

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЙ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра «Химические технологии нефтегазового комплекса»

ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Методические указания
к практическим занятиям

Ростов-на-Дону
2021

1. Растворы электролитов.

Активность, коэффициент активности

Свойства реальных растворов описываются уравнениями, в которых вместо концентрации (c_i или m_i) используется **активность** (a_i)

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

где γ_i – коэффициент активности.

Так как экспериментально активность отдельного вида ионов не может быть определена, вводят понятие **средней ионной активности** - a_{\pm} . Для электролита, распадающегося с образованием ν_+ катионов и ν_- анионов имеем:

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

где $\nu = \nu_+ + \nu_-$.

Аналогично рассчитывают средний ионный коэффициент активности:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu},$$

и среднюю ионную моляльность:

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

где $m_+ = m \cdot \nu_+$; $m_- = m \cdot \nu_-$.

Следовательно,

$$a_{\pm} = m_{\pm} \cdot \gamma_{\pm}.$$

Общая активность электролита связана со средней ионной активностью соотношением

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

Для характеристики зависимости активности отдельного вида ионов от моляльности всех ионов, находящихся в растворе, применяют понятие **ионной силы** (I):

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i n_i^2,$$

где n_i – заряд иона, m_i – его моляльность.

Согласно **первому приближению теории сильных электролитов Дебая - Гюккеля**, зависимость среднего ионного коэффициента активности γ_{\pm} от ионной силы выражается соотношением:

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

(для отдельного вида ионов $\lg \gamma_i = -A \cdot n_i^2 \cdot \sqrt{I}$).

В водных растворах при 25 °C $A = 0,5085 \approx 0,509$; поэтому последнее уравнение принимает вид:

– для электролитов с зарядом ионов (+1) и (–1)

$$\lg \gamma_i = -0,509 \sqrt{m},$$

– для электролитов с зарядом ионов (+1) и (–2) или (+2) и (–1)

$$\lg \gamma_i = -1,017 \sqrt{3m}$$

– для электролитов с зарядом ионов (+1) и (–3) или (+3) и (–1)

$$\lg \gamma_i = -1,526 \sqrt{6m}.$$

Примеры решения задач

Пример 1.1. Для раствора $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ с моляльностью 0,1 вычислить средние ионные моляльность и активность, общую активность электролита и активность ионов Cr^{3+} и SO_4^{2-} при 298 К, если $\gamma_{\pm} = 0,0458$.

Решение: Среднюю ионную моляльность вычисляем по уравнению

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

где v_+ и v_- – число катионов и число анионов; v – общее число ионов в формульной единице.

$$m_{\pm} = 0,1 \cdot (2^2 \cdot 3^3)^{1/5} = 0,255.$$

Среднюю ионную активность вычисляем по уравнению $a_{\pm} = m_{\pm} \cdot \gamma_{\pm}$:

$$a_{\pm} = 0,255 \cdot 0,0458 = 0,0177.$$

Общую активность электролита a вычисляем по уравнению $a = (a_{\pm})^v$:

$$a = (0,0177)^5 = 1,737 \cdot 10^{-9}.$$

Ионные моляльности $m(\text{Cr}^{3+})$ и $m(\text{SO}_4^{2-})$ вычисляем по уравнениям $m_+ = m \cdot v_+$ и $m_- = m \cdot v_-$:

$$m(\text{Cr}^{3+}) = 0,1 \cdot 2 = 0,2;$$

$$m(\text{SO}_4^{2-}) = 0,1 \cdot 3 = 0,3.$$

Активности катионов и анионов определяем по уравнениям $a_+ = \gamma_+ \cdot m_+$ и $a_- = \gamma_- \cdot m_-$:

$$a(\text{Cr}^{3+}) = 0,0458 \cdot 0,2 = 0,0092;$$

$$a(\text{SO}_4^{2-}) = 0,0458 \cdot 0,3 = 0,0137.$$

Пример 1.2. Определить активность ионов брома в растворе, содержащем KBr и CaCl_2 , если их эквивалентные концентрации равны и составляют 0,1 Н.

Решение: Очевидно, что $m(\text{KBr}) = 0,1$, а $m(\text{CaCl}_2) = 0,05$. После смешения растворов ионная сила составит:

$$I = \frac{1}{2} (1^2 \cdot 0,1 + 1^2 \cdot 0,1 + 2^2 \cdot 0,05 + 1^2 \cdot 2 \cdot 0,05) = 0,25.$$

Коэффициент активности иона брома в растворе равен $\gamma_- = 0,68$, тогда активность ионов брома:

$$a(\text{Br}^-) = 0,1 \cdot 0,68 = 6,8 \cdot 10^{-2} \text{ моль-экв/л.}$$

Задачи для самостоятельного решения

1.1. Определить произведение активностей отдельных ионов в растворе хлористого бария, содержащего 0,01 моля соли на 1 кг воды, если средний коэффициент активности ионов равен 0,72.

1.2. Вычислить по уравнению Дебая – Хюккеля средние значения коэффициентов активности ионов NaBr при 298 К в водных растворах различной моляльности: $m_{\text{NaBr}} = 0,001; 0,01; 0,1$, если известно, что диэлектрическая постоянная (ϵ) воды равна при этих условиях 78,25, а эффективный диаметр молекулы NaBr равен $a = 1,05$ нм.

1.3. Вычислить по уравнению Дебая – Хюккеля средние значения коэффициентов активности ионов в растворах ZnCl_2 различной моляльности (0,001; 0,01 и 0,10 моля/ кг H_2O) при 298 К, если известно, что диэлектрическая постоянная (ϵ) воды равна 78,25, а эффективный диаметр молекулы ZnCl_2 равен: $a = 0,375$ нм.

1.4. Вычислить по уравнению Дебая – Хюккеля средние значения коэффициентов активности ионов следующих электролитов: KCl, K_2SO_4 и $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ в их 0,01 моляльных растворах при 293 К, если известно, что диэлектрическая постоянная воды (ϵ) при этой температуре равна 80,40, а эффективные диаметры молекул этих электролитов (a) равны соответственно: 0,41; 0,30 и 0,30 нм.

1.5. Растворимость Ag_2CrO_4 в воде при 25 °С равна $8,00 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а в 0,04 моль/л растворе NaNO_3 – $8,84 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Рассчитайте средний ионный коэффициент активности Ag_2CrO_4 в 0,04 моль/л растворе NaNO_3 .

1.6. Растворимость AgCl в воде при 25 °С равна $1,31 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Рассчитайте растворимость AgCl в водном 0,1 М растворе KCl, для которого $\gamma_{\pm} = 0,769$.

1.7. Используя первое приближение теории Дебая-Гюккеля, рассчитайте коэффициенты активности ионов K^+ , Al^{3+} , SO_4^{2-} в растворе $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ концентрации $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

2. Расчет pH растворов, степени и константы диссоциации

Для сильной кислоты

$$pH = -\lg[H^+];$$

для сильного основания

$$pH = 14 - pOH;$$

для слабой кислоты

$$pH = \frac{1}{2} pK_{к-ты} - \frac{1}{2} \lg C_{к-ты};$$

для слабого основания

$$pH = 14 - \frac{1}{2} pK_{осн} + \frac{1}{2} \lg C_{осн};$$

для буферной смеси (кислой)

$$pH = pK_{к-ты} - \lg C_{к-ты}/C_{соли};$$

для буферной смеси (щелочной)

$$pH = 14 - pK_{осн} + \lg C_{осн}/C_{соли};$$

для соли сильного основания и слабой кислоты

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{к-ты} + \frac{1}{2} \lg C_{соли};$$

для соли слабого основания и сильной кислоты

$$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_{осн} - \frac{1}{2} \lg C_{соли};$$

для соли слабого основания и слабой кислоты

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{осн} - \frac{1}{2} \lg C_{соли};$$

для смеси двух слабых кислот, если $K_1 \approx K_2$ и $C_1 \approx C_2$,

$$pH = -\lg \sqrt{(K_1 + K_2) \cdot C}$$

для смеси двух слабых кислот, если $K_1 > K_2$ и $C_1 > C_2$,

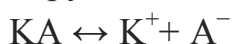
$$pH = -\lg \sqrt{(K_1) \cdot C}.$$

Степень диссоциации α равна отношению числа диссоциированных молекул n к сумме $(n+N)$, где N — число недиссоциированных молекул.

Для растворов **слабого электролита** степень диссоциации α может быть найдена как

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

Для электролита КА, диссоциирующего по реакции



$$[A^-] = [K^+] = \alpha \cdot c, [КА] = C - \alpha \cdot C = C \cdot (1 - \alpha)$$

Тогда константа равновесия буде иметь вид:

$$K = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha} = K_{\text{дис.}}$$

При очень малых α ($\alpha \ll 1$) $K = C\alpha^2$ и $\alpha = \sqrt{K/C}$, таким образом, при увеличении концентрации электролита степень диссоциации уменьшается, при уменьшении — возрастает.

Задачи для самостоятельного решения

2.1. Вычислить pH следующих растворов:

- 2.1.1. 40 г едкого натра растворили в 2 л воды.
- 2.1.2. Гидроксид натрия, массовая доля равна 0,08 %.
- 2.1.3. Азотная кислота, массовая доля составляет 0,1 %
- 2.1.4. Азотная кислота, $\rho = 1,005 \text{ г/см}^3$.
- 2.1.5. Хлористоводородная кислота, массовая доля — 0,18 %.
- 2.1.6. Гидроксид лития, массовая доля равна 0,09 %.
- 2.1.7. Серная кислота, $\rho = 1,01 \text{ г/см}^3$.
- 2.1.8. 0,63 г гидроксида калия растворили в 500 см^3 воды.
- 2.1.9. 5,6 л аммиака растворили в 250 см^3 воды.
- 2.1.10. Серная кислота, массовая доля составляет 0,05 %.

2.2. Вычислить степень диссоциации следующих растворов:

- 2.2.1. 4,6 г муравьиной кислоты растворили в 500 см^3 воды.
- 2.2.2. 12,2 г бензойной кислоты растворили в 2 дм^3 воды.
- 2.2.3. $1,12 \text{ дм}^3$ аммиака растворили в 250 см^3 воды.
- 2.2.4. 6,6 г уксусной кислоты растворили в 1000 см^3 воды.
- 2.2.5. Муравьиная кислота, 0,15%-ный раствор.
- 2.2.6. Бензойная кислота, 0,2%-ный раствор.
- 2.2.7. Синильная кислота, 0,05%-ный раствор.
- 2.2.8. Угольная кислота, 0,02%-ный раствор.
- 2.2.9. $560 \text{ см}^3 \text{ CO}_2$ растворили в 500 см^3 воды.
- 2.2.10. $1,12 \text{ см}^3 \text{ SO}_2$ растворили в 250 см^3 воды.

3. Электропроводность растворов электролитов

Мерой способности вещества проводить электрический ток является **электрическая проводимость** (L , Ом⁻¹) – величина, обратная электрическому сопротивлению R .

Экспериментальное определение электрической проводимости растворов электролитов основано на измерении омического сопротивления ячейки с исследуемым раствором при пропускании переменного тока:

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

где ρ – удельное сопротивление раствора электролита; S – поперечное сечение раствора электролита (площадь электродов); l – расстояние между электродами.

Удельная электропроводность электролита (κ , Ом⁻¹·см⁻¹) обратна его удельному сопротивлению

$$\kappa = 1/\rho.$$

Эквивалентная электропроводность (λ , Ом⁻¹·(моль–экв)⁻¹·см²) связана с удельной электропроводностью соотношением

$$\lambda = \kappa 1000 / C,$$

где C – нормальность раствора электролита.

Молярная электропроводность λ_M связана с эквивалентной электропроводностью соотношением

$$\lambda_M = \lambda \cdot n,$$

где n – число моль–экв в 1 моле вещества.

В реальном растворе эквивалентная электропроводность электролита зависит от подвижности ионов и подчиняется **закону Кольрауша**

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_- ,$$

где λ_+ и λ_- подвижность катиона и аниона соответственно (подвижность ионов связана с абсолютными скоростями их движения u_+ и u_- соотношениями $\lambda_+ = u_+ \cdot F$ и $\lambda_- = u_- \cdot F$).

В бесконечно разбавленном растворе

$$\lambda^\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty .$$

Значения λ_+^∞ и λ_-^∞ табулированы в справочниках.

Онзагером для случая разбавленных растворов было предложено уравнение

$$\lambda = \lambda^\infty - (A_\lambda + B_\lambda \cdot \lambda^\infty) \sqrt{C},$$

где A_3 и B_p – константы, полученные с учетом сил электрофоретического и релаксационного торможения и зависящие от диэлектрической проницаемости D_c и вязкости η растворителя, а также температуры:

$$A_3 = 82,4 / \eta \cdot (D_c \cdot T)^{1/2};$$

$$B_p = 8,20 \cdot 10^5 / (D_c \cdot T)^{3/2}.$$

Для растворов сильных электролитов отношение $\lambda/\lambda^\infty = f$ – коэффициент электропроводности.

Примеры решения задач

Пример 3.1. Рассчитать молярную электропроводность при бесконечном разведении раствора уксусной кислоты, зная молярную электропроводность при бесконечном разведении растворов соляной кислоты, ацетата натрия и хлорида натрия.

Решение. Исходя из положения о независимом движении ионов при бесконечном разведении (закон Кольрауша), можно сказать, что λ^∞ для CH_3COOH , будучи суммой $\lambda^\infty(\text{H}^+)$ и $\lambda^\infty(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, можно получить на основании значений λ^∞ для HCl и CH_3COONa за вычетом $\lambda^\infty(\text{NaCl})$:

$$\lambda^\infty(\text{CH}_3\text{COOH}) = \lambda^\infty(\text{HCl}) + \lambda^\infty(\text{CH}_3\text{COONa}) - \lambda^\infty(\text{NaCl}).$$

Значения предельных подвижностей ионов возьмём из приложения:

$$\lambda^\infty(\text{CH}_3\text{COOH}) = \lambda^\infty(\text{H}^+) + \lambda^\infty(\text{Cl}^-) + \lambda^\infty(\text{CH}_3\text{COO}^-) + \lambda^\infty(\text{Na}^+) - \lambda^\infty(\text{Na}^+) - \lambda^\infty(\text{Cl}^-) = 349,7 + 41,0 = 390,7 \text{ (См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}\text{)}.$$

Пример 3.2. В 0,01 М раствор сульфата двухвалентного металла опущены платиновые электроды. Поверхность каждого электрода составляет 10 см^2 , расстояние между ними 4 см. Эквивалентная электропроводность раствора равна $100 \text{ Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$. Какое напряжение нужно приложить к электродам, чтобы через раствор протекал ток силой 0,1 А?

Решение. Определяем удельную электропроводность раствора:

$$\kappa = \lambda C / 1000 = 100 \cdot 0,02 / 1000 = 0,002 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Находим сопротивление раствора:

$$R = l / \kappa \cdot S = 4 / 0,002 \cdot 10 = 200 \text{ Ом}.$$

Падение напряжения на электродах составит

$$U = I \cdot R = 0,1 \cdot 200 = 20 \text{ В}.$$

Задачи для самостоятельного решения

3.1. При 18°C удельная электропроводность насыщенного раствора AgCl составляет $1,259 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а подвижности ионов Ag^+

и Cl^- соответственно равны 54,4 и 65,5 $\text{Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$. Определить массу AgCl (г), содержащуюся в литре раствора.

3.2. Вычислить коэффициент электропроводности и эквивалентную электропроводность 0,001 Н водного раствора KCl при 18 °С, если $\lambda^\infty = 149,85 \text{ Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$, а коэффициенты A_∞ и B_p в уравнении Онзагера составляют соответственно 60,19 и 0,2289.

3.3. Сопротивление раствора KCl концентрации 0,02 моль/л составляет 82,0 Ом, а сопротивление раствора K_2SO_4 , концентрации 0,0025 моль/л в том же сосуде равно 650 Ом. Определить постоянную сосуда и электропроводность K_2SO_4 , если известно, что удельная электропроводность хлорида калия составляет $2,768 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

3.4. Эквивалентная электропроводность растворов KCl различной концентрации имеет следующие значения:

C , моль-экв/л	0,01	0,005	0,001	0,0002	0,0001
λ , $\text{Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$	122,4	124,4	127,3	128,8	129,1

Найти значения λ^∞ , построив график зависимости λ от $C^{1/2}$. По формуле Онзагера вычислить силы электрофоретического и релаксационного торможения при 291 К. Диэлектрическая проницаемость раствора $D_\epsilon = 80,4$; вязкость $\eta = 0,01$.

3.5. Параллельные электроды с поверхностью 5 см^2 каждый, находящиеся на расстоянии 10 см, помещены в 0,01 Н раствор CH_3COOH . При 18 °С и напряжении переменного тока 70 В через раствор проходит ток силой 0,005 А. Определить удельную и эквивалентную электропроводность раствора.

3.6. Эквивалентная электропроводность при 18 °С для 0,1 Н растворов LiNO_3 , NaNO_3 и NaCl соответственно равна 79,2; 87,2 и 92,0 $\text{Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$. Определить эквивалентную электропроводность 0,1 Н раствора LiCl и сравнить с экспериментальной величиной 82,4 $\text{Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$.

3.7. Вычислить с привлечением закона Кольрауша величину λ^∞ для BaCl_2 , если эквивалентная электропроводность при концентрации 0,0005 и 0,001 Н соответственно равна 135,96 и 134,34 $\text{Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$. Сравнить с экспериментальной величиной 139,98.

4. Электродные потенциалы и электродвижущая сила

При погружении металла в водный раствор электролита происходит взаимодействие поверхностных ионов металла с молекулами воды.

В результате этого, гидратированные ионы металла переходят в раствор, оставляя в металле электроны:



Электростатическое взаимодействие между отрицательно заряженной поверхностью металла и катионами раствора препятствует бесконечному переходу ионов в одном направлении. В итоге, в системе металл – раствор электролита устанавливается подвижное равновесие, а на границе раздела фаз возникает **двойной электрический слой**. Количественно электродное равновесие металла со своими ионами рассчитывается по **уравнению Нернста**:

$$\varepsilon_{M^{z+}/M} = \varepsilon_{M^{z+}/M}^0 + \frac{2.3RT}{zF} \lg a_{M^{z+}}$$

где $\varepsilon_{M^{z+}/M}$ – равновесный электродный потенциал металла, В;

$\varepsilon_{M^{z+}/M}^0$ – стандартный электродный потенциал металла в растворе соли с активностью ионов равной 1 моль/л. Величины стандартных электродных потенциалов металлов по отношению к водородному электроду, принятому за эталон ($\varepsilon_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0\text{В}$), приведены в приложении.

$a_{M^{z+}}$ – активность ионов металла в растворе, моль/л;

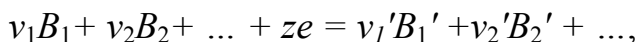
z – зарядность ионов;

R – универсальная газовая постоянная, равная $8,31 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$;

T – термодинамическая температура, К;

F – постоянная Фарадея, равная 96485 Кл/моль .

В общем случае для реакции



протекающей на электроде, потенциал равен

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{2.3RT}{zF} \lg \prod_i \left\{ \frac{a_i^{\nu_i} [\text{окисл. форма}]}{a_i'^{\nu_i'} [\text{восст. форма}]} \right\}$$

Гальваническим элементом называется система, в которой энергия химической реакции преобразуется в электрическую энергию.

Рассмотрим процессы, протекающие при работе гальванического элемента Даниэля–Якоби (медно-цинкового).

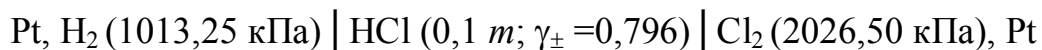
Схема гальванического элемента: $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \parallel \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu}$.

Работу гальванического элемента можно оценить величиной его **электродвижущей силы (Е)**. ЭДС равна максимальной разности потенциалов катода и анода:

$$E = \varepsilon_{\text{катода}} - \varepsilon_{\text{анода}}.$$

Примеры решения задач

Пример 4.1. Вычислить при температуре 298 К потенциал хлорного электрода и ЭДС гальванического элемента



Стандартный потенциал хлорного электрода $\varepsilon_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2, \text{Pt}}^0 = 1,358 \text{ В}$.

Решение. Потенциал хлорного электрода вычисляем по уравнению Нернста, причем подставляем относительное давление хлора $2026,50 \text{ кПа} / 1013,25 \text{ кПа} = 2,0$.

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2, \text{Pt}} &= \varepsilon_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2, \text{Pt}}^0 - 0,059 (\lg a_{\text{Cl}^-} - 1/2 \lg P_{\text{Cl}_2}) = \\ &= 1,358 - 0,059 \cdot (\lg (0,1 \cdot 0,796) - 1/2 \lg 2) = 1,440 \text{ В}. \end{aligned}$$

Вычислим ЭДС гальванического элемента

$$E = 1,440 - 0,059 \lg (0,796 \cdot 0,1) = 1,505 \text{ В}.$$

Пример 4.2. При 25 °С рассчитать ЭДС элемента, составленного из электродов $\text{Zn}^{2+} (a = 0,02) \mid \text{Zn} \mid \text{Cu}^{2+} (a = 0,3) \mid \text{Cu}$.

Решение. Справочные значения стандартных потенциалов медного и цинкового электродов составляют

$$\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,337 \text{ В}; \quad \varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ В}.$$

Так как медный электрод более электроположителен, то

$$E = \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} = 1,135 \text{ В}.$$

Пример 4.3. Рассчитайте значение стандартного потенциала серебряного электрода, если ЭДС гальванического элемента, состоящего из серебряного $\text{Ag}^+ \mid \text{Ag} (m = 0,038, \gamma_{\pm} = 0,86)$ и стандартного водородного электрода, при 25 °С равна 0,711 В.

Решение.

$$E = \varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - \varepsilon_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}}^0;$$

$$\varepsilon_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}}^0 = 0.$$

$$\varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg (m_{\text{Ag}^+} \cdot \gamma_{\pm}).$$

Подставляем известные значения:

$$0,711 = \varepsilon_{Ag^+/Ag}^0 + 0,059 \lg (0,038 \cdot 0,86).$$

Отсюда

$$\varepsilon_{Ag^+/Ag}^0 = 0,711 - (-0,088) = 0,799 \text{ В.}$$

Задачи для самостоятельного решения

4.1. При каком отношении активностей ионов Tl^{3+} и Tl^+ электродный потенциал окислительно-восстановительного таллиевого электрода будет равен нулю? Стандартный электродный потенциал составляет $(-0,336 \text{ В})$.

4.2. При 25°C в системе металл – нитрат металла семикратное понижение активности ионов металла понижает электродный потенциал на $16,6 \text{ мВ}$. Определить зарядность иона металла.

4.3. Цепь состоит из двух водородных электродов, опущенных в $0,1 \text{ Н}$ раствор HCl . В один из электродов поступает чистый водород при 1 атм , а в другой – смесь аргона и водорода при 1 атм . Чему равна молярная доля водорода в смеси, если при 25°C ЭДС составляет 10 мВ . Какой электрод имеет более отрицательный потенциал?

4.4. Рассчитать активность свинца в жидкой амальгаме, если ЭДС цепи $\text{Pb} \mid \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \mid \text{Pb}$, $E_{\text{гравна}} = 5,84 \text{ мВ}$ при 25°C . Стандартным состоянием считать чистый свинец.

4.5. ЭДС цепи

$\text{Pt}, \text{H}_2 (1 \text{ атм}) \mid \text{NaOH} (0,1 \text{ моль/л}) \parallel \text{H}_2\text{SO}_4 (1 \text{ моль/л}) \mid \text{H}_2 (1 \text{ атм}), \text{Pt}$
при 25°C составляет $0,764 \text{ В}$. Кажущиеся степени диссоциации кислоты и щелочи в растворах равны соответственно $0,5$ и $0,9$. Найти pH для раствора NaOH , ионное произведение воды и pH чистой воды.

4.6. Вычислить ЭДС цепи

$\text{Pt}, \text{H}_2 (1 \text{ атм}) \mid \text{CH}_3\text{COONa} \parallel \text{HCl} \mid \text{H}_2 (1 \text{ атм}), \text{Pt}$,
при 20°C , если концентрации растворов обоих электролитов равны $0,001 \text{ моль-экв/л}$. Степень гидролиза соли составляет $0,1 \%$. Ионное произведение воды при этой температуре – $0,6809 \cdot 10^{-14}$.

4.7. Каким должно быть отношение активностей ионов H^+ в растворах HCl , чтобы ЭДС цепи

$\text{Pt}, \text{H}_2 (1 \text{ атм}) \mid \text{HCl} (a_1) \parallel \text{HCl} (a_2) \mid \text{H}_2 (0,5 \text{ атм}), \text{Pt}$
равнялась нулю?

5. Электрокапиллярные явления. Строение двойного электрического слоя

Уравнение Липпмана, позволяет определять плотность заряда поверхности электрода q' по наклону электрокапиллярной кривой

$$q' = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon}\right)_{a_{\pm}}.$$

Двукратным дифференцированием электрокапиллярной кривой можно определить дифференциальную емкость двойного слоя:

$$C = \left(\frac{\partial q}{\partial \varepsilon}\right)_{a_{\pm}} = -\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \varepsilon^2}\right)_{a_{\pm}}.$$

Интегрируя, например, по Симпсону или методом трапеций, можно получить значение заряда двойного слоя при определенном потенциале ε_i :

$$q_{\varepsilon_i} = \int_{\varepsilon=0}^{\varepsilon_i} C_{\text{дифф.}} d\varepsilon.$$

Если $q' = F(z_+ \Gamma_+ - z_- \Gamma_-)$, где Γ_i – адсорбция иона, то при $z_+ = -z_- = 1$ $q' = F(\Gamma_+ - \Gamma_-)$, откуда $\Gamma_+ - \Gamma_- = Fq'$ (Г-ЭКВ·м⁻²).

$$\text{Или } \Gamma = \Gamma_+ - \Gamma_- = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon}\right)_{a_{\pm}} = -\frac{1}{F} \cdot \frac{\sigma_3 - \sigma_1}{\varepsilon_3 - \varepsilon_1} a_2.$$

Отсюда можно вычислить значение Γ_+ , а затем и значение Γ_- :

$$\Gamma_+ = -\frac{1}{2RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln a_{\pm}} \right)_{\varepsilon} - \frac{1}{2F} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon} \right)_{a_{\pm}}.$$

Задачи для самостоятельного решения

5.1. Величина поверхностного натяжения ртути в растворах КВг при 18 °С имеет следующие значения (мДж·м⁻²):

- ε, В	0,35	0,40	0,45
C, (моль·л ⁻¹)	σ		
0,03	421,5	422,8	426,3
0,10	415,5	418,6	423,3
0,30	408,5	410,9	419,2

вычислить адсорбцию катионов К⁺ и Вг⁻ на ртути в 0,1 н растворе КВг при ε = -0,40 В. Значения потенциала даны против нормального каломельного электрода.

5.2. Величина поверхностного натяжения ртути в растворах КВг при 18 °С имеет следующие значения (мДж·м⁻²):

- ε, В	0,25	0,30	0,35
C, (моль·л ⁻¹)	σ		
0,03	408,6	415,7	421,5
0,10	403,0	409,7	415,5
0,30	391,7	401,4	408,5

вычислить адсорбцию катионов K^+ и анионов Br^- на ртути в 0,1 н растворе KBr при $\varepsilon = -0,30$ В. Значения потенциала даны относительно потенциала нормального каломельного электрода.

5.3. Величина поверхностного натяжения ртути в водном растворе KBr при 18 °С имеет следующие значения ($мДж \cdot м^{-2}$):

- ε , В	0,55	0,60	0,65
C , ($моль \cdot л^{-1}$)	σ		
0,03	427,0	427,4	427,6
0,10	426,0	426,4	427,2
0,30	425,0	425,6	426,0

вычислить адсорбцию катионов K^+ и анионов Br^- на ртути в 0,1 н растворе KBr при $\varepsilon = -0,60$ В. Значения потенциала даны против нормального каломельного электрода.

5.4. Используя метод численного интегрирования (например, метод трапеций), вычислить заряд, соответствующий потенциалу $-1,1$ В, если дифференциальная ёмкость двойного электрического слоя на ртути в 0,01 н растворе NaF при 25 °С имеет следующие значения:

- ε , В	0,48	0,50	0,60	0,70
C , ($Ф \cdot м^{-2}$) $\cdot 10^2$	13,15	13,43	16,85	19,35
- ε , В	0,80	0,90	1,00	1,10
C , ($Ф \cdot м^{-2}$) $\cdot 10^2$	18,95	17,75	16,90	16,45

Потенциал нулевого заряда ртути в этом растворе равен $-0,48$ В (по отношению к нормальному каломельному электроду).

6. Законы Фарадея

Электролизом называется электродный химический процесс, наблюдаемый при прохождении постоянного электрического тока через электролиты. Протекание первичных анодных и катодных процессов подчиняется законам, установленным английским ученым М. Фарадеем (1834).

Первый закон Фарадея. Масса вещества m , выделяемая на электроде электрическим током, прямо пропорциональна количеству электричества Q , прошедшему через электролит:

$$m = M_{\text{эx}} Q = M_{\text{эx}} I \tau,$$

где I – сила тока, А ; τ – время пропускания тока, с ; $M_{\text{эк}}$ - электрохимический эквивалент вещества.

Второй закон Фарадея. Массы различных веществ, выделяемые одним и тем же количеством электричества, прямо пропорциональны их молярным массам эквивалентов ($M_{\text{эк}}$):

$$m_1 : m_2 : m_3 = M_{\text{эк}1} : M_{\text{эк}2} : M_{\text{эк}3}.$$

Для выделения 1 моль–экв вещества требуется пропустить через электролит количество электричества, равное числу Фарадея F .

Математическим выражением второго закона Фарадея является формула

$$M_{\text{эк}} = M / nF = M_{\text{эк}} / F,$$

где M – молярная масса вещества, n – изменение заряда иона во время электролиза.

Формула, объединяющая оба закона Фарадея, имеет вид:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot \tau}{n \cdot F}.$$

Важной характеристикой рентабельности работы установок для проведения электролиза является **выход по току** ($\eta\%$) :

$$\eta\% = (m_{\text{пр}} / m_{\text{теор}}) \cdot 100 = (Q_{\text{пр}} / Q_{\text{теор}}) \cdot 100 ,$$

где $m_{\text{пр}}$ – масса фактически выделившегося при электролизе вещества на электроде; $m_{\text{теор}}$ – масса вещества, которая должна была выделяться в соответствии с законом Фарадея, $Q_{\text{теор}}$ – количество электричества, необходимое для выделения данного количества вещества в соответствии с законом Фарадея; $Q_{\text{пр}}$ – количество электричества, практически затраченное на выделение того же количества вещества.

На процесс электролиза существенно влияет **плотность тока**. Обычно плотность тока i выражают в А/см²

$$i = I / S,$$

где S – площадь поверхности электрода.

Примеры решения задач

Пример 6.1. Металлическую деталь с общей поверхностью 100 см² электролитически покрывают слоем никеля толщиной 0,3 мм. Какова продолжительность электролиза при силе тока 3 А? Плотность никеля равна 9 г/см³.

Решение. Масса выделившегося никеля $m = 100 \cdot 0,03 \cdot 9 = 27$ г.

Поскольку $m = \frac{M \cdot I \cdot \tau}{n \cdot F}$, а эквивалентная масса никеля составляет

$$M_{\text{эк}} = \frac{58,71}{2} = 29,355 \text{ г/моль-экв},$$

получим

$$\tau = \frac{27 \cdot 96487}{29,355 \cdot 3} = 29\,582 \text{ с} = 8 \text{ ч } 13 \text{ мин.}$$

Пример 6.2. В процессе рафинирования меди при силе тока 50 А за 5 ч выделяется 281 г меди. Каков выход меди по току?

Решение. Общее количество электричества, прошедшего через раствор, составило:

$$Q = I \cdot \tau = 50 \cdot 5 \cdot 3600 = 900\,000 \text{ Кл.}$$

Эквивалентная масса меди равна:

$$M_{\text{эк}} = \frac{63,546}{2} = 31,772 \text{ г/моль-экв},$$

тогда количество электричества, затраченное на выделение меди

$$Q_{\text{пр}} = \frac{m \cdot F}{M_{\text{эк}}} = \frac{281 \cdot 96487}{31,773} = 853\,330 \text{ Кл.}$$

Отсюда выход по току

$$\eta\% = (Q_{\text{пр}} / Q_{\text{теор}}) \cdot 100 = (853\,330 / 900\,000) \cdot 100 = 94,8 \, \%.$$

Пример 6.3. При кулонометрическом титровании 25 см³ раствора бихромата калия электролитически генерируемыми в растворе ионами Fe²⁺ на восстановление ионов Cr₂O₇²⁻ понадобилось 20 мин. при силе тока 0,25 А. Определить нормальность исследуемого раствора бихромата калия.

Решение. Определяем количество электричества, прошедшего через раствор:

$$Q = I \cdot \tau = 0,25 \cdot 20 \cdot 60 = 300 \text{ Кл},$$

что соответствует $300 / (9,65 \cdot 10^4) = 0,0032$ моль-экв.

Следовательно, для бихромата

$$C_{\text{эк}} = \frac{0,0032}{25} \cdot 1000 = 0,128 \text{ моль-экв/л.}$$

Задачи для самостоятельного решения

6.1. Ток силой 1,5 А проходит через раствор сульфата меди в течение часа. Найти массу выделившейся меди.

6.2. Сколько времени нужно пропускать ток силой 1 А, чтобы восстановить до двухвалентного все трехвалентное железо, содержащееся в 80 мл 0,1 М раствора?

6.3. Ток, проходя через раствор кислоты, выделяет за 6 минут 120 см³ водорода (при 17 °С под давлением 98 910 Па). Рассчитать силу тока.

6.4. Вычислить расход электрической энергии на получение 1 кг хлора. Напряжение на электродах 3,6 В, Выход хлора по току 96 %.

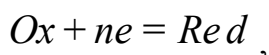
6.5. В два последовательно соединенные кулонометра опущены платиновые электроды. В первом кулонометре содержится раствор нитрата металла, а во втором – разбавленная серная кислота. При пропускании тока в первом кулонометре выделилось 0,675 г металла, а во втором – 73,1 см³ водорода при 16 °С и 1,03 · 10⁵ Па. Рассчитать эквивалентную массу металла.

6.6. Сплав меди с сурьмой, содержащий 47 % сурьмы, анодно растворяли в течение 1 ч при силе тока 0,02 А. Найти количество меди и сурьмы, перешедшее в раствор, если на аноде протекают только процессы ионизации меди и сурьмы: $\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2e$ и $\text{Sb} = \text{Sb}^{3+} + 3e$.

6.7. При электролизе раствора NaOH получено 0,1336 г NaNO₂, 0,0326 г NH₃ и 1876 см³ H₂ (при нормальных условиях). Вычислить выход по току для каждого из полученных веществ.

7. Кинетика электродных процессов

Скорость электродного процесса с лимитирующей стадией разряда-ионизации



в котором участвуют два растворимых вещества, при отсутствии специфической адсорбции – есть плотность тока обмена (i_o):

$$i_o = nFK_{S(\text{низм})} C_{\text{Ox},0} \exp \left[\frac{(1-\alpha)nFE_0}{RT} \right] = nFK_{S(\text{низм})} C_{\text{Red},0} \exp \left[\frac{\alpha nFE_0}{RT} \right],$$

где: α – коэффициент переноса анодного процесса:

$$\left(\frac{\partial \ln i_o}{\partial \ln C_{\text{Ox}}} \right)_{C_{\text{RED}}} = \alpha$$

$(1-\alpha)$ – коэффициент переноса катодного процесса:

$$\left(\frac{\partial \ln i_0}{\partial \ln C_{Red}}\right)_{C_{Ox}} = (1-\alpha)$$

$K_{S(изм)}$ – измеряемая константа скорости электрохимической реакции:

$$K_{S(изм)} = K_S \exp \left[\frac{(\alpha n - n_{0x}) F \Psi_1}{RT} \right],$$

K_S – константа скорости гетерогенной стадии разряда-ионизации (см/с),

Ψ_1 – потенциал точки, в которой находится реагирующая частица

($\Psi_1 \cong \Psi_0$, где Ψ_0 – потенциал внешней плоскости Гельмгольца).

Суммарная измеряемая плотность тока определяется по формуле

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT} \right] \exp \left[\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right] \right\},$$

где $\eta = E - E_0$ – величина перенапряжения (сдвиг потенциала, обусловленный замедленностью стадии «разряд-ионизация»).

При низких перенапряжениях ($|\eta|$) зависимость η от плотности тока выражается соотношением

$$\eta = \frac{RT}{nF} \frac{i}{i_0}.$$

При более высоких перенапряжениях (более 0,1 В), зависимость перенапряжения от логарифма плотности тока имеет линейный характер («*тафелевская*» зависимость). Например, для катодного процесса имеем:

$$\eta = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln i_0 + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln i,$$

или

$$\eta = a + b \lg i.$$

Коэффициент $(1-\alpha)$ легко определить по наклону прямой в «тафелевских» координатах. Затем можно рассчитать величину i_0 .

Если при прохождении поляризующего тока нарушается не только равновесие электрохимической стадии, но и баланс процессов массопереноса частиц *Ox* и *Red* между объемом раствора и приэлектродным слоем, то зависимость между плотностью тока i и потенциалом электрода, наблюдаемая при протекании на электроде реакции $Ox + ne = Red$, будет описываться уравнением

$$i = i_0 \left\{ \frac{C_{Ox}^S}{C_{Ox}^O} \exp \left[\frac{(1 - \alpha) n F \eta}{RT} \right] - \frac{C_{Red}^S}{C_{Red}^O} \exp \left[\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right] \right\},$$

где C_{Ox}^O и C_{Red}^O – концентрация окисленной и восстановленной формы в объеме раствора,

C_{Ox}^S и C_{Red}^S – концентрация окисленной и восстановленной формы на поверхности электрода.

Скорости катодного и анодного процессов восстановления и окисления соответственно, контролируемые диффузией, выражаются на основании первого **закона Фика** уравнениями

$$i_K = n F D_{Ox} \left(\frac{\partial C_{Ox}}{\partial x} \right)_{x=0} = n F D_{Ox} \frac{C_{Ox}^O - C_{Ox}^S}{\delta},$$

$$i_A = n F D_{Red} \left(\frac{\partial C_{Red}}{\partial x} \right)_{x=0} = -n F D_{Red} \frac{C_{Red}^O - C_{Red}^S}{\delta},$$

где δ – толщина диффузионного слоя.

Из последних уравнений следует, что возрастание плотности катодного или анодного тока при $\delta = \text{const}$ возможно до тех пор, пока поверхностная концентрация компонентов не станет много меньше объемной. В этом случае будут достигнуты предельные диффузионные катодный и анодный токи, величины которых определяются уравнениями

$$i_{d,K} = n F D_{Ox} \frac{C_{Ox}^O}{\delta},$$

$$i_{d,A} = -n F D_{Red} \frac{C_{Red}^O}{\delta}.$$

Как правило, исследования в области диффузионной кинетики проводят, создавая в эксперименте такие условия, при которых плотность предельного диффузионного тока можно рассчитать. Именно такие условия обеспечивает применение вращающегося дискового электрода.

В этом случае

$$\delta_d = 1,61 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2},$$

где D – коэффициент диффузии, ν – вязкость раствора, ω – скорость вращения.

Задачи для самостоятельного решения

7.1. Какова сила тока, если в процессе выделения водорода на медном электроде площадью 1 м^2 из щелочного раствора величина поляризации электрода составляет $0,6 \text{ В}$, а тафелевские константы при 298 К и плотности тока $i = 1 \text{ А/см}^2$ равны: $a = 0,96 \text{ В}$, $b = 0,12 \text{ В}$.

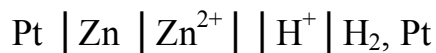
7.2. Рассчитайте потенциал водородного электрода при 298 К в растворах с $pH = 3$, если он входит в состав гальванического элемента: а) в качестве анода (поляризация составляет $0,07 \text{ В}$); б) в качестве катода (поляризация составляет $0,2 \text{ В}$).

7.3. При выделении водорода на ртути в растворе HCl были найдены следующие значения тафелевских констант: $a = 1,41 \text{ В}$, $b = 0,116 \text{ В}$. Рассчитайте значения a и i_0 . Является ли ртутный электрод идеально поляризуемым

7.4. Рассчитать перенапряжение при 298 К на никелевом катоде площадью 50 см^2 в тот момент времени, когда через ячейку с $1,0 \text{ М}$ раствором NiCl_2 проходит ток, численное значение которого в 175 раз больше плотности тока обмена. Принять, что все стадии электродного процесса обратимы, за исключением реакции перехода.

7.5. Для ванны хромирования потенциал катода $\varphi_k = 1,0 \text{ В}$, потенциал анода – $\varphi_a = 2,2 \text{ В}$. Электродные плотности тока составляют: для катода – 30 А/дм^2 , для анода – 25 А/дм^2 . Удельная электропроводность электролита равна $0,615 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; увеличение сопротивления электролита за счёт его газонаполнения – 20% , расстояние между электродами – 12 см . Падение напряжения на контактах составляет около 10% от напряжения на ванне. Каково минимальное напряжение генератора тока, питающего ванну?

7.6. Рассчитайте диффузионное перенапряжение (концентрационную поляризацию) анода при 298 К , если в процессе работы гальванического элемента



активность ионов цинка изменилась от 10^{-3} до 10^{-1} моль/л, а активность ионов водорода составляет 10^{-3} моль/л. Как изменилась ЭДС гальванического элемента, если перенапряжение водорода составляет $0,1 \text{ В}$?

ЛИТЕРАТУРА

1. Дамаскин, Б.Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. – Спб.: Лань, 2015. - 672 с.
2. Мухачева, В.Д. Химическая кинетика и электрохимия / В.Д. Мухачева, В.А. Полуэктова; В.А. Полуэктова; В.Д. Мухачева. - Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, ЭБС АСВ, 2015. - 291 с.
3. Лукомский, Ю.Я. Физико-химические основы электрохимии / Ю.Я. Лукомский, Ю.Д. Гамбург. - Долгопрудный: Интеллект, 2008. - 423 с.
4. Булидорова Г.В. Электролиты / Г.В. Булидорова, В.П. Барабанов; Х.М. Ярошевская; Ю.Г. Галяметдинов; Г.В. Булидорова. - Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2014. - 117 с.
5. Булидорова Г.В. Электрохимия и химическая кинетика / Г.В. Булидорова, В.П. Барабанов; Х.М. Ярошевская; Ю.Г. Галяметдинов; Г.В. Булидорова. - Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2014. - 371 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Предельная эквивалентная электропроводность ионов
(λ^∞ , Ом⁻¹·(моль-эquiv)⁻¹· см²) в воде при 25 °С и температурный
коэффициент электропроводности

$$\left(\alpha = \frac{1}{\lambda_{25}^\infty} \left(\frac{d\lambda}{dt} \right) \right), \lambda_t^\infty = \lambda_{25}^\infty [1 + \alpha(t - 25)]$$

	λ^∞	$\alpha \cdot 10^{-2}$		λ^∞	$\alpha \cdot 10^{-2}$
КАТИОНЫ					
Ag ⁺	61,9	1,94	Na ⁺	50,1	2,08
1/3 Al ³⁺	63,0	2,1	1/2 Ni ²⁺	54,0	2,0
1/2 Ba ²⁺	63,6	2,0	1/2 Pb ²⁺	70,0	1,78
1/2 Ca ²⁺	59,5	2,1	1/2 Zn ²⁺	54,0	1,85
1/2 Cd ²⁺	54,0	2,0	Tl ⁺	74,7	1,76
1/2 Co ²⁺	49,0	2,0	1/2 Sr ²⁺	59,4	2,0
1/3 Cr ³⁺	67,0	2,0	Rb ⁺	77,8	2,07
Cs ⁺	77,2	1,9	(CH ₃) ₄ N ⁺	44,9	1,56
1/2 Cu ²⁺	55,0	2,4	(C ₂ H ₅) ₄ N ⁺	32,6	1,93
1/2 Fe ²⁺	53,5	2,4	(C ₃ H ₇) ₄ N ⁺	23,4	1,52
1/3 Fe ³⁺	68,0	2,0	UO ₂ ⁺	32,0	2,0
H ₃ O ⁺	349,8	1,42	1/3 La ³⁺	69,6	1,5
1/2 Hg ²⁺	63,6	2,0	Li ⁺	38,6	2,14
1/2 Hg ₂ ²⁺	68,6	2,0	1/2 Mg ²⁺	53,0	2,18
NH ₄ ⁺	73,7	1,87	1/2 Mn ²⁺	53,5	2,5
K ⁺	73,5	1,87			
АНИОНЫ					
Br ⁻	78,14	1,85	NO ₃ ⁻	71,46	1,84
Cl ⁻	76,35	1,94	OH ⁻	198,3	1,96
ClO ₃ ⁻	64,6	2,12	1/3 PO ₄ ³⁻	69,0	2,0
CN ⁻	78,0	2,0	1/2 S ²⁻	53,5	2,0
1/2 CO ₃ ²⁻	69,3	1,92	1/2 SO ₃ ²⁻	72,0	2,0
1/2 CrO ₄ ²⁻	85,0	2,1	1/2 SO ₄ ²⁻	80,0	2,06
F ⁻	55,4	2,1	1/2 S ₂ O ₃ ²⁻	87,4	2,0
1/3 Fe(CN) ₆ ³⁻	99,1	2,0	HCOO ⁻	54,6	2,0
1/4 Fe(CN) ₆ ⁴⁻	111,0	2,0	CH ₃ COO ⁻	40,9	2,06
HCO ₃ ⁻	44,5	2,0	C ₂ H ₅ COO ⁻	35,8	2,0
HSO ₄ ⁻	52,0	2,0	C ₆ H ₅ COO ⁻	32,3	2,0
I ⁻	76,8	1,92	CH ₂ ClCOO ⁻	39,8	2,0
MnO ₄ ⁻	61,6	2,24	1/2 C ₂ O ₄ ²⁻	74,0	2,0

Стандартные электродные потенциалы при 25 °С

Электрод	Электродная реакция	ε^0 , В
Li^+/Li	$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	- 3,045
K^+/K	$\text{K}^+ + e = \text{K}$	- 2,925
Ba^{2+}/Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2e = \text{Ba}$	- 2,906
Ca^{2+}/Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	- 2,866
Na^+/Na	$\text{Na}^+ + e = \text{Na}$	- 2,714
La^{3+}/La	$\text{La}^{3+} + 3e = \text{La}$	- 2,522
Mg^{2+}/Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	- 2,363
Be^{2+}/Be	$\text{Be}^{2+} + 2e = \text{Be}$	- 1,847
Al^{3+}/Al	$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	- 1,662
Ti^{2+}/Ti	$\text{Ti}^{2+} + 2e = \text{Ti}$	- 1,628
Zr^{4+}/Zr	$\text{Zr}^{4+} + 4e = \text{Zr}$	- 1,529
V^{2+}/V	$\text{V}^{2+} + 2e = \text{V}$	- 1,186
Mn^{2+}/Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$	- 1,180
$\text{WO}_4^{2-}/\text{W}$	$\text{WO}_4^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O} + 6e = \text{W} + 8 \text{OH}^-$	- 1,05
$\text{OH}^-/\text{H}_2, \text{Pt}$	$\text{H}_2\text{O} + e = 1/2 \text{H}_2 + \text{OH}^-$	- 0,8279
Se^{2-}/Se	$\text{Se} + 2e = \text{Se}^{2-}$	- 0,77
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	0,763
Cr^{3+}/Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	- 0,744
Ga^{3+}/Ga	$\text{Ga}^{3+} + 3e = \text{Ga}$	0,529
S^{2-}/S	$\text{S}^0 + 2e = \text{S}^{2-}$	- 0,51
Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	- 0,440
$\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+}/\text{Pt}$	$\text{Cr}^{3+} + e = \text{Cr}^{2+}$	- 0,408
Cd^{2+}/Cd	$\text{Cd}^{2+} + e = \text{Cd}$	- 0,403
$\text{Ti}^{3+}, \text{Ti}^{2+}/\text{Pt}$	$\text{Ti}^{3+} + e = \text{Ti}^{2+}$	- 0,369
Tl^+/Tl	$\text{Tl}^+ + e = \text{Tl}$	- 0,3363
Co^{2+}/Co	$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}$	- 0,277
Ni^{2+}/Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	- 0,250
Mo^{3+}/Mo	$\text{Mo}^{3+} + 3e = \text{Mo}$	- 0,20
Sn^{2+}/Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$	- 0,136
Pb^{2+}/Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	- 0,126
$\text{Ti}^{4+}, \text{Ti}^{3+}/\text{Pt}$	$\text{Ti}^{4+} + e = \text{Ti}^{3+}$	- 0,04
$\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}$	$\text{H}^+ + e = 1/2 \text{H}_2$	0,000
Ge^{2+}/Ge	$\text{Ge}^{2+} + 2e = \text{Ge}$	0,01

$\text{Br}^-/\text{AgBr}, \text{Ag}$	$\text{AgBr} + e = \text{Ag} + \text{Br}^-$	0,0732
$\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}/\text{Pt}$	$\text{Sn}^{4+} + 2e = \text{Sn}^{2+}$	0,15
$\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+/\text{Pt}$	$\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$	0,153
$\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}$	$\text{AgCl} + e = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,2224
$\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0,268
Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	0,337
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Pt}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,36
$\text{OH}^-/\text{O}_2, \text{Pt}$	$1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e = 2 \text{OH}^-$	0,401
Cu^+/Cu	$\text{Cu}^+ + e = \text{Cu}$	0,521
$\text{I}^-/\text{I}_2, \text{Pt}$	$\text{I}_2 + 2e = 2\text{I}^-$	0,5355
Te^{4+}/Te	$\text{Te}^{4+} + 4e = \text{Te}$	0,56
$\text{MnO}_4^-, \text{MnO}_4^{2-}/\text{Pt}$	$\text{MnO}_4^- + e = \text{MnO}_4^{2-}$	0,564
$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}/\text{Pt}$	$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	0,771
$\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e = 2\text{Hg}$	0,788
Ag^+/Ag	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	0,7991
Hg^{2+}/Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$	0,854
$\text{Hg}^{2+}, \text{Hg}^+/\text{Pt}$	$\text{Hg}^{2+} + e = \text{Hg}^+$	0,91
$\text{Br}^-/\text{Br}_2, \text{Pt}$	$\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Br}^-$	1,0652
Pt^{2+}/Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2e = \text{Pt}$	1,20
$\text{Mn}^{2+}, \text{H}^+/\text{MnO}_2, \text{Pt}$	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}^+/\text{Pt}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33
$\text{H}^+/\text{O}_2, \text{Pt}$	$2\text{H}^+ + 1/2 \text{O}_2 + 2e = \text{H}_2\text{O}$	1,2288
$\text{Tl}^{3+}, \text{Tl}^+/\text{Pt}$	$\text{Tl}^{3+} + 2e = \text{Tl}^+$	1,25
$\text{Cl}^-/\text{Cl}_2, \text{Pt}$	$\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$	1,3595
$\text{Pb}^{2+}, \text{H}^+/\text{PbO}_2, \text{Pt}$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,455
Au^{3+}/Au	$\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}$	1,498
$\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{MnO}_2, \text{Pt}$	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,695
$\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}/\text{Pt}$	$\text{Ce}^{4+} + e = \text{Ce}^{3+}$	1,61
$\text{SO}_4^{2-}, \text{H}^+/\text{PbSO}_4, \text{PbO}_2, \text{Pb}$	$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,682
Au^+/Au	$\text{Au}^+ + e = \text{Au}$	1,691
$\text{F}^-/\text{F}_2, \text{Pt}$	$\text{F}_2 + 2e = 2\text{F}^-$	2,87

**Средние ионные коэффициенты активности (γ_{\pm}) для ионов
в зависимости от ионной силы (I) раствора**

I	Однозарядные ионы	Двухзарядные ионы	Трехзарядные ионы	Четырехзарядные ионы
–	0,99	0,95	0,9	0,83
$2 \cdot 10^{-4}$	0,98	0,94	0,87	0,77
$5 \cdot 10^{-4}$	0,97	0,90	0,80	0,67
$1 \cdot 10^{-3}$	0,96	0,86	0,73	0,56
$2 \cdot 10^{-3}$	0,95	0,81	0,64	0,45
$5 \cdot 10^{-3}$	0,92	0,72	0,51	0,30
$1 \cdot 10^{-2}$	0,89	0,63	0,39	0,19
$2 \cdot 10^{-2}$	0,87	0,57	0,28	0,12
$5 \cdot 10^{-2}$	0,81	0,44	0,15	0,04
$1 \cdot 10^{-1}$	0,78	0,33	0,08	0,01
$2 \cdot 10^{-1}$	0,70	0,24	0,04	0,003
$3 \cdot 10^{-1}$	0,66	–	–	–
$5 \cdot 10^{-1}$	0,62	–	–	–

**Связь между моляльностью (m), средней ионной моляльностью (M_{\pm}),
активностью (a) и средним коэффициентом активности (γ_{\pm}) для
электролитов различных типов зарядности***

Тип зарядности	Пример	γ_{\pm}	$M_{\pm} = Q \cdot m$	$A = (m_{\pm} \cdot \gamma_{\pm})^{\nu}$
Неэлектролит	Сахароза	–	–	$M \cdot \gamma$
1 – 1, 2 – 2, 3 – 3	KCl, ZnSO ₄ , La[Fe(CN) ₆]	$(\gamma_1 \cdot \gamma_2)^{1/2}$	m	$m^2 \cdot \gamma_{\pm}^2$
2 – 1	CaCl ₂	$(\gamma_1 \cdot \gamma_2^2)^{1/3}$	$4^{1/3} \cdot m$	$4 m^3 \cdot \gamma_{\pm}^3$
1 – 2	Na ₂ SO ₄	$(\gamma_1^2 \cdot \gamma_2)^{1/3}$	$4^{1/3} \cdot m$	$4 m^3 \cdot \gamma_{\pm}^3$
3 – 1	LaCl ₃	$(\gamma_1 \cdot \gamma_2^3)^{1/4}$	$27^{1/4} \cdot m$	$27 m^4 \cdot \gamma_{\pm}^4$
1 – 3	K ₃ [Fe(CN) ₆]	$(\gamma_1^3 \cdot \gamma_2)^{1/4}$	$27^{1/4} \cdot m$	$27 m^4 \cdot \gamma_{\pm}^4$
4 – 1	Th(NO ₃) ₄	$(\gamma_1 \cdot \gamma_2^4)^{1/5}$	$256^{1/5} \cdot m$	$256 m^5 \cdot \gamma_{\pm}^5$
1 – 4	K ₄ [Fe(CN) ₆]	$(\gamma_1^4 \cdot \gamma_2)^{1/5}$	$256^{1/5} \cdot m$	$256 m^5 \cdot \gamma_{\pm}^5$
3 – 2	Al ₂ (SO ₄) ₃	$(\gamma_1^2 \cdot \gamma_2^3)^{1/5}$	$108^{1/5} \cdot m$	$108 m^5 \cdot \gamma_{\pm}^5$

* индексы 1 и 2 относятся к катиону и аниону соответственно; $Q = (\nu_1^{\nu_1} \cdot \nu_2^{\nu_2})^{1/\nu}$.

СОДЕРЖАНИЕ

1. Растворы электролитов. Активность, коэффициент активности.	3
2. Расчет pH растворов, степени и константы диссоциации	6
3. Электропроводность растворов электролитов	8
4. Электродные потенциалы и электродвижущая сила	10
5. Электрокапиллярные явления. Строение двойного электрического слоя	14
6. Законы Фарадея	15
7. Кинетика электродных процессов	18
ЛИТЕРАТУРА	22
ПРИЛОЖЕНИЕ	23