Лекция № 13

*Электролитическая диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный и гидроксидный показатели - pH, pOH. Понятие о сильных электролитах. Активность и коэффициент активности. Ионное равновесие в системе раствор – осадок. Произведение растворимости. Диссоциация комплексных ионов. Константа нестойкости. Реакции обмена в электролитах. Гидролиз солей. Электрохимические процессы в электролитах. Возникновение двойного электрического слоя на границе металл - электролит. Электродный потенциал. Уравнение Нернста для электродного потенциала и электродвижущей силы (ЭДС) электрохимической цепи. Стандартный водородный электрод. Ряд стандартных электродных потенциалов. Типы электродов.*

Среди слабых электролитов один занимает особое место как важнейший растворитель и элемент природной среды, определивший саму структуру понятий химии. Это вода.

*Электролитическая диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный и гидроксильный показатели - pH, pOH*

Вода является одним из самых сложных объектов в химии, поскольку в ней наличествуют структурирующие водородные связи такой энергии, которая хотя и не обеспечивает строгой регулярности расположения молекул как в кристаллах, но все-таки не допускает и большого термодинамического хаоса. Картину усложняет то, что вода самопроизвольно диссоциирует на ионы, которые, в свою очередь, вступают во взаимодействие с молекулами воды и их ассоциатами. Это приводит к тому, что жидкая вода имеет очень сложную и динамичную структуру.

Однако для наших целей мы будем рассматривать простейшую модель жидкой воды, считая, что она состоит только из молекул H2O.

В этом случае диссоциацию воды можно описать схемой:

H2O ↔ H+ + OH-

Запишем константу равновесия этого процесса. Выразим Кэ.д. через концентрации в виде Kd(C) (константа диссоциации, выраженная через молярную концентрацию):



Поскольку степень диссоциации воды чрезвычайно мала (при 18 °С α=1,510-9), то молярная концентрация воды в воде  практически неизменна и равна =55,56 моль/л, а потому может быть перенесена в левую часть выражения для Kd(C) как константа:





Полученная таким образом константа Квод называется *ионным произведением воды.* При 298 К оно равно 10-14 моль2/л2.

Прологарифмируем полученное выражение:



Поскольку, по уравнению реакции диссоциации воды , то можно записать:

 = = 7.

Величина отрицательного десятичного логарифма молярной концентрации катионов водорода обозначается как pH () и называется *водородным показателем среды.*

Величина отрицательного десятичного логарифма молярной концентрации анионов гидроксила обозначается как pOH () и называется *гидроксильным показателем среды.*

Из сказанного очевидно, что

pH = 14 - pOH

Для нейтральной среды и чистой воды pH = 7, для кислой среды pH<7, а для щелочной pH>7.

Подчеркнем, что вода с таким значением pH – очень дорогой химический реактив. Обычная вода содержит в своем составе соли (минерализация) и растворенные газы (особенно влияет на pH содержание углекислого газа). Так, норматив на питьевую воду предусматривает для pH возможность колебания в довольно широких пределах:

В странах ЕС: 6,5 – 9,5

В США: 6,5 – 8,5   
Рекомендация ВОЗ: 6,5 – 8,5   
В России: 6,0 – 9,0

То есть «нормальные» вариации содержания катиона водорода в питьевой воде могут различаться в 100 (США) – 1000 (Россия) раз!

Но мы употребляем в пищу и гораздо более кислую воду. Так, если насытить воду углекислым газом при атмосферном давлении, рН полученной «газировки» будет равен 3,7; такую кислотность имеет примерно 0,0007%-ный раствор соляной кислоты. А желудочный сок намного кислее – в среднем pH= 1,6!

*Понятие о теории сильных электролитов. Активность и коэффициент активности*

В сильных электролитах, особенно при высоких концентрациях растворенного вещества, происходят процессы, приводящие к отклонениям от законов идеальных растворов.

Причиной этого является образование в растворах электролитов особых структур – *ионных атмосфер,* связанных с каждым ионом, находящимся в растворе.

Нобелевский лауреат П.Дебай и Э.Хюккель в 1923 г. предложили модель, которая легла в основу теории сильных электролитов.



Рис. 13.1. Петер Йозеф Вильгельм Дебай (1884 – 1966). См. о нём <http://persons-info.com/persons/DEBAI_Peter_Iozef_Vilgelm>



Рис. 13.2. Эрих Арманд Артур Йозеф Хюккель (1896 – 1980). См о нём <http://physchem.narod.ru/Source/History/Persones/Hueckel.html>

Основные постулаты модели Дебая-Хюккеля сводятся к двум:

1. Сильный электролит в сравнительно разбавленных растворах полностью диссоциирует.
2. Каждый ион окружен оболочкой из ионов противоположного знака. В свою очередь, каждый из этих ионов сольватирован. Это окружение называется *ионной атмосферой*.

Понятие ионной атмосферы – центральное в теории сильных электролитов. Оно отражает тот факт, что вокруг каждого иона в растворе в ближней сфере содержится избыточное количество ионов противоположного знака (рис. 13.3.)

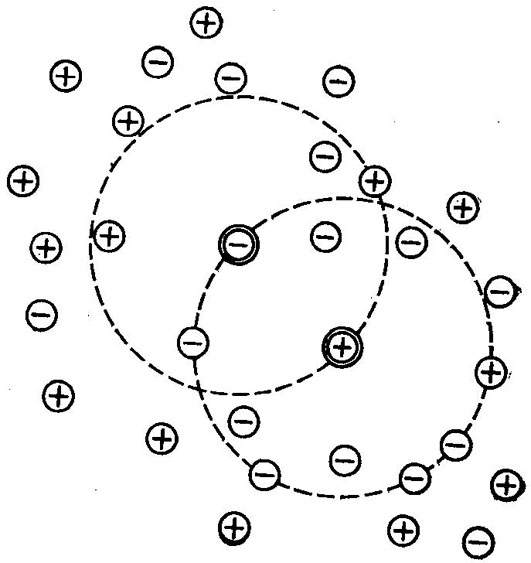


Рис. 13.3. Ионная атмосфера.

Это взаимодействие значительно усложняет описание поведения ионов в растворе. Для того, чтобы сохранить вид математического аппарата и законы, сформулированные для идеальных растворов, вводится понятие *активности или эффективной концентрации a.*

*Активность иона a* – это величина, подстановка которой в термодинамические соотношения идеальных растворов вместо концентрации, делает пригодными эти соотношения для описания реальных растворов.

Активность связана с концентрацией соотношением:

,

Где γ – *коэффициент активности.*

На практике коэффициенты активности чаще всего определяются экспериментально при изучении коллигативных свойств растворов электролитов методами эбуллиоскопии, криоскопии, осмоса. Поскольку в уравнения, описывающие эти процессы, по определению активности она входит вместо концентрации, измерения понижения температуры замерзания, повышения температуры кипения и осмотического давления растворов дают прямую информацию об активностях.

*Ионное равновесие в системе раствор – осадок. Произведение растворимости*

В случае, когда мы имеем дело с малорастворимым химическим соединением, образующим при растворении электролит, в системе быстро устанавливается равновесие между раствором и осадком, причем растворенная часть малорастворимого соединения практически полностью диссоциирует на ионы. Это понятно, если принять во внимание редкость столкновений частиц, образующихся из растворенного соединения в разбавленных растворах. Поэтому *малорастворимые электролиты являются сильными.*

Состояние равновесия в таких системах может быть описано схемой:

KmAn(тв.) = m(р) + n(p)

Поскольку концентрации и малы, раствор можно считать идеальным и константа равновесия КС в этом случае равна:



Поскольку концентрация вещества KmAn на поверхности твердой фазы постоянна, то ее можно перенести в левую часть, которая и после этого останется константой:

КС[KmAn] = []m[]n

Получившееся в правой части произведение *равновесных* концентраций ионов, на которые диссоциирует в растворе малорастворимый сильный электролит (в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам уравнения диссоциации), называется *произведением растворимости* (ПР) малорастворимого сильного электролита:

ПР = []m[]n  = const

Чем меньше ПР, тем хуже растворяется соединение. Но не следует сравнивать растворимость по абсолютной величине ПР, поскольку оно зависит от концентраций нелинейно - концентрации входят в него в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам диссоциации.

Величина ПР определяет и *условия образования осадка* при смешении растворов различных концентраций.

Осадок из раствора выделяется в случае, если произведение *текущих* концентраций ионов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам (ПК), больше ПР. (см. демонстрацию <http://vk.com/video5322537_170757916> )

*Реакции обмена в электролитах. Гидролиз солей*

При электролитической диссоциации нескольких веществ в растворителе появляется множество различных ионов, которые могут взаимодействовать друг с другом. В тех случаях, когда в результате этого взаимодействия получаются слаборастворимые или плохо диссоциирующие в данном растворителе соединения, часть первоначально существовавших в растворе ионов выводится из зоны реакции и равновесие реакции диссоциации смещается в сторону образования дополнительного количества ионов. Это полностью соответствует принципу Ле-Шателье-Брауна.

При анализе возможных реакций в растворе следует иметь в виду, что и сам растворитель способен к диссоциации и, в случае наиболее распространенного растворителя – воды – в растворе обязательно присутствуют ионы Н+ и ОН-.

Это обстоятельство при определенных условиях приводит к возникновению явления *гидролиза.*

*Гидролиз*

Гидролиз – это обменная реакция между растворенным веществом и водой, приводящая к изменению рН раствора за счет образования новых веществ, являющихся слабыми электролитами.

В силу практической важности этого явления рассмотрим несколько примеров гидролиза подробно.

*Гидролиз соли сильной кислоты и слабого основания (гидролиз по катиону)*

Рассмотрим растворение в воде хлорида аммония NH4Cl. Эта соль – сильный электролит и уравнение ее электролитической диссоциации имеет вид:

NH4Cl →NH4+ + Cl-

Вместе с тем, растворитель – вода – также подвергается диссоциации:

H2O ↔ H+ + OH-

В результате получается система, содержащая следующие частицы: NH4+; Cl-; H+; OH-; H2O.

Взаимодействие между катионами аммония NH4+ и гидроксид-анионами OH- приводит к образованию слабого электролита – гидроксида аммония («нашатырного спирта»):

NH4+ + OH- ↔ NH4OH

В ходе этой реакции из реакционной зоны выводятся гидроксид-анионы и, вследствие смещения равновесия диссоциации воды, раствор обогащается катионами водорода.

Итоговая реакция гидролиза может быть записана в виде:

NH4+ + Cl- + H+ + OH- +Н2О = NH4OH + Н+ + Cl-+Н2О

Или в молекулярной форме:

NH4Cl + H2O = NH4OH + НCl.

И та, и другая формы записи показывают, что в результате гидролиза соли сильной кислоты и слабого основания продукты реакции проявляют кислотные свойства и раствор будет иметь рН<7.

*Гидролиз соли слабой кислоты и сильного основания (гидролиз по аниону)*

Рассмотрим растворение в воде цианида натрия NaCN. Это сильный электролит, который практически полностью диссоциирует на ионы в водном растворе:

NaCN → Na+ + CN-

Учитывая диссоциацию воды в момент растворения, получаем систему, содержащую следующие частицы: Na+; CN-; H+; OH-; H2O.

Взаимодействие между катионами водорода Н+ и цианид-анионами CN-приводит к образованию слабого электролита – цианида водорода («синильной кислоты»):

Н+ + CN- ↔ HCN

Итоговая реакция гидролиза может быть записана в виде:

Na+ + CN- + H+ + OH-+Н2О = HCN + OН- + Na++Н2О

Или в молекулярной форме:

NaCN + H2O = HCN + NaOH.

И та, и другая формы записи показывают, что в результате гидролиза соли слабой кислоты и сильного основания продукты реакции проявляют основные свойства и раствор будет иметь рН>7.

*Гидролиз соли слабой кислоты и слабого основания (гидролиз по аниону и катиону)*

Рассмотрим растворение в воде цианида аммония NH4CN. Это также сильный электролит, который практически полностью диссоциирует на ионы в водном растворе:

NH4CN → NH4+ + CN-

Учитывая диссоциацию воды в момент растворения, получаем систему, содержащую следующие частицы: NH4+; CN-; H+; OH-; H2O.

Как мы видели ранее, взаимодействие между катионами аммония NH4+ и гидроксид-анионами OH- приводит к образованию слабого электролита – гидроксида аммония («нашатырного спирта»), а взаимодействие между катионами водорода Н+ и цианид-анионами CN- приводит к образованию другого слабого электролита – цианида водорода («синильной кислоты»).

Итоговая реакция гидролиза может быть записана в виде:

NH4+ + CN- + H+ + OH-+Н2О = HCN + NH4OН+Н2О

Или в молекулярной форме:

NH4CN + H2O = HCN + NH4OH.

И та, и другая формы записи показывают, что в результате гидролиза соли слабой кислоты и слабого основания продукты реакции не проявляют ярко выраженных ни кислотных, ни основных свойств, и раствор будет иметь рН7.

Примером этого вида гидролиза является гидролиз фосфида кальция Са3Р2. Это соль слабой фосфороводородной кислоты PH3 и слабого основания Са(ОН)2. (см. демонстрацию <http://www.himikatus.ru/art/nvideo_neorg/gidrolizfo.php>). Образующийся в избытке газ фосфин РН3 самовозгорается на воздухе.

*Электрохимические процессы в электролитах*

Явления в растворах электролитов, связанные с диссоциацией растворенных веществ на ионы, разделяются на две группы – первая связана с изменением электрофизических характеристик растворов (электропроводность, коллигативные свойства и т.п.), а вторая – с протеканием электрохимических процессов на межфазных границах.

*Возникновение двойного электрического слоя на границе металл - электролит*

При контакте поверхности металлического электрода с электролитом вследствие Второго закона термодинамики неизбежно начинается переход ионов металла в раствор. В конкретном случае водных растворов электролитов катионы металла будут переходить в раствор за счет процесса гидратации.

Переход катионов в раствор с химической точки зрения является процессом окисления, поскольку атом металла на поверхности электрода имеет нулевую степень окисления, а в растворе – положительную:

Me0 +nH2O – Ze- → MeZ+•nH2O

Электроны металла не гидратируются, поскольку сродство к электрону у молекулы воды отрицательно. В результате поверхность раздела фаз приобретает избыток электронов и отрицательный электрический заряд, который притягивает из раствора гидратированные катионы и соответствующим образом ориентирует диполи молекул воды. Со стороны раствора возникает слой гидратированных катионов, который взаимодействует с отрицательно заряженной поверхностью металла электрода. В ходе этого взаимодействия некоторые катионы возвращаются на поверхность металла и снова становятся нейтральными атомами.

С химической точки зрения это – процесс восстановления:

MeZ+•nH2O + Ze- →Me0 +nH2O

Таким образом, на межфазной границе металл – электролит протекает равновесная окислительно-восстановительная реакция:

Me0 +nH2O ↔ MeZ+•nH2O + Ze-

Кроме явлений гидратации и электростатического взаимодействия ионов, на поверхности электрода происходит адсорбция как молекул воды, так и присутствующих в растворе ионов. Это создает весьма сложную конфигурацию заряженных частиц, которую называют *двойным электрическим слоем* (рис. 13.4.)*.*

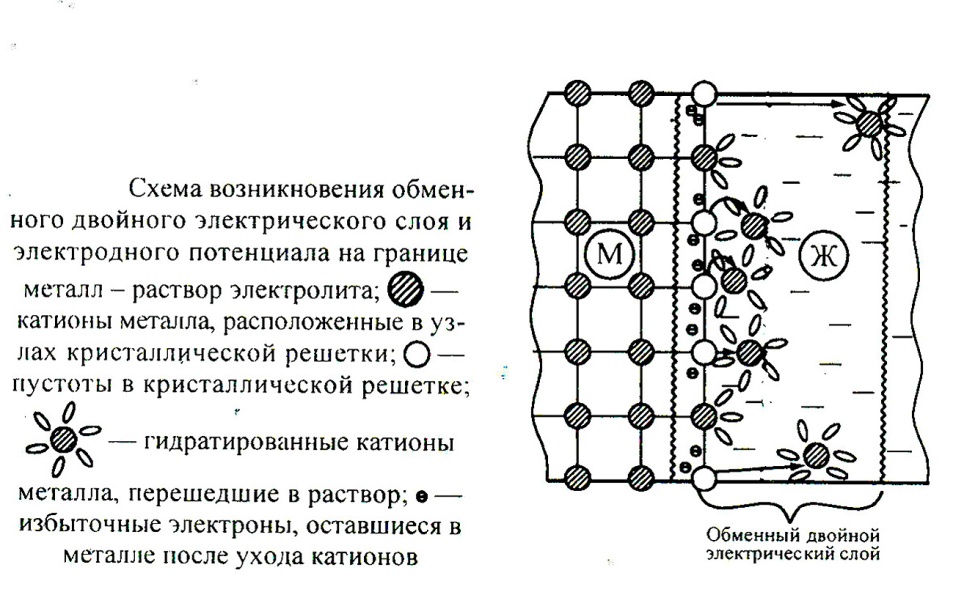


Рис. 13.4. Возникновение двойного электрического слоя.

*Электродный потенциал. Электрохимическая система*

Соответствующий электрохимическому равновесию скачок электрического потенциала на межфазной границе «электрод-электролит» называется *равновесным электродным потенциалом*.

Для обозначения электродного потенциала используется буква 𝝋 с индексом, в числителе которого записывается *окисленная форма* вещества, участвующего в электродной окислительно-восстановительной реакции, а в знаменателе – *восстановленная форма* этого вещества.

Например, если на электроде протекает реакция окисления цинка:

Zn →Zn2+ + 2e,

то потенциал такого электрода будет записываться как .



Важнейшими элементами электрохимической системы являются *электроды*, на поверхности которых и протекает окислительно-восстановительная реакция.

Электрод – это электронно-проводящая фаза (металл, полупроводник), находящаяся в контакте с электролитом.

В любой электрохимической системе имеются *два* электрода.

*Электрод, на поверхности которого протекает процесс окисления, называется анодом.*

*Электрод, на поверхности которого протекает процесс восстановления, называется катодом.*

Именно характер электрохимических процессов, а не знак избыточного заряда, определяют функции анода и катода.

Электрохимическая система устроена так, что процессы окисления и восстановления пространственно разделены, а передача электронов от восстановителя к окислителю осуществляется через внешнюю цепь.

При такой организации системы процессы называются *электрохимическими (электродными) процессами.*

Электродные процессы подразделяются на две категории:

1. Процессы, протекающие самопроизвольно (<0), в ходе которых химическая энергия реакции преобразуется в электрическую энергию тока во внешней цепи. Эти процессы называются *гальваническими процессами,* а соответствующие им электрохимические системы называются *гальваническими элементами.*



1. Процессы, протекающие под действием внешнего источника энергии (>0), в ходе которых электрическая энергия внешнего источника тока преобразуется в химическую энергию продуктов реакции. Эти процессы называются *процессами электролиза,* а соответствующие им электрохимические системы называются *электролизерами.*



В гальванических элементах окисление – процесс самопроизвольный, поэтому на аноде образуется избыток электронов и анод заряжен отрицательно, а на катоде электроны связываются окислителем и катод заряжен положительно.

При электролизе электроны отрываются от анода внешним источником тока и анод заряжен положительно, а на катод они «нагнетаются» и катод заряжен отрицательно.

Принципиальная схема электрохимической системы имеет вид, представленный на рис. 13.5.

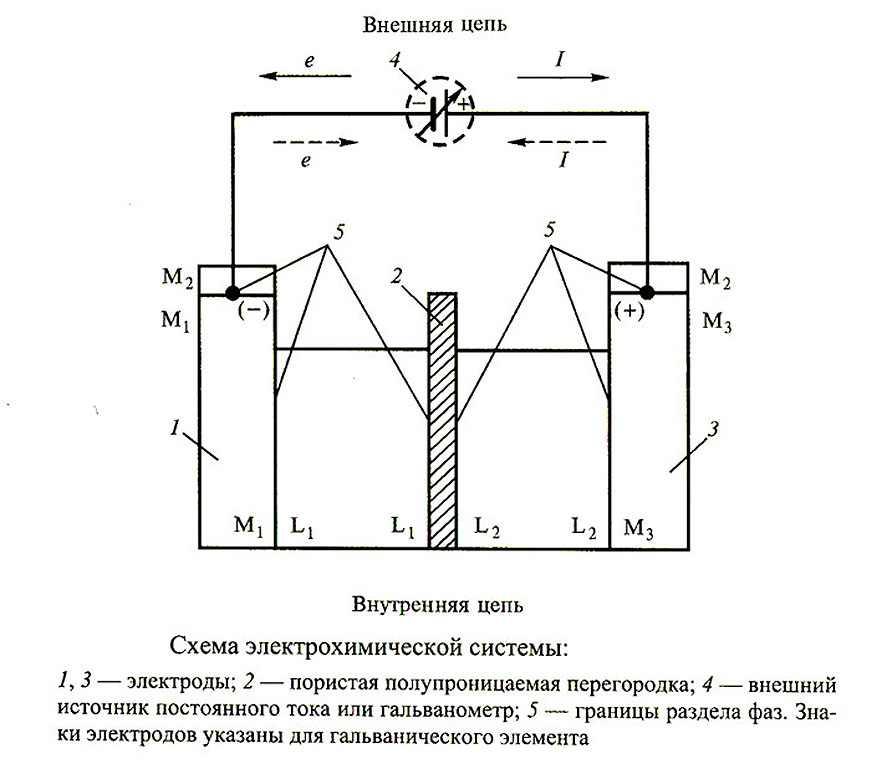


Рис. 13.5. Принципиальная схема электрохимической системы.

Здесь М1 и М3 – это металлы электродов, М2 – металл проводника внешней цепи, L1 и L2 – жидкие электролиты, I – направление электрического тока, e – направление движения электронов.

В электрохимии существует специальная форма записи электродных процессов. В этой форме поверхности раздела фаз обозначаются прямыми вертикальными чертами |, диффузионный контакт растворов (на рисунке позиция 2) – двумя вертикальными чертами ||. При записи начинают с описания анода.

Покажем запись электрохимической системе на примере. Если в описанной схеме принять, что М1 – это Zn, L1 – раствор нитрата цинка, М3 – это Сd, L2 – это раствор нитрата кадмия, М2 – это медь, то условная запись такой электрохимической системы будет иметь вид:

Cu|Zn|Zn(NO3)2||Cd(NO3)2|Cd|Cu

*Уравнение Нернста для электродного потенциала и электродвижущей силы (ЭДС) электрохимической цепи*

Рассмотрим количественные характеристики состояния равновесия в системе металл – раствор (которая представляет собой типичный электрод в электрохимии). Запишем материальный баланс электрохимического процесса без учета гидратации, поскольку молекулы воды присутствуют в уравнении в левой и правой части в одинаковых количествах:

МеZ+ + Ze- ↔ Ме0

Отметим, что в электрохимии, если не оговорено особо, *принято записывать электродный процесс как восстановительный.*

Комбинируя закон сохранения энергии для взаимопревращения электрической и химической форм энергии с изотермой Вант-Гоффа, получим *уравнение Нернста для электродного потенциала*:



Поскольку при (стандартные условия)



то величину называют *стандартным электродным потенциалом.*



Для практических расчетов в растворах, где активности незначительно отличаются от концентраций, уравнение Нернста преобразуют. Подставляя численные значения R, F, значение стандартной концентрации = 1моль/л, температуру 298 К, и переводя натуральные логарифмы в десятичные, получают расчетную формулу:



Поскольку в электрохимической системе имеется два электрода, между ними возникает разность потенциалов. Эта разность потенциалов при равенстве нулю тока во внешней цепи называется *электродвижущей силой (ЭДС или Е)* данной электрохимической системы.

ЭДС = Е= >0,



где потенциал катода, а потенциал анода.



Следует помнить, что ЭДС – *всегда величина положительная.* И именно положительность этой разницы определяет, на каком из двух электродов будет проходить процесс восстановления (катодный процесс), а на каком – окисления (анодный процесс).

Кстати, Вальтер Нернст не только описал электродные процессы, но и изобрёл электронное пианино (рис. 13.6.)!



Рис. 13.6. Вальтер Генрих Нернст (1864 – 1941) у пианино. См. о нём <http://www.physchem.chimfak.rsu.ru/Source/History/Persones/Nernst.html>

*Стандартный водородный электрод. Ряд стандартных электродных потенциалов*

Обсудим  физический смыслвеличины электродного потенциала . По его определению – это *разность потенциалов* между металлом и раствором его соли. Почему же вместо определенного значения потенциала используется разность потенциалов? И разность между какими потенциалами? В данном случае ситуация аналогична той, с которой мы имели дело обсуждая проблему измерения внутренней энергии U. Аналогия заключается в том, что потенциал φ, так же, как и внутренняя энергия U, не может иметь определенного значения для разных наблюдателей – он будет зависеть от системы отсчета. А вот *разность потенциалов между любыми точками абсолютна* и не зависит от того, кем и каким путем произведено измерение этой разности.



Это объясняет возможность практического использования уравнения Нернста, поскольку во всех процессах физически значимой является не величина потенциала отдельного электрода, а величина разности потенциалов электродов электрохимической системы.

Именно поэтому в электрохимии принята система *относительных электродных потенциалов*, которая основана на приписывании стандартному электроду потенциала, равного нулю. Тогда по уравнению ЭДС = Е= , приняв значение потенциала одного из электродов за нуль отсчета, находят относительный электродный потенциал исследуемого электрода.



В качестве электрода сравнения, потенциал которого принимается за нуль отсчета, по предложению В.Нернста принят *стандартный водородный электрод.*

На этом электроде осуществляется равновесный окислительно-восстановительный процесс:

2Н+ + 2е- ↔ 2Надс.↔ Н2

Конструкция водородного электрода представлена на рис. 13.7.

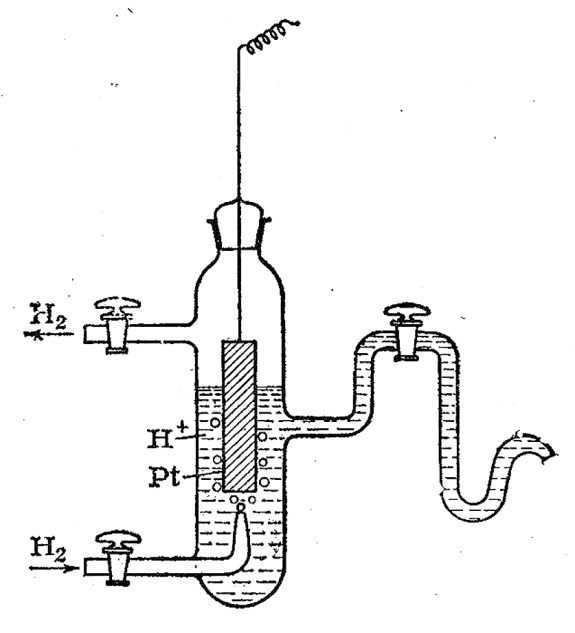


Рис. 13.7. Конструкция водородного электрода.

Стандартный водородный электрод представляет собой сосуд, заполненный нелетучей кислотой (как правило, серной), в котором находится платиновая пластинка, служащая для адсорбции молекулярного водорода и его диссоциации на атомы, а также являющаяся проводником первого рода, поставляющим в систему свободные электроны. Концентрация кислоты соответствует , парциальное давление водорода в системе поддерживается 105 Па.



В этих условиях *по соглашению принято* *при любой температуре.*



В общем случае потенциал водородного электрода по уравнению Нернста при 25 оС равен:



Или, учитывая определение рН=,



Отсюда видно, что измеряя электродный потенциал, можно определить рН раствора. Это и осуществляется в современных приборах, называемых рН-метрами.

Отсюда же видно и то, что потенциал водородного электрода в чистой воде с рН=7 равен –0,413 В.

Проведенная большая экспериментальная работа позволила установить значения электродных потенциалов для всех металлов и многих сплавов. (См. таблицы <http://infotables.ru/khimiya/286-standartnye-elektrodnye-potentsialy-metallov-pri-25-s-tablitsa> )

Впервые построил такой ряд российский химик Н.Н.Бекетов.



Рис. 13.8. Николай Николаевич Бекетов (1827 – 1911). См. о нём <http://www.physchem.chimfak.rsu.ru/Source/History/Persones/Beketov.html>

В честь Николая Николаевича Бекетова назван [кратер на Луне](https://ru.wikipedia.org/wiki/Бекетов_(кратер)).

Этот ряд известен и как э*лектрохимический ряд активности металлов* (рис. 13.9.)

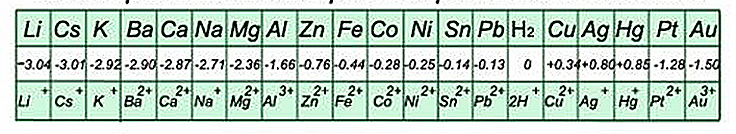


Рис. 13.9. Электрохимический ряд активности металлов

Анализ этого ряда показывает, что:

1. При перемещении слева направо возрастает окислительная способность катионов МZ+, а при движении справа налево возрастает восстановительная способность металлов М.
2. Водород из кислот могут выделять металлы, стоящие левее него, но чистую воду с выделением водорода могут разлагать только металлы, более активные, чем железо.
3. Если металл не взаимодействует с водой, он вытесняет из растворов солей все металлы, стоящие ниже него в ряду напряжений.

*Типы электродов*

Электрохимические электроды подразделяют на два основных типа: *обратимые электроды* и *необратимые электроды*.

На обратимых электродах при изменении направления тока протекает та же реакция, но в обратном направлении. На необратимых электродах при перемене направления тока возникает новый химический процесс.

По природе окислителей и восстановителей, которые участвуют в электродном процессе, обратимые электроды подразделяются на следующие классы:

а) *Электроды 1-го рода* – металл в контакте с раствором своей соли. Эти электроды являются основой конструкций большинства гальванических элементов.

б) *Электроды 2-го рода* – на поверхность металла наносится слой его труднорастворимой соли, а раствор содержит анионы этой соли. Используются для определения произведения растворимости (ПР) солей.

в) *Электроды 3-го рода* (окислительно-восстановительные электроды) – платиновая пластина, погруженная в раствор смеси веществ, содержащей химический элемент в различных степенях окисления. С помощью таких электродов определяются электрохимические потенциалы окислительно-восстановительных реакций.

г) *Ионообменные (ионоселективные) электроды* – мембранные конструкции, содержащие растворы солей, ионы которых могут проходить сквозь мембрану. Применяются для измерения концентраций ионов.

Рассмотренные теоретические основы электрохимии дают возможность описать практическое применение электрохимических процессов.