd}$	$\text{CdCO}_3 + 2e \rightleftharpoons \text{Cd} + \text{CO}_3^{2-}$	–0,74	–
$\text{OH}^- \text{Co}(\text{OH})_2, \text{Co}$	$\text{Co}(\text{OH})_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Co} + 2\text{OH}^-$	–0,73	–
$\text{OH}^- \text{Ni}(\text{OH})_2, \text{Ni}$	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Ni} + 2\text{OH}^-$	–0,72	–
$\text{S}^{2-} \text{HgS}, \text{Hg}$	$\text{HgS} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg} + \text{S}^{2-}$	–0,69	–0,109

Продолжение табл. П. 2.1

1	2	3	4
S^{2-} $Ag_2S (\alpha), Ag$	$Ag_2S + 2e \rightleftharpoons 2Ag + S^{2-}$	-0,66	-0,598
OH^- PbO, Pb	$PbO + H_2O + 2e \rightleftharpoons Pb + 2OH^-$	-0,578	-
Cl^- $TlCl, Tl$	$TlCl + e \rightleftharpoons Tl + Cl^-$	-0,557	0,998
CO_3^{2-} $PbCO_3, Pb$	$PbCO_3 + 2e \rightleftharpoons Pb + CO_3^{2-}$	-0,506	-
OH^- Bi_2O_3, Bi	$Bi_2O_3 + 3H_2O + 3e \rightleftharpoons 2Bi + 6OH^-$	-0,46	-1,077
I^- PbI_2, Pb	$PbI_2 + 2e \rightleftharpoons Pb + 2I^-$	-0,365	0,533
SO_4^{2-} $PbSO_4, Pb$	$PbSO_4 + 2e \rightleftharpoons Pb + SO_4^{2-}$	-0,359	-0,340
OH^- Cu_2O, Cu	$Cu_2O + H_2O + 2e \rightleftharpoons 2Cu + 2OH^-$	-0,358	-0,612
OH^- $TlOH, Tl$	$TlOH + e \rightleftharpoons Tl + OH^-$	-0,345	-
Br^- $PbBr_2, Pb$	$PbBr_2 + 2e \rightleftharpoons Pb + 2Br^-$	-0,284	0,356
Cl^- $PbCl_2, Pb$	$PbCl_2 + 2e \rightleftharpoons Pb + 2Cl^-$	-0,268	0,219
I^- CuI, Cu	$CuI + e \rightleftharpoons Cu + I^-$	-0,185	-
I^- AgI, Ag	$AgI + e \rightleftharpoons Ag + I^-$	-0,152	0,350
H^+ GeO_2, Ge	$GeO_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons Ge + 2H_2O$	-0,15	-
I^- Hg_2I_2, Hg	$Hg_2I_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2I^-$	-0,040	-
CN^- $AgCN, Ag$	$AgCN + e \rightleftharpoons Ag + CN^-$	-0,017	-
Br^- $AgBr, Ag$	$AgBr + e \rightleftharpoons Ag + Br^-$	0,071	0,189
OH^- HgO, Hg	$HgO + H_2O + 2e \rightleftharpoons Hg + 2OH^-$	0,098	-0,441
Cl^- $CuCl, Cu$	$CuCl + e \rightleftharpoons Cu + Cl^-$	0,137	0,0296
Br^- Hg_2Br_2, Hg	$Hg_2Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Br^-$	0,140	0,517
H^+ Sb_2O_3, Sb	$Sb_2O_3 + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Sb + 3H_2O$	0,152	0,291
Cl^- $AgCl, Ag$	$AgCl + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	0,222	0,0317
Cl^- Hg_2Cl_2, Hg	$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$	0,268 *	0,376
OH^- Ag_2O, Ag	$Ag_2O + H_2O + 2e \rightleftharpoons 2Ag + 2OH^-$	0,345	-0,663
IO_3^- $AgIO_3, Ag$	$AgIO_3 + e \rightleftharpoons Ag + IO_3^-$	0,354	-
H^+ Bi_2O_3, Bi	$Bi_2O_3 + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Bi + 3H_2O$	0,371	0,297
CrO_4^{2-} Ag_2CrO_4, Ag	$Ag_2CrO_4 + 2e \rightleftharpoons 2Ag + CrO_4^{2-}$	0,464	-
SO_4^{2-} Hg_2SO_4, Hg	$Hg_2SO_4 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + SO_4^{2-}$	0,615	-0,159

* KCl (насыщ. р-р) | Hg_2Cl_2, Hg 0,2415 В;
 KCl (C = 1,0 M) | Hg_2Cl_2, Hg 0,2812 В;
 KCl (C = 0,1 M) | Hg_2Cl_2, Hg 0,3341 В.

Продолжение табл. П. 2.1

1	2	3	4
$C_2H_3O_2^- AgC_2H_3O_2, Ag$	$AgC_2H_3O_2 + e \rightleftharpoons Ag + C_2H_3O_2^-$	0,643	–
$SO_4^{2-} Ag_2SO_4, Ag$	$Ag_2SO_4 + 2e \rightleftharpoons 2Ag + SO_4^{2-}$	0,654	–0,501
Окислительно-восстановительные электроды			
$SO_3^{2-}, S_2O_4^{2-}, OH^- (Pt)$	$2SO_3^{2-} + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons S_2O_4^{2-} + 4OH^-$	–1,12	–
$SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, OH^- (Pt)$	$SO_4^{2-} + H_2O + 2e \rightleftharpoons SO_3^{2-} + 2OH^-$	–0,93	–0,776
$U^{4+}, U^{3+} (Pt)$	$U^{4+} + e \rightleftharpoons U^{3+}$	–0,607	2,665
$SO_3^{2-}, S_2O_3^{2-}, OH^- (Pt)$	$2SO_3^{2-} + 3H_2O + 4e \rightleftharpoons S_2O_3^{2-} + 6OH^-$	–0,58	–
$Cr^{3+}, Cr^{2+} (Pt)$	$Cr^{3+} + e \rightleftharpoons Cr^{2+}$	–0,408	2,667
$H^+, H_3PO_4, H_3PO_3 (Pt)$	$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_3PO_3 + H_2O$	–0,276	–
$V^{3+}, V^{2+} (Pt)$	$V^{3+} + e \rightleftharpoons V^{2+}$	–0,255	–
$H^+, SO_4^{2-}, S_2O_6^{2-} (Pt)$	$2SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons S_2O_6^{2-} + 2H_2O$	–0,22	–
$NO_3^-, NO_2^-, OH^- (Pt)$	$NO_3^- + H_2O + 2e \rightleftharpoons NO_2^- + 2OH^-$	0,01	–0,510
$UO_2^{2+}, UO_2^+ (Pt)$	$UO_2^{2+} + e \rightleftharpoons UO_2^+$	0,05	–
$H^+, CH_2O_2, CH_2O (Pt)$	$HCOOH + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons HCOH + H_2O$	0,056	0,828
$S_4O_6^{2-}, S_2O_3^{2-} (Pt)$	$S_4O_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	0,08	–
$Sn^{4+}, Sn^{2+} (Pt)$	$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$	0,15	–
$Cu^{2+}, Cu^+ (Pt)$	$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^+$	0,153	1,421
$H^+, H_2SO_3, SO_4^{2-} (Pt)$	$4H^+ + SO_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons H_2SO_3 + H_2O$	0,172	–
$ClO_3^-, ClO_2^-, OH^- (Pt)$	$ClO_3^- + H_2O + 2e \rightleftharpoons ClO_2^- + 2OH^-$	0,33	0,801
$H^+, UO_2^{2+}, U^{4+} (Pt)$	$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$	0,33	–0,793
$[Fe(CN)_6]^{3-},$ $Fe(CN)_6]^{2-} (Pt)$	$[Fe(CN)_6]^{3-} + e \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}$	0,36	–
$ClO_4^-, ClO_3^-, OH^- (Pt)$	$ClO_4^- + H_2O + 2e \rightleftharpoons ClO_3^- + 2OH^-$	0,36	–0,351
$H^+, S_2O_3^{2-}, H_2SO_3 (Pt)$	$2H_2SO_3 + 2H^+ + 4e \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons S_2O_3^{2-} + 3H_2O$	0,400	–
$H^+, S_4O_6^{2-},$ $H_2SO_3 (Pt)$	$4H_2SO_3 + 4H^+ + 6e \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 6H_2O$	0,51	–
$I_3^-, I^- (Pt)$	$I_3^- + 2e \rightleftharpoons 3I^-$	0,536	0,418
$H^+, H_3AsO_4, HAsO_2 (Pt)$	$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons HAsO_2 + 2H_2O$	0,560	–

1	2	3	4
$H^+, S_2O_6^{2-}, H_2SO_3 (Pt)$	$S_2O_6^{2-} + 4H^+ + 2e \square 2H_2SO_3$	0,57	–
$MnO_4^-, OH^-, MnO_2 (Pt)$	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \square \square MnO_2 + 4OH^-$	0,588	–1,126
$H^+, UO_2^+, U^{4+} (Pt)$	$UO_2^+ + 4H^+ + e \square U^{4+} + 2H_2O$	0,62	–1,586
$ClO_2^-, ClO^-, OH^- (Pt)$	$ClO_2^- + H_2O + 2e \square ClO^- + 2OH^-$	0,66	–0,827
$PtCl_6^{2-}, PtCl_4^{2-}, Cl^- (Pt)$	$PtCl_6^{2-} + 2e \square PtCl_4^{2-} + 2Cl^-$	0,68	0,813
$H^+, C_6H_4O_2, C_6H_4(OH)_2 (Pt)$	$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e \square C_6H_4(OH)_2$	0,699	–
$Fe^{3+}, Fe^{2+} (Pt)$	$Fe^{3+} + e \square Fe^{2+}$	0,771	1,860
$ClO^-, Cl^-, OH^- (Pt)$	$ClO^- + H_2O + 2e \square Cl^- + 2OH^-$	0,89	–0,350
$H^+, NO_3^-, HNO_2 (Pt)$	$NO_3^- + 3H^+ + 2e \square HNO_2 + H_2O$	0,94	–
$Pu^{4+}, Pu^{3+} (Pt)$	$Pu^{4+} + e \square Pu^{3+}$	0,97	–
$H^+, ClO_4^-, ClO_3^- (Pt)$	$ClO_4^- + 2H^+ + 2e \square ClO_3^- + H_2O$	1,19	0,263
$H^+, IO_3^-, I_2 (Pt)$	$2IO_3^- + 12H^+ + 10e \square I_2 + 6H_2O$	1,195	0,461
$H^+, ClO_3^-, HClO_2 (Pt)$	$ClO_3^- + 3H^+ + 2e \square HClO_2 + H_2O$	1,21	–
$H^+, Mn^{2+}, MnO_2 (Pt)$	$MnO_2 + 4H^+ + 2e \square Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23	0,103
$Tl^{3+}, Tl^+ (Pt)$	$Tl^{3+} + 2e \square Tl^+$	1,25	1,571
$H^+, Cr_2O_7^{2-}, Cr^{3+} (Pt)$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \square \square 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33	–0,366
$H^+, PbO_2, Pb^{2+} (Pt)$	$PbO_2 + 4H^+ + 2e \square Pb^{2+} + 2H_2O$	1,455	0,226
$H^+, MnO_4^-, Mn^{2+} (Pt)$	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \square Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51	0,0345
$Ce^{4+}, Ce^{3+} (Pt)$	$Ce^{4+} + e \square Ce^{3+}$	1,61	–
$H^+, HClO_2, HClO (Pt)$	$HClO_2 + 2H^+ + 2e \square HClO + H_2O$	1,64	–
$PbO_2, H^+, SO_4^{2-}, PbSO_4 (Pt)$	$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e \square \square PbSO_4 + 2H_2O$	1,685	1,028
$H^+, MnO_4^-, MnO_2 (Pt)$	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \square MnO_2 + 2H_2O$	1,695	–0,011
$H^+, H_2O_2 (Pt)$	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \square 2H_2O$	1,776	0,157
$Co^{3+}, Co^{2+} (Pt)$	$Co^{3+} + e \square Co^{2+}$	1,81	1,809
$S_2O_8^{2-}, SO_4^{2-} (Pt)$	$S_2O_8^{2-} + 2e \square 2SO_4^{2-}$	2,010	–
$OH, OH^- (Pt)$	$OH + e \square OH^-$	2,02	–

Таблица П. 2.2

Значения произведений растворимости труднорастворимых соединений в воде при 25°C

Твердая фаза	ПР, (моль · л ⁻¹) ^v	Твердая фаза	ПР, (моль · л ⁻¹) ^v
AgBr	$4,8 \cdot 10^{-12}$	CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$
AgBrO ₃	$6,1 \cdot 10^{-5}$	FeS	$5,15 \cdot 10^{-18}$
AgCl	$1,73 \cdot 10^{-10}$	Fe(OH) ₂	$1,6 \cdot 10^{-15}$
AgCN	$1,6 \cdot 10^{-14}$	Hg ₂ Br ₂	$5,4 \cdot 10^{-23}$
AgI	$8,1 \cdot 10^{-17}$	Hg ₂ Cl ₂	$1,2 \cdot 10^{-18}$
AgIO ₃	$3,0 \cdot 10^{-8}$	Hg ₂ I ₂	$4,4 \cdot 10^{-29}$
Ag ₂ CrO ₄	$4,7 \cdot 10^{-12}$	Hg ₂ SO ₄	$6,4 \cdot 10^{-7}$
Ag ₂ SO ₄	$1,24 \cdot 10^{-5}$	Ni(OH) ₂	$1,2 \cdot 10^{-16}$
Ag ₂ S	$4,23 \cdot 10^{-50}$	PbBr ₂	$4,5 \cdot 10^{-6}$
Al(OH) ₃	$3,6 \cdot 10^{-33}$	PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$
BaSO ₄	$1,0 \cdot 10^{-10}$	PbI ₂	$8,2 \cdot 10^{-9}$
CaCO ₃	$3,7 \cdot 10^{-9}$	Pb(OH) ₂	$5,1 \cdot 10^{-16}$
CaHPO ₄	$1,4 \cdot 10^{-6}$	PbSO ₄	$1,3 \cdot 10^{-8}$
Ca(OH) ₂	$6,1 \cdot 10^{-6}$	PbS	$6,2 \cdot 10^{-28}$
CaSO ₄	$1,7 \cdot 10^{-5}$	TlBr	$3,6 \cdot 10^{-6}$
CdCO ₃	$2,5 \cdot 10^{-14}$	TlCl	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Cd(OH) ₂	$1,8 \cdot 10^{-14}$	TlI	$8,8 \cdot 10^{-8}$
Co(OH) ₂	$4,7 \cdot 10^{-16}$	Zn(OH) ₂	$4,9 \cdot 10^{-17}$
CuCl	$3,2 \cdot 10^{-7}$	ZnS	$1,9 \cdot 10^{-22}$

ЛИТЕРАТУРА

1. Стромберг, А. Г. Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко; под ред. А. Г. Стромберга. – 3-е изд., испр. и доп. – М.: Высшая школа, 1999.
2. Зимон, А. Д. Физическая химия: учеб. для технологических спец. вузов / А. Д. Зимон, Н. Ф. Лещенко. – М.: Химия, 2000.
3. Коровин, Н. В. Общая химия / Н. В. Коровин. – М.: Высшая школа, 1998.
4. Дудчик, Г. П. Равновесная электрохимия. Электроды и гальванические элементы: учеб. пособие для студ. спец. «Технология электрохимических производств» вузов / Г. П. Дудчик, И. М. Жарский. – Минск: БГТУ, 2000.
5. Дудчик, Г. П. Термодинамика химического равновесия: учеб. пособие для студ. химико-технологических спец. вузов / Г. П. Дудчик, И. М. Жарский. – Минск: БГТУ, 2004.
6. Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов: в 2 т. / под ред. А. Ф. Воробьева. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – Т. 1: Теоретические основы химии.
7. Поляченко, О. Г. Физическая и коллоидная химия. Практикум: учеб. пособие для студ. химических и технологических спец. / О. Г. Поляченко, Л. Д. Поляченко. – Минск: БГТУ, 2006.
8. Курс физической химии: учеб. для вузов: в 2 т. / под ред. Я. И. Герасимова. – 2-е изд., испр. – М.: Химия, 1973. – 2 т.
9. Физическая химия / Под ред. Б. П. Никольского. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1987.
10. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. – 8-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1983.
11. Практикум по физической химии / под ред. И. В. Кудряшова. – М.: Высшая школа, 1986.
12. Практикум по физической химии / под ред. М. И. Гельфмана. – СПб.: Лань, 2004.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ, ПРОЦЕССЫ РАВНОВЕСНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ, ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИХ ПРОТЕКАНИЯ И СПОСОБЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ	7
1.1. Основные принципы равновесной электрохимии. Термодинамическая трактовка электродвижущей силы гальванического элемента	7
1.2. Электродный потенциал, его физический смысл. Принцип определения величины и знака электродного потенциала. Выбор знака электродов в гальваническом элементе	17
1.3. Электродный потенциал как интенсивная термодинамическая характеристика. Уравнение Нернста для электродного потенциала	28
1.4. Типы электродов	35
1.5. Типы гальванических элементов	43
1.6. Термодинамика гальванического элемента	47
1.7. Правила записи электродов, гальванических элементов, электродных потенциалов и электродных процессов	50
2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИН ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ, ЭДС ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЕЩЕСТВ И РЕАКЦИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УРАВНЕНИЯ НЕРНСТА (ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ)	54
2.1. Примеры решения задач к подразделам 1.2–1.4	54
2.2. Примеры решения задач к подразделам 1.5–1.6	69
3. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИХ СИЛ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ	81
3.1. Компенсационный метод измерения электродвижущих сил	81
3.2. Измерение электродвижущих сил гальванического элемента при помощи потенциометра	84
3.3. Практическое применение потенциометрии	87
3.3.1. Определение электродных потенциалов	88

3.3.2. Определение активностей участников электродных процессов	89
3.3.3. Определение произведения растворимости (ПР) труднорастворимого соединения	94
3.3.4. Измерение электродвижущих сил гальванических элементов и расчет термодинамических характеристик реакций, протекающих в элементах	95
3.3.5. Определение концентрации веществ в растворах при помощи потенциометрического титрования	97
3.4. Лабораторные работы	101
Лабораторная работа № 1. Определение электродных потенциалов	101
Лабораторная работа № 2. Измерение ЭДС ГЭ и определение термодинамических характеристик реакции, протекающей в элементе	102
Лабораторная работа № 3. Определение средней ионной активности сильного электролита	103
Лабораторная работа № 4. Определение активности металла в сплаве	105
Лабораторная работа № 5. Определение рН растворов	106
Лабораторная работа № 6. Определение парциального давления кислорода в воздухе	107
Лабораторная работа № 7. Определение произведения растворимости труднорастворимого соединения	108
Лабораторная работа № 8. Потенциометрическое титрование	109
4. ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ И ТЕКУЩЕГО КОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ СТУДЕНТОВ	111
4.1. Уровень А	111
4.2. Уровень В	126
4.3. Уровень С	131
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	136
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	138
ЛИТЕРАТУРА	145

Учебное издание

Дудчик Галина Павловна
Клындюк Андрей Иванович
Чижова Екатерина Анатольевна

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Пособие

Редактор *Т. Е. Самсанович*
Компьютерная верстка *О. Ю. Шантарович*

Подписано в печать 11.12.2008. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 8,6. Уч.-изд. л. 8,9.
Тираж 500 экз. Заказ .

Учреждение образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова, 13а.
ЛИ 02330/0133255 от 30.04.2004.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова, 13.
ЛП 02330/0056739 от 22.01.2004.