

кафедра физической химии  
СПбГЭТУ «ЛЭТИ»



# Электрохимия

Решение типовых задач

# Электрохимические процессы

Электрохимический процесс - окислительно-восстановительный процесс, представляющий совокупность процессов окисления и восстановления, (разделенных в пространстве) протекающих одновременно. Он может осуществляться только при наличии двух электродов: анода, на котором идет окисление и катода, на котором идет восстановление.

Два типа электрохимических процессов:

1. Процессы превращения химической энергии в электрическую –

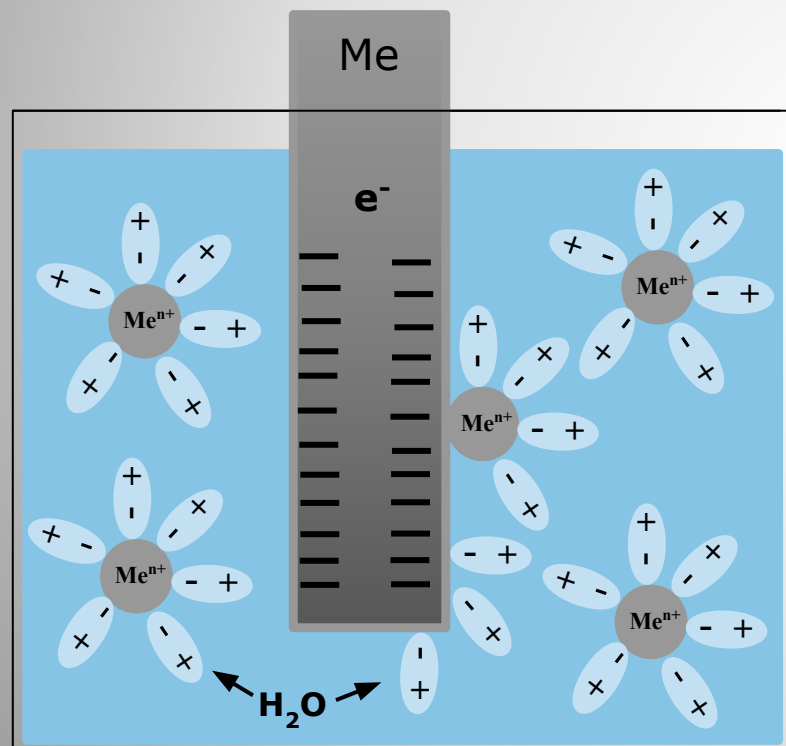
в гальванических элементах

2. Процессы превращения электрической энергии в химическую –

электролиз

# Механизмы образования электродных потенциалов

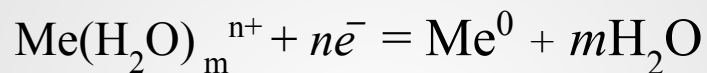
При погружении металла в воду атомы металла, находящиеся в узлах кристаллической решетки на поверхности металла, начинают взаимодействовать с полярными молекулами воды. Металл окисляется и переходит в раствор в виде гидратированных ионов.



Из-за перехода катионов металла в раствор, раствор заряжается положительно. На поверхности металла создается избыток  $\text{e}^-$ , из-за чего поверхность металла заряжается отрицательно. Катионы металла из раствора притягиваются к поверхности металла, образуется двойной электрический слой (ДЭС), между металлом и раствором образуется разность потенциалов.

# Механизмы образования электродных потенциалов

По мере перехода ионов металла в раствор растет отрицательный заряд поверхности металла и положительный заряд раствора, что препятствует окислению металла. Протекает обратная реакция восстановления ионов металла до атомов.



С увеличением разности потенциалов металла и раствора скорость прямой реакции падает, а обратной растет. При некотором значении электродного потенциала скорость окисления металла станет равной скорости восстановления катионов металла из раствора, устанавливается равновесие:



Равновесие имеет динамический характер, прямой и обратный процессы при равновесии идут с одинаковой скоростью.

Потенциал, устанавливающийся в условиях равновесия электродной реакции называется *равновесным электродным потенциалом*.

# Двойной электрический слой

*ДЭС образуется:*

- за счет выхода ионов из металла
- за счет адсорбции ионов на поверхности металлов

ДЭС состоит из:

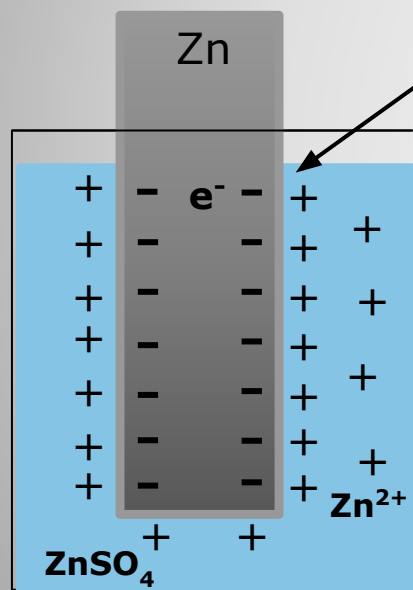
Адсорбционного слоя – ионов, расположенных на расстоянии ионного радиуса от поверхности металла. Формируется в результате электростатического взаимодействия поверхности металла с положительно-заряженными катионами.

Диффузного слоя – ионов, расположенных на расстоянии большем, чем ионный радиус. Ионы диффузного слоя свободно перемещаются в растворе. Толщина диффузного слоя зависит от свойств системы.



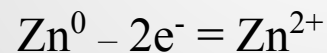
# Электроды и электродные потенциалы

Электродами называются проводники (металлы), обладающие электронной проводимостью, находящиеся в контакте с ионным проводником, например, раствором соли этого металла.



**Образование двойного электрического слоя на границе металл / раствор электролита**

При погружении металлического электрода в раствор соли данного металла протекает электродный процесс:



Возникает двойной электрический слой и скачек потенциала на границе раздела фаз.

# Электроды и электродные потенциалы

Электродным потенциалом ( $\phi$ ) называют максимальную разность потенциалов, возникающую на границе металл – раствор в момент установления равновесия ( $\Delta G=0$ ).

*Величина электродного потенциала зависит от:*

- *активности металла:* чем большей химической активностью обладает металл, тем активнее он растворяется, и тем отрицательнее потенциал.

| Активные металлы  | Неактивные металлы   |
|---|--|
| <p data-bbox="195 803 919 946">Энергия гидратации ионов <math>E_{\text{гидр.}}</math> выше, чем энергия связи ионов в кристаллической решетке <math>E_{\text{св.}}</math></p> <p data-bbox="436 961 687 1018"><math>(E_{\text{гидр.}} &gt; E_{\text{св.}})</math></p> <p data-bbox="160 1043 517 1086">Протекает реакция:</p> <p data-bbox="411 1115 701 1158"><math>Me - ne^- = Me^{n+}</math></p> | <p data-bbox="1000 803 1760 946">Энергия гидратации ионов <math>E_{\text{гидр.}}</math> меньше, чем энергия связи ионов в кристаллической решетке <math>E_{\text{св.}}</math></p> <p data-bbox="1267 961 1518 1018"><math>(E_{\text{гидр.}} &lt; E_{\text{св.}})</math></p> <p data-bbox="985 1043 1342 1086">Протекает реакция:</p> <p data-bbox="1238 1115 1528 1158"><math>Me^{n+} + ne^- = Me</math></p> |

Энергия гидратации — энергия, выделяющаяся при взаимодействии молекул воды с ионами растворяющегося вещества.

# Электроды и электродные потенциалы

*Величина электродного потенциала зависит от:*

- *концентрации ионов металла в растворе:* чем больше концентрация катионов в растворе, тем положительнее потенциал

- *температуры:* с повышением температуры потенциал становится более положительным

*Работа, совершаемая при образовании ДЭС зависит от величины  $\varphi$ :*

$$A = n \cdot F \cdot \varphi$$

$A$  – работа, которую нужно совершить, чтобы перенести заряд из одной фазы в другую [Дж];

$n$  – число электронов, принимающих участие в электродном процессе;

$F$  – постоянная Фарадея, [Кл·моль<sup>-1</sup>]

$\varphi$  – значение электродного потенциала, [В]

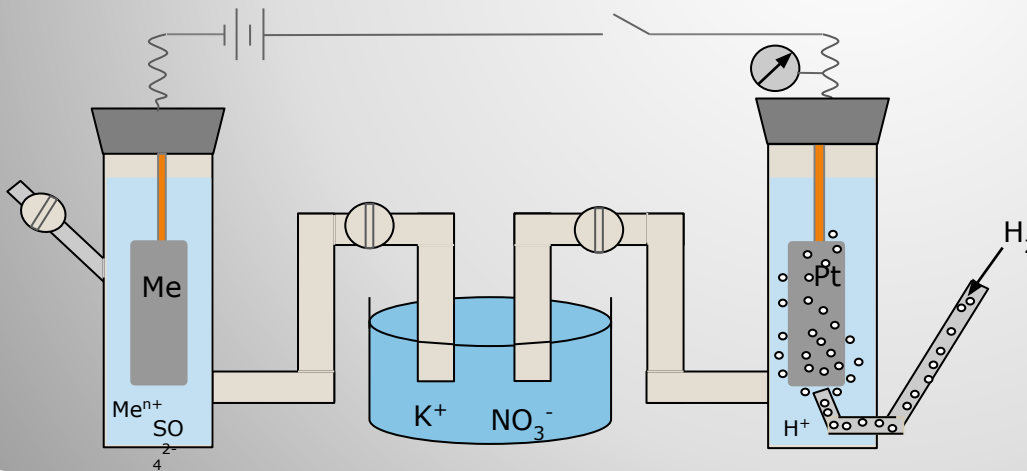


# Измерение стандартных электродных потенциалов металлов. Водородная шкала.

Абсолютные значения электродных потенциалов измерить невозможно. Обычно находят разность потенциалов измеряемого электрода и электрода сравнения. В качестве электрода сравнения выступает водородный электрод, его потенциал принимают равным нулю.

*Увеличиваются восстановительные свойства*

|       |       |       |       |       |                 |       |       |       |       |       |       |       |       |                |
|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------------|
| Li    | Cs    | K     | Ba    | Ca    | Na              | Mg    | Al    | Zn    | Fe    | Co    | Ni    | Sn    | Pb    | H <sub>2</sub> |
| -3,04 | -3,01 | -2,92 | -2,90 | -2,87 | -2,71           | -2,36 | -1,66 | -0,76 | -0,44 | -0,28 | -0,25 | -0,14 | -0,13 | 0              |
|       |       |       |       |       | Na <sup>+</sup> |       |       |       |       |       |       |       |       |                |



Электрод, E<sup>0</sup> которого измеряют

Стандартный водородный электрод, φ<sup>0</sup>=0

|                |       |       |       |       |      |
|----------------|-------|-------|-------|-------|------|
| H <sub>2</sub> | Cu    | Ag    | Hg    | Pt    | Au   |
| 0              | +0,34 | +0,80 | +0,85 | +1,28 | +1,5 |
|                |       |       |       |       |      |

*Увеличиваются окислительные свойства*

$$\varphi^0_{Me^{n+}/Me^0} = \varphi_{галв. эл.} - \varphi_{2H^+/H_2}$$

# Электродные потенциалы металлов. Уравнение Нернста

При условиях, отличающихся от стандартных, электродные потенциалы вычисляются по уравнению Нернста:

$$\varphi_{Me^{n+}/Me^0} = \varphi_{Me^{n+}/Me^0}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}}$$

$\varphi_{Me^{n+}/Me^0}^{\circ}$  - стандартный электродный потенциал металла;

$n$  - число электронов, принимающих участие в электродном процессе;

$a_{Me^{n+}}$  - **активность ионов металлов**; для разбавленных растворов при решении задач активность можно заменить на концентрацию ионов металла  $C_{Me^{n+}}$  в растворе (моль/л, моль/кг).

$F$  - постоянная Фарадея - физическая постоянная, численно равная произведению элементарного электрического заряда на постоянную Авогадро:  $F = e^{-} \cdot N_a = 96500 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$

*При температуре 298 К, уравнение Нернста после перехода  $\ln=2,3 \cdot \lg a_{Me^{n+}}$  и подстановки в него значений  $R$ ,  $F$  и  $T$  имеет вид:*

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

## Определение электродных потенциалов. Решение задач.

**Условие:** определите электродный потенциал медного электрода, погруженного в раствор медного купороса с концентрацией ионов меди 0,01 моль/л.

**Решение:**

**Дано:**

$$C_{\text{M}_{\text{Cu}^{2+}}}=0,01 \text{ M}$$

---

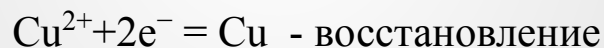
**Найти:**  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}$

1. Запишем уравнение Нернста для медного электрода:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Cu}^{2+}}$$

2. Определим количество электронов в электродном процессе:

На границе металл/раствор протекает процесс:



Число электронов, принимающих участие в электродном процессе  $n = 2$

2. Находим в таблице значение электродного потенциала медного электрода при стандартных условиях:  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^{\circ} = 0,34 \text{ В}$

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 0,01 = 0,28 \text{ В}$$

**Ответ:** электродный потенциал медного электрода равен 0,28 В

## Определение электродных потенциалов. Решение задач.

**Условие:** вычислите концентрацию ионов цинка в растворе, если известно, что электродный потенциал цинкового электрода, погруженный в этот раствор, равен  $-0,852$  В.

**Решение:**

**Дано:**

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,852 \text{ В}$$

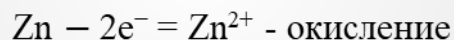
1. Запишем уравнение Нернста для цинкового электрода:

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Zn}^{2+}}$$

**Найти:**  $C_{\text{M}_{\text{Zn}^{2+}}}$

2. Определим количество электронов в электродном процессе:

На границе металл/раствор протекает процесс:



Число электронов, принимающих участие в электродном процессе  $n = 2$

2. Находим в таблице значение электродного потенциала цинкового электрода при стандартных условиях:  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,76$  В

3. Подставляем известные значения в уравнение Нернста:  $-0,852 = -0,76 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Zn}^{2+}}$

$$\lg C_{\text{Zn}^{2+}} = -3 \quad C_{\text{Zn}^{2+}} = 10^{-3} = 0,001 \text{ М}$$

**Ответ:** концентрация ионов цинка в растворе равна  $0,001$  М



# Классификация гальванических элементов

Электрохимические ГЭ – гальванические элементы, источником электрической энергии в которых является химическая реакция .

*Электрохимические ГЭ состоят из двух разных электродов.*



Концентрационные ГЭ – гальванические элементы, источником электрической энергии в которых служат процессы выравнивания концентраций растворов.

Концентрационные ГЭ - это система из двух одинаковых электродов, с разными активностями (концентрациями) вещества в растворах.



Т. к.  $E^\circ = 0$

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

## Термодинамика гальванического элемента

Электродвижущая сила гальванического элемента  $E$  (ЭДС) –

максимальное значение напряжения – разности между потенциалами катода и анода гальванического элемента.

$$E = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}}$$

Максимальная работа гальванического элемента  $A$  при превращении 1 моля вещества:

$$A = n \cdot F \cdot E$$

$n$  – число электронов, принимающих участие в электродном процессе;

$F = 96500$  Кл/моль (26,8 А·ч) – постоянная Фарадея

$E$  – ЭДС гальванического элемента, [В]

ЭДС гальванического элемента называется стандартной ( $E^\circ$ ), если парциальные давления (активности, концентрации) реагентов и продуктов реакции равны единице.



# Термодинамика гальванического элемента

Изменение энергии Гиббса реакции  $\Delta G^\circ_T$  (Дж), протекающей в гальваническом элементе при стандартных условиях:

$$\Delta G^\circ_T = -A = -n \cdot F \cdot E^\circ$$

Изменение энергии Гиббса  $\Delta G_T$  химической реакции вида:  $aA + bB = cC + dD$ ,

зависит от активностей  $a$  реагентов и продуктов реакций и описывается уравнением:

$$\Delta G_T = \Delta G^\circ_T - RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

$$\Delta G^\circ_T = -n \cdot F \cdot E^\circ \Rightarrow \Delta G_T = -n \cdot F \cdot E^\circ - RT \ln \frac{\alpha_C^c \cdot \alpha_D^d}{\alpha_A^a \cdot \alpha_B^b}$$

$$-n \cdot F \cdot E = -n \cdot F \cdot E^\circ - RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad | : (-n \cdot F)$$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

Если реагенты и продукты реакции находятся в газообразном состоянии, то вместо активностей веществ  $a$  используют их парциальные давления  $p$ :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}$$

**Условие работы**

**гальванического элемента:**

$$\Delta G_T < 0, E > 0$$



## Гальванические элементы. Решение задач.

**Условие:** вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из металлического цинка, погруженного в раствор в 0,01 М раствор нитрата цинка и металлического свинца, погруженного в 0,02 М раствор нитрата свинца. Напишите схему электродных процессов, составьте схему элемента.

**Решение:**

**Дано:**

$$C_{M_{Zn}^{2+}} = 0,01 \text{ М}$$
$$C_{M_{Pb}^{2+}} = 0,02 \text{ М}$$

1. Находим в таблице значения стандартных электродных потенциалов металлов:  $\varphi^{\circ}_{Pb^{2+}/Pb^0} = -0,13$   $\varphi^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn^0} = -0,76$

**Найти:**  $E$

2. Вычисляем значения электродных потенциалов по уравнению Нернста:

$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn^0} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 0,01 = -0,79 \text{ В} \quad \varphi_{Zn^{2+}/Zn^0} < \varphi_{Pb^{2+}/Pb^0} \Rightarrow \text{Zn} - \text{анод}, \text{Pb} - \text{катод}$$

$$\varphi_{Pb^{2+}/Pb^0} = -0,13 + \frac{0,059}{2} \lg 0,02 = -0,18 \text{ В}$$

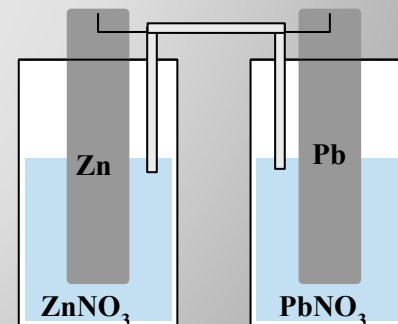
3. Определяем ЭДС гальванического элемента:

$$E = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}} = -0,18 - (-0,79) = 0,61 \text{ В}$$

4. Запишем схему гальванического элемента: справа всегда катод, слева - анод



**Ответ:** ЭДС гальванического элемента равна 0,61 В



## Гальванические элементы. Решение задач.

**Условие:** в каком направлении будет протекать реакция  $Mn + Ni^{2+} \rightleftharpoons Mn^{2+} + Ni$  в гальваническом элементе при  $T=298\text{ K}$ .

**Дано:**

$$\varphi^{\circ}_{Mn^{2+}/Mn^0} = -1,18\text{ В}$$

$$\varphi^{\circ}_{Ni^{2+}/Ni^0} = -0,25$$

$$T = 298\text{ K}$$

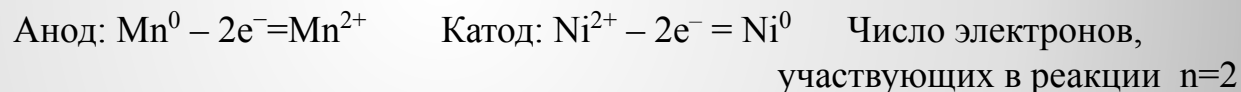
$$F = 96500\text{ Кл/моль}$$

**Найти:**  $\Delta G^{\circ}_{298}$

1. Находим в таблице значения стандартных электродных потенциалов металлов, определяем анод и катод гальванического элемента:

$$\varphi^{\circ}_{Mn^{2+}/Mn^0} < \varphi^{\circ}_{Ni^{2+}/Ni^0} \Rightarrow Mn - \text{анод}, Ni - \text{катод}$$

3. Запишем уравнения реакций, протекающих на аноде и катоде :



3. Вычисляем ЭДС гальванического элемента:

$$E^{\circ} = \varphi^{\circ}_{\text{катода}} - \varphi^{\circ}_{\text{анода}} = -0,25 - (-1,18) = 0,98\text{ В}$$

4. Определяем  $\Delta G^{\circ}_{298}$  гальванического элемента:

$$\Delta G^{\circ}_T = -A = -n \cdot F \cdot E^{\circ} = -(2 \cdot 96500 \cdot 0,98) = -17949\text{ кДж}$$

Так как  $\Delta G^{\circ}_{298} < 0$ , то реакция может протекать самопроизвольно и на ее основе можно сконструировать гальванический элемент

**Ответ:** реакция  $Mn + Ni^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + Ni$  в гальваническом элемент будет протекать в прямом направлении

## Электрохимические цепи. Электроды. Решение задач.

**Условие:** Рассчитайте константу равновесия реакции  $\text{ZnSO}_4 + \text{Cd} = \text{CdSO}_4 + \text{Zn}$  при  $25^\circ\text{C}$  по данным о стандартных электродных потенциалах.

**Дано:**

$$\varphi^\circ_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0,40 \text{ В}$$

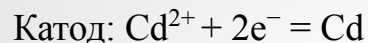
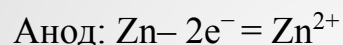
$$\varphi^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ В}$$

$$T = 298 \text{ К}$$

$$F = 96500 \text{ Кл/моль}$$

$$K_p = ?$$

1. Запишем электродные процессы:



2. Запишем выражение для константы равновесия:

$$K_p = e^{\frac{-\Delta G}{RT}} = e^{\frac{nFE^0}{RT}}$$

$$E^0 = \varphi^\circ_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} - \varphi^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

$$\Rightarrow K_p = e^{\frac{nF(\varphi^\circ_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} - \varphi^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}})}{RT}}$$

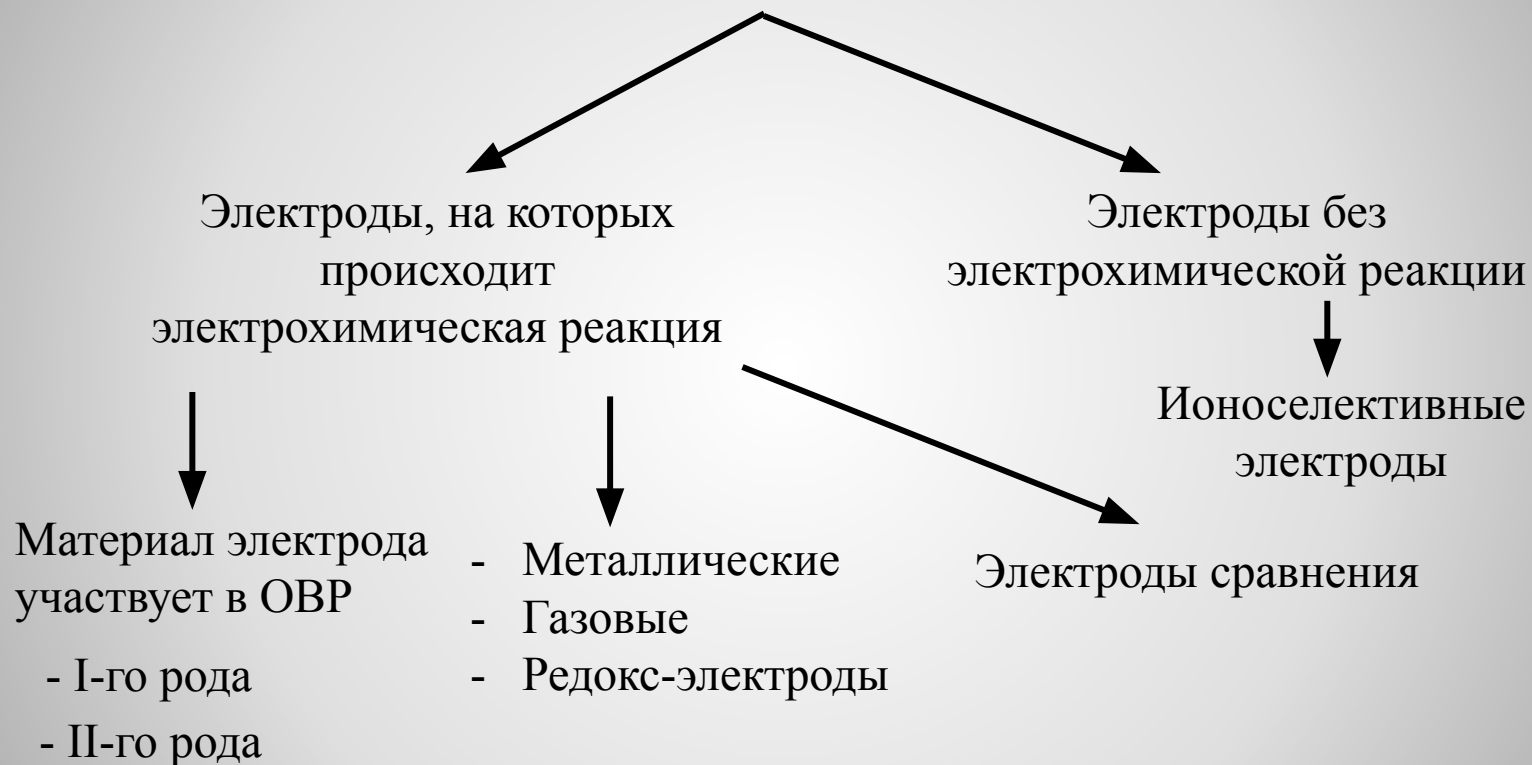
$$K_p = e^{\frac{2 \cdot 96500 \cdot (-0,40 - (-0,76))}{8,31 \cdot 298}} = 28,06$$

$K_p > 1$ , следовательно реакция идет в прямом направлении

**Ответ:**  $K_p = 28,06$

# Виды электродов. Классификация.

## Электроды



# Электроды I-го рода

Электроды I-го рода – электроды, находящиеся в равновесии с катионами, одноименными с металлом, и обратимые по отношению к ним.

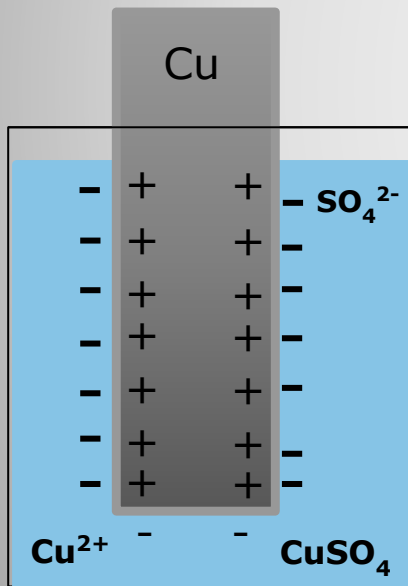
К электродам I-го рода относятся металлы, погруженные в раствор или расплав соли данного металла.

*Схема электрода:  $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$*

Электродный процесс:  $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^0$

Электроды I-го рода обратимы относительно катиона, поэтому их электродный потенциал связан с активностью (концентрацией) катиона в растворе:

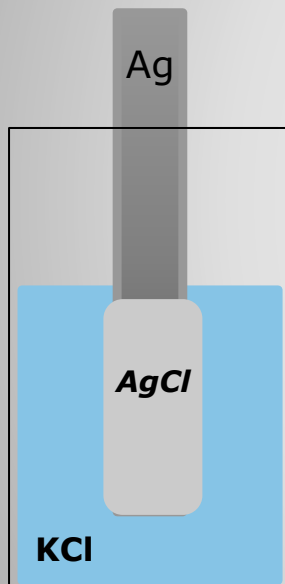
$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Cu}^{2+}}$$



## Электроды II-го рода

Электроды II-го рода – электроды, состоящие из металла, покрытого слоем его труднорастворимой соли, погруженного в раствор, содержащий анионы этой соли.

Пример: хлорсеребряный электрод (ХСЭ) – электрод, состоящий из серебряной проволоки, покрытой слоем хлорида серебра и опущенной в насыщенный раствор хлорида калия



*Схема электрода:  $Ag, AgCl | Cl^-$*

Электродный процесс:  $AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag^0 + Cl^-$

Электроды II-го рода обратимы относительно аниона, поэтому их электродный потенциал связан с активностью (концентрацией) аниона в растворе:

$$\varphi_{\text{ХСЭ}} = \varphi_{\text{ХСЭ}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

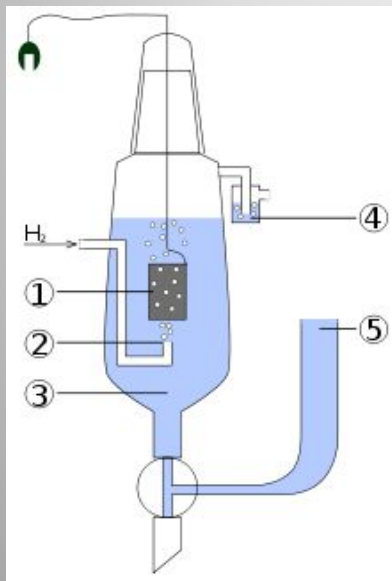
$$\varphi_{\text{ХСЭ}} = \varphi_{\text{ХСЭ}}^{\circ} + 0,059 \cdot \lg a_{Cl^-}$$

В насыщенном растворе KCl при  $T = 298 \text{ K}$ :  $\varphi_{\text{ХСЭ}}^{\circ} = 0,2224 \text{ В}$

# Стандартный водородный электрод

**Стандартный водородный электрод** – электрод, состоящий из платиновой пластинки, покрытой платиновой чернью, опущенной в раствор кислоты с активностью ионов водорода  $a_{H^+}=1$ , и омываемая газообразным водородом под давлением  $p_{H_2}=1$  атм.

*Водородный электрод относится к газовым электродам, его стандартный электродный потенциал принимают равным нулю.*



- 1- платиновая пластинка
- 2- газообразный водород
- 3 – раствор кислоты (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)
- 4- водяной затвор
- 5-электролитический мост (конц. р-р KCl)

**Схема электрода: Pt|H<sub>2</sub>|H<sup>+</sup>**

Электродный процесс:  $H^+ + 1e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2$

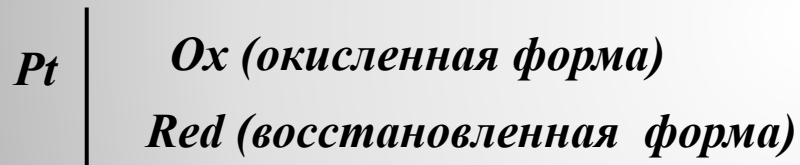
$$\varphi_{H_2/2H^+} = \varphi^{\circ}_{H_2/2H^+} + \frac{RT}{F} \cdot \ln(a_{H^+}/\sqrt{p_{H_2}}) = \varphi^{\circ}_{H_2/2H^+} + 0,059 \cdot \lg(a_{H^+}/\sqrt{p_{H_2}})$$

$$\begin{array}{l} pH = - \lg a_{H^+}, \quad \varphi^{\circ}_{H_2/2H^+} = 0 \\ p_{H_2} = 1 \text{ атмосфера} \quad T = 298 \text{ K} \end{array} \quad \Bigg| \quad \Rightarrow \quad \varphi_{H_2/2H^+} = - 0,059 \cdot pH$$

# Окислительно-восстановительные электроды

Окислительно-восстановительная система (Red-Ox система) – раствор, содержащий одновременно окисленную и восстановленную формы вещества

*Общая схема электрода:*



*Электродный процесс:*



Инертный металл выполняет роль посредника в процессе переноса заряда между Ox и Red формами вещества

- Pt* - донор электронов по отношению к Ox форме
- Pt* - акцептор электронов по отношению к Red форме



# Классификация Red-Ox-электродов

Red-Ox электроды подразделяются на простые и сложные.

Простые Red-Ox электроды – электроды, в которых для осуществления электродной реакции Ox и Red формы обмениваются только электронами.

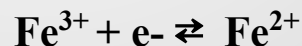
Уравнение Нернста-Петерса: 
$$\varphi_{Red/Ox} = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

При  $T=298\text{ K}$ : 
$$\varphi_{Red/Ox} = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

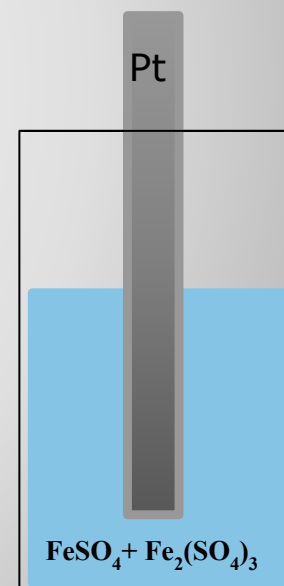
Пример: платиновая пластина, погруженная в раствор сульфата железа (II) и сульфата железа (III)

Схема электрода: 
$$Pt \left| \begin{array}{l} Fe^{3+} \\ Fe^{2+} \end{array} \right.$$

Электродный процесс:



$$\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \varphi^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0,059}{1} \lg \left( \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} \right)$$



# Классификация Red-Ох-электродов

Сложные Red-Ох электроды – электроды, в которых для осуществления электродной реакции кроме Ох и Red формы принимают участие ионы среды ( $H^+$  или  $OH^-$ )

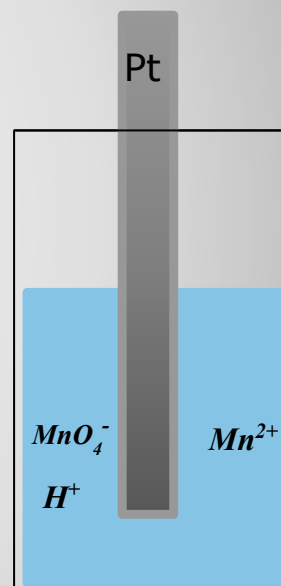
Пример: платиновая пластина, погруженная в раствор, содержащий ионы  $H^+$ ,  $Mn^{2+}$  и  $MnO_4^-$



Электродный процесс:  $MnO_4^- + 8 H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$

В уравнение Нернста-Петерса кроме Ох и Red формы входят ионы среды:

$$\varphi_{MnO_4^-, H^+/Mn^{2+}} = \varphi^{\circ}_{MnO_4^-, H^+/Mn^{2+}} + \frac{0,059}{5} \lg \left( (a_{MnO_4^-}) \cdot (a_{H^+})^8 / a_{Mn^{2+}} \right)$$



## Электроды сравнения

Водородный электрод имеет сложную конструкцию и его потенциал зависит от трудно контролируемых факторов, поэтому на практике применяют более простые электроды.

Электроды сравнения – электроды, потенциалы которых известны, постоянны и воспроизводимы.

### Отличительные особенности электродов сравнения:

- Простота изготовления (доступность)
- Воспроизводимость потенциала
- Низкий температурный коэффициент

### Примеры электродов сравнения:

- Хлорсеребряный электрод
- Каломельный электрод

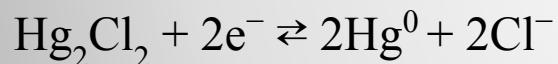
## Каломельный электрод

Каломельный электрод – электрод, состоящий из платиновой проволоки, погружённой в каплю ртути, помещённой в насыщенный каломелью ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) раствор хлорида калия определённой концентрации.

*Общая схема электрода:*



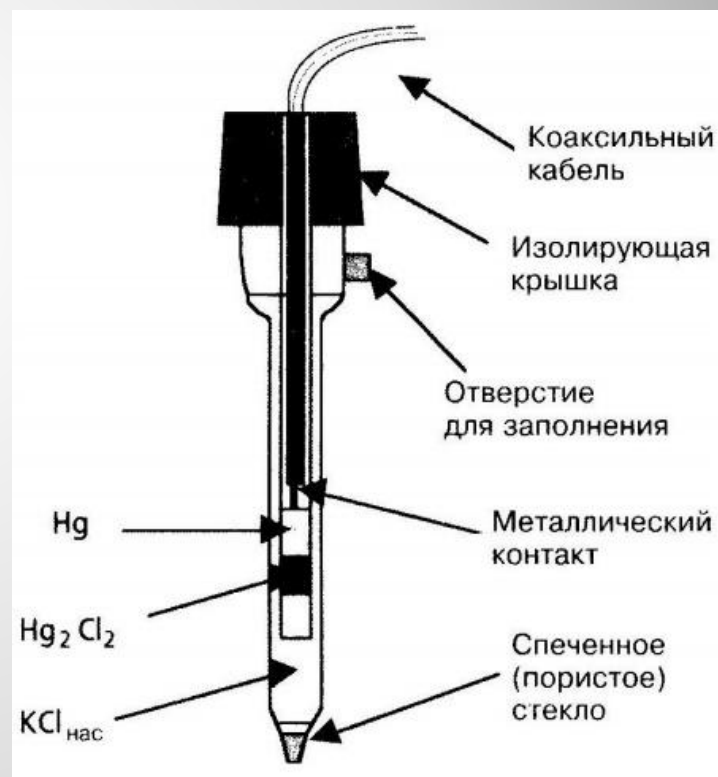
*Электродный процесс:*



$$\varphi_{\text{КЛМ}} = \varphi_{\text{КЛМ}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

В насыщенном растворе KCl при  $T = 298 \text{ K}$ :

$$\varphi_{\text{КЛМ}}^{\circ} = 0,268 \text{ В}$$

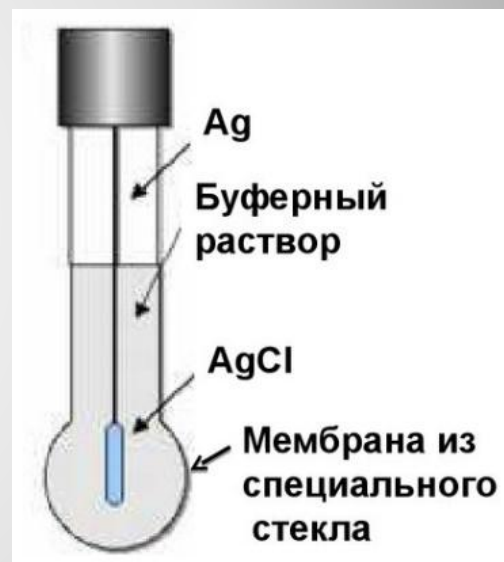


## Ионселективные (мембранные) электроды

Ионселективные электроды – электрохимические системы, в которых потенциал определяется процессами распределения ионов между мембраной и раствором. ИСЭ служат для определения концентрации ионов в растворе.

Пример: Стекланный электрод – электрод, состоящий из стеклянной трубки, заканчивающейся шариком из специального стекла. Внутри этой системы наливают 0,1М раствор HCl и помещают ХСЭ.

Стекланный электрод опускают в раствор, рН которого требуется определить, и измеряют потенциал электрода относительно электрода сравнения (обычно относительно второго хлорсеребряного электрода).

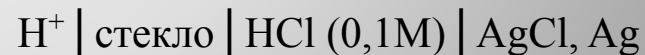


$$\varphi_{\text{стк. эл.}} = \varphi_{\text{стк.}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \quad \varphi_{\text{стк. эл.}} = -0,059 \cdot \text{pH}$$

Каждый стекланный электрод имеет свое значение

$\varphi_{\text{стк.}}^{\circ}$ , которое определяют путем калибровки электрода, используя серию растворов с точно известной концентрацией ионов  $\text{H}^+$ .

**Общая схема электрода:**



## Электрохимические цепи. Электроды. Решение задач.

**Условие:** составьте концентрационный элемент с переносом заряда из железных электродов ( $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}$ ). Запишите схему этого элемента, рассчитайте ЭДС элемента при  $T=303$  К, если активности ионов  $\text{Fe}^{3+}$  равны 1,5 и 0,01 моль/кг.

**Дано:**

$$\varphi^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}} = -0,036 \text{ В}$$

$$T = 303 \text{ К}$$

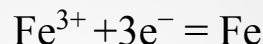
$$a_1 = 0,01 \text{ моль/кг}$$

$$a_2 = 1,5 \text{ моль/кг}$$

$$F = 96500 \text{ Кл/моль}$$

$E = ?$

1. Запишем электродный процесс:



2. Находим значения стандартных электродных потенциалов при заданных условиях, определяем анод и катод гальванического элемента:

$$\varphi_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe})1} = \varphi^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}} + \frac{RT}{nF} \ln a_1 = -0,036 + \frac{8,31 \cdot 303}{3 \cdot 96500} \ln 0,01 = -0,076 \text{ В}$$

анод

$$\varphi_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe})2} = \varphi^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}} + \frac{RT}{nF} \ln a_2 = -0,036 + \frac{8,31 \cdot 303}{3 \cdot 96500} \ln 1,5 = -0,032 \text{ В}$$

катод

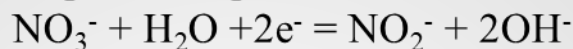
3. Запишем схему элемента:  $(-) \text{Fe} | \text{Fe}^{3+}(0,01) || \text{Fe}^{3+}(1,5) | \text{Fe} (+)$

3. Запишем выражение для расчета ЭДС:  $E = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}} = -0,032 - (-0,076) = 0,044$

**Ответ:** ЭДС гальванического элемента равна 0,044 В

## Электрохимические цепи. Электроды. Решение задач.

**Условие:** Гальванический элемент составлен из окислительно-восстановительного электрода  $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ ,  $\text{OH}^-$  | Pt, где протекает реакция



с  $\varphi^\circ = 0,01$  В и электрода  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$ , с  $\varphi^\circ = -0,25$  В. Напишите схему гальванического элемента, реакции, протекающие на электродах и суммарную электродную реакцию. Вычислите ЭДС элемента при 293 К, если активности всех ионов равны 0,025 моль/кг.

**Дано:**

$$\varphi^\circ_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25 \text{ В}$$

$$\varphi^\circ_{\text{NO}_3^-, \text{NO}_2^-, \text{OH}^-/\text{Pt}} = -0,01 \text{ В}$$

$$T = 293 \text{ К}$$

$$a = 0,025 \text{ моль/кг}$$

$$\text{NO}_3^-, \text{NO}_2^-, \text{OH}^-, \text{Na}^+$$

$$F = 96500 \text{ Кл/моль}$$

$E = ?$

1. Вычисляем значения электродных потенциалов, определяем анод и катод гальванического элемента:

$$\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = \varphi^\circ_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} + \frac{RT}{nF} \ln a = -0,25 + \frac{8,31 \cdot 293}{2 \cdot 96500} \cdot \ln 0,025 = -0,30 \text{ В}$$

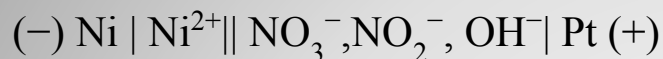
$$\begin{aligned} \varphi_{\text{NO}_3^-, \text{NO}_2^-, \text{OH}^-/\text{Pt}} &= \varphi^\circ_{\text{NO}_3^-, \text{NO}_2^-, \text{OH}^-/\text{Pt}} + \frac{RT}{nF} \ln a = -0,01 + \frac{8,31 \cdot 293}{2 \cdot 96500} \cdot \ln 0,025 \\ &= -0,057 \text{ В} \end{aligned}$$

$$\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,30 \text{ В} < \varphi_{\text{NO}_3^-, \text{NO}_2^-, \text{OH}^-/\text{Pt}} = -0,057 \text{ В} \Rightarrow \text{анод} - \text{Ni}^{2+}/\text{Ni},$$

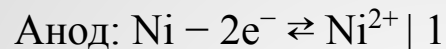
катод – редокс -электрод,



2. Запишем схему гальванического элемента:

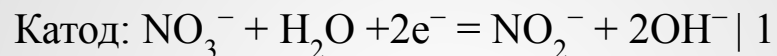


3. Запишем процессы, протекающие на электродах:

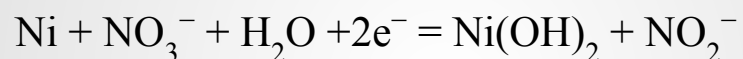


Число электронов,

участвующих в реакции  $n=2$



Суммарная реакция:



4. Определяем ЭДС гальванического элемента:

$$E = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}} = -0,057 - (-0,30) = 0,24 \text{ В}$$

**Ответ:** ЭДС гальванического элемента равна 0,24 В



## Электрохимические цепи. Электроды. Решение задач.

**Условие:** как изменится потенциал водородного электрода, опущенного в чистую воду при  $T=298\text{ K}$ ,  $p_{H_2}=1\text{ атм.}$ , если

а) к 500 мл воды добавить 200 мл 10%-го раствора КОН (1,0904 г/мл)

б) к 200 мл воды добавить 25 мл 0,2 н раствора серной кислоты

**Дано:**

$$T=298\text{ K}$$

$$p_{H_2}=1\text{ атм}$$

$$\text{а) } V_{H_2O}=500\text{ мл}$$

$$V_{\text{KOH}}=200\text{ мл}$$

$$\omega=0.1$$

$$\rho = 1,0904\text{ г/мл}$$

$$\text{б) } V_{H_2O}=200\text{ мл}$$

$$V_{H_2SO_4} = 25\text{ мл}$$

$$C_H = 0,2\text{ н}$$

$$\Delta\varphi_{H_2/2H^+}=?$$

1. Найдем значение потенциала электрода в чистой воде при  $pH=7$ :

$$\varphi_{H_2/2H^+} = -0,059 \cdot pH = -0,059 \cdot 7 = -0,413\text{ В}$$

2. Найдем значение pH в растворе КОН:

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \quad m_{\text{в-ва}} = \omega \cdot \rho \cdot V = 0,1 \cdot 200 \cdot 1,0904 = 21,808\text{ г}$$

$$KOH = K^+ + OH^- \quad C_M = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M \cdot V} = \frac{21,808}{56 \cdot 0,7} = 0,556\text{ M}$$

$$pOH = -\lg 0,556 = 0,26 \quad pH = 14 - 0,26 = 13,74$$

3. Найдем значение потенциала электрода в растворе КОН:

$$\varphi_{H_2/2H^+} = -0,059 \cdot pH = -0,059 \cdot 13,74 = -0,81\text{ В}$$

4. Найдем значение, на которое изменился потенциал электрода:

$$\Delta\varphi_{H_2/2H^+} = -0,413 - (-0,81) = 0,40\text{ В}$$

## Электрохимические цепи. Электроды. Решение задач.

5. Найдем значение pH в растворе  $H_2SO_4$ :  $C_H = \frac{V_{\text{ЭКВ. В-Ва}}}{V_{\text{р-ра}}}$

$$V_{\text{ЭКВ.}} = C_H \cdot V = 0,2 \cdot 0,025 = 0,005 \text{ моль-ЭКВ.}$$

так как  $H_2SO_4 = 2H^+ + SO_4^{2-}$ , то  $V_{\text{ЭКВ.}} = V_{H^+}$

$$V_{\text{р-ра}} = 0,025 + 0,2 = 0,225 \text{ л} \quad [H^+] = \frac{V_{H^+}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{0,005}{0,225} = 0,022 \text{ М}$$

$$pH = -\lg 0,022 = 1,66$$

6. Найдем значение потенциала электрода в растворе  $H_2SO_4$ :

$$\varphi_{H_2/2H^+} = -0,059 \cdot pH = -0,059 \cdot 1,66 = -0,098 \text{ В}$$

7. Найдем значение, на которое изменился потенциал электрода:

$$\Delta\varphi_{H_2/2H^+} = -0,413 - (-0,098) = 0,03 \text{ В}$$

**Ответ:** а) 0,40 В б) 0,03 В

# Электролиз

Электролиз - окислительно-восстановительное разложение вещества под действием проходящего через него постоянного электрического тока.

*Электролиз возможен при двух условиях:*

1. Необходимо определенное значение разности потенциалов между электродами, называемое поляризацией.
2. Необходимо наличие электропроводного вещества – проводника II-рода

К отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока присоединяют электрод, на котором будет происходить реакция окисления (анод), предварительно погрузив их в раствор (или расплав) электролита.

При включении электрического тока катионы начинают двигаться к катоду и на нем восстанавливаются. Анионы перемещаются к аноду. Анодные процессы могут происходить по разному в зависимости от материала анода и рода электролита.

# Электролиз. Типы анодов

Анодные процессы могут происходить по-разному в зависимости от материала анода

## Аноды

```
graph TD; A[Аноды] --> B[Нерастворимые (инертные)]; A --> C[Растворимые (активные)];
```

**Нерастворимые  
(инертные)**

*Au, Pt, C*

Служат передатчиками электронов, являются химически инертными. Окислению подвергаются анионы и нейтральные молекулы среды.

**Растворимые  
(активные)**

*Zn, Mg, Cr*

Происходит окисление материала анода, катионы металла поступают в раствор электролита, электроны - уходят во внешнюю цепь.

## Последовательность процессов восстановления на катоде

- При наличии в растворе нескольких типов катионов на катоде в первую очередь восстанавливаются те катионы, которым отвечает наиболее положительное значение электродного потенциала.
- На аноде окисляются анионы с наиболее отрицательным значением потенциала

*Электролиз может проходить в растворах или расплавах электролитов.*

*При электролизе водных растворов электролитов электродные процессы осложняются за счет конкуренции ионов (в электролизе могут участвовать молекулы воды), перенапряжения (поляризации) и вторичных реакций в электродном пространстве.*

## Последовательность процессов восстановления на катоде

| Последовательность  | Примечание  |
|---|---|
| В первую очередь из растворов восстанавливаются катионы с потенциалом более положительным, чем у водорода   | $Pt^{4+}, Pt^{2+}, Au^{3+}, Ag^+, Hg^{2+}, Cu^{2+}$<br>При электролизе солей этих катионов идет практически полное восстановление металла, выход по току - 100% или близкая величина. |
| В растворах, в которых присутствуют катионы металлов с потенциалом, меньшим, чем у водорода, но большим, чем у алюминия, то как правило, протекают два процесса: восстановление металла и восстановление водорода из воды |   |
| В водных растворах, содержащих катионы активных металлов (от лития до алюминия включительно) происходит восстановление водорода из воды.  | $2H_2O + 2e^- = 2OH^- + H_2\uparrow$<br>При концентрации ионов водорода $10^{-7}$ моль/л, потенциал разложения воды равен $-0,414$ В.   |

## Последовательность процессов окисления на аноде

| Последовательность   | Примечание   |
|--|--|
| <p>В первую очередь окисляются простые бескислородные анионы (за исключением <math>F^-</math>). Их потенциалы ниже потенциалов окисления гидроксид-ионов и воды.</p>   | <p><math>Cl^-</math>, <math>I^-</math>, <math>Br^-</math>, <math>S^{2-}</math><br/>Окисление происходит в порядке возрастания <math>E^0</math> аниона, не превышающих 1,5 В.</p>   |
| <p>В отсутствие бескислородных анионов протекает выделение кислорода при окислении гидроксильных групп и воды</p>  | <p><math>2H_2O - 2e^- = 4H^+ + O_2 \uparrow</math><br/>Выделяющийся на аноде атомарный кислород является очень сильным окислителем и вызывает поляризацию электрода, поэтому для окисления воды на аноде необходимо приложение более высокого напряжения (до 1,5 В).</p> |
| <p>Кислородсодержащие ионы, а также <math>F^-</math> имеют более положительный потенциал, чем потенциал окисления воды и на аноде не окисляются. В их присутствии на аноде происходит окисление воды с выделением кислорода.</p> | <p><math>CO_3^{2-}</math>, <math>NO_3^-</math>, <math>SO_4^{2-}</math> и др. на аноде окисляются только в расплавах их солей.</p>  |

## Схемы электролиза растворов

| Электролит   | Электродные процессы   |
|--|--|
| <i>Электролиз с нерастворимым (инертным анодом) Pt, C</i>                                |  |
| Раствор соли, содержащей катион малоактивного металла и анион бескислородной кислоты     | Раствор $\text{NiCl}_2$<br>Анодный процесс: $2\text{Cl}^- - 2e^- = \text{Cl}_2$<br>Катодный процесс: $\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$<br><hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> $\text{NiCl}_2 = \text{Ni} + \text{Cl}_2\uparrow$  |
| Раствор соли, содержащей катион активного металла и анион бескислородной кислоты         | Раствор $\text{NaCl}$<br>Анодный процесс: $2\text{Cl}^- - 2e^- = \text{Cl}_2$<br>Катодный процесс: $2\text{H}_2\text{O} - 2e^- = 2\text{OH}^- + \text{H}_2\uparrow$<br><hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> $2 \text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow + \text{Cl}_2\uparrow$ |
| Раствор соли, содержащей катион малоактивного металла и анион кислородсодержащей кислоты | Раствор $\text{AgNO}_3$<br>Анодный процесс: $2\text{H}_2\text{O} - 4e^- = 4\text{H}^+ + \text{O}_2\uparrow$<br>Катодный процесс: $\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$<br><hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> $4\text{AgNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Ag} + 4\text{HNO}_3 + \text{O}_2\uparrow$           |



## Схемы электролиза растворов

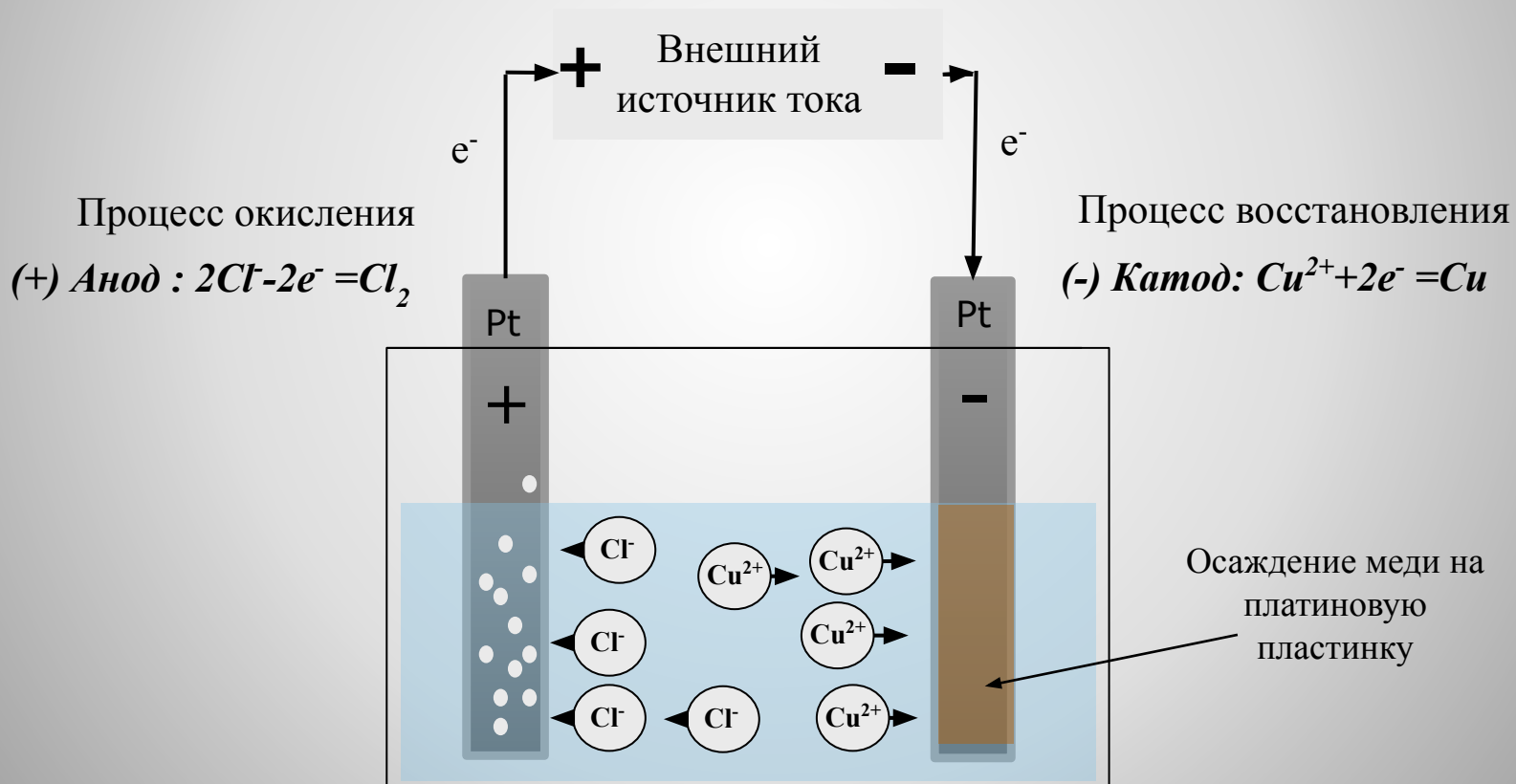
| Электролит  | Электродные процессы   |
|---|--|
| <i>Электролиз с нерастворимым (инертным) анодом Pt, C</i>   |  |
| Раствор соли, содержащей катион активного металла и анион кислородсодержащей кислоты                | Раствор $K_2SO_4$<br>Анодный процесс: $2H_2O - 2e^- = 4H^+ + O_2$<br>Катодный процесс: $2H_2O + 2e^- = 2OH^- + H_2\uparrow$<br><hr style="width: 50%; margin: 10px auto;"/> $2K_2SO_4 + 6H_2O = 4KOH + 2H_2SO_4 + O_2\uparrow$ |
| <i>Электролиз с растворимым (активным) анодом</i>   |  |
| Раствор соли, содержащей катион малоактивного металла и анион бескислородной кислоты, анод цинковый | Раствор $NiCl_2$ , анод Zn<br>Анодный процесс: $Zn - 2e^- = Zn^{2+}$<br>Катодный процесс: $Ni^{2+} + 2e^- = Ni$<br><hr style="width: 50%; margin: 10px auto;"/> $NiCl_2 + Zn = Ni + ZnCl_2$                                    |

## Схемы электролиза расплавов

| Электролит   | Электродные процессы  |
|--|---|
| <i>Электролиз из расплава с нерастворимым (инертным анодом) Pt, C</i>                |   |
| Расплав соли, содержащей катион малоактивного металла и анион бескислородной кислоты | Расплав $\text{CuCl}_2$<br>Анодный процесс: $2\text{Cl}^- - 2e^- = \text{Cl}_2$<br>Катодный процесс: $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$<br><hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> $\text{CuCl}_2 = \text{Cu} + \text{Cl}_2 \uparrow$  |
| Расплав соли, содержащей катион активного металла и анион бескислородной кислоты     | Расплав $\text{NaCl}$<br>Анодный процесс: $2\text{Cl}^- - 2e^- = \text{Cl}_2$<br>Катодный процесс: $\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$<br><hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> $2\text{NaCl} = 2\text{Na} + \text{Cl}_2 \uparrow$  |
| Раствор соли, содержащей катион активного металла и анион кислородсодержащей кислоты | Раствор $\text{K}_2\text{SO}_4$<br>Анодный процесс: $2\text{SO}_4^{2-} - 4e^- = 2\text{SO}_3 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$<br>Катодный процесс: $\text{K}^+ + e^- = \text{K}$<br><hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> $2\text{K}_2\text{SO}_4 = 4\text{K} + 2\text{SO}_3 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$ |

# Схемы электролиза

*Пример электролиза раствора  $\text{CuCl}_2$  с нерастворимым платиновым анодом*



## Законы электролиза

**Закон Фарадея:** масса вещества, которая выделится на электроде при электролизе, прямо пропорциональна количеству электричества, прошедшего через раствор или расплав электролита, а также пропорциональна молярной массе эквивалента вещества.

$$m_{расч} = \frac{M_{э} \cdot I \cdot \tau}{F} = \frac{M \cdot I \cdot \tau}{nF} \qquad V_{расч} = \frac{V_{э} \cdot I \cdot \tau}{F}$$

$M_{э}$  – молярная масса эквивалента металла, [г/моль]

$V_{э}$  – молярный объем эквивалента газа [л]

$M$  – молярная масса металла, [г/моль]

$I$  – сила тока, [А]

$\tau$  – время электролиза, [ч]

$n$  – количество электронов, участвующих в реакции

$F = 96500$  [Кл/моль] или  $26,8$  [А·ч] – постоянная Фарадея – количество электричества, необходимое для выделения на катоде одного моля вещества.

## Электролиз. Решение задач.

**Условие:** Какая масса металла выделится на катоде и какой объем газа выделится на аноде при электролизе водного раствора азотнокислого серебра, если ток силой 3А пропускали в течение 25 минут (анод нерастворимый).

**Дано:**

Раствор  $\text{AgNO}_3$

$\tau = 25$  минут = 0,42 ч

$I = 3\text{А}$

$F = 26,8 \text{ А} \cdot \text{ч}$

$m_{\text{Ag}} = ?$

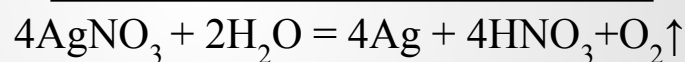
$V_{\text{O}_2} = ?$

1. Запишем уравнения электролиза:

Раствор  $\text{AgNO}_3$

Анодный процесс:  $2\text{H}_2\text{O} - 4e^- = 4\text{H}^+ + \text{O}_2\uparrow$   $n = 4$

Катодный процесс:  $\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$   $n = 1$



2. Определяем  $M_{\text{эAg}}$  и  $V_{\text{эO}_2}$ :

$$M_{\text{эAg}} = M_{\text{Ag}} = 108 \text{ г-экв./моль} \quad V_{\text{эO}_2} = \frac{V_{\text{O}_2}}{4} = 22,4/4 = 5,6 \text{ (л)}$$

3. Определяем выделившуюся массу серебра:

$$m_{\text{Ag}} = \frac{M_{\text{э}} \cdot I \cdot \tau}{F} = \frac{108 \cdot 3 \cdot 0,42}{26,8} = 5,03 \text{ г}$$

4. Определяем выделившийся объем кислорода:

$$V_{\text{O}_2} = \frac{V_{\text{э}} \cdot I \cdot \tau}{F} = \frac{5,6 \cdot 3 \cdot 0,42}{26,8} = 0,26 \text{ л}$$

**Ответ:**  $m_{\text{Ag}} = 5,03 \text{ г}$ ,  $V_{\text{O}_2} = 0,26 \text{ л}$

## Электролиз. Решение задач.

**Условие:** При электролизе водного раствора  $\text{CuSO}_4$ , объемом 2 л, на катоде выделилось 60 грамм меди. После электролиза концентрация раствора  $\text{CuSO}_4$  стала равной 1,2 н. Найти первоначальную концентрацию раствора. Написать электродные процессы, идущие при электролизе раствора этой соли. Анод угольный.

**Дано:**

Раствор  $\text{CuSO}_4$

$C_{\text{H}_2} = 1,2 \text{ н}$

$m_{\text{Cu}} = 60 \text{ г}$

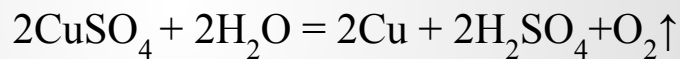
$V = 2 \text{ л}$

$C_{\text{H}_1} - ?$

1. Запишем уравнения электролиза:

Анодный процесс:  $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = 4\text{H}^+ + \text{O}_2\uparrow$

Катодный процесс:  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$



2. Находим количество меди, выделившееся на аноде:

$$v = \frac{m}{M} = \frac{60}{63,5} = 0,95 \text{ моль}$$

2. Находим количество меди, оставшееся в растворе после электролиза:

$$C_{\text{M}_2} = \frac{v_2}{V}$$

$$C_{\text{M}_2} = \frac{C_{\text{H}_2}}{2} = \frac{1,2}{2} = 0,6 \text{ М}$$

$$\Rightarrow v_2 = C_{\text{M}_2} \cdot V = 0,6 \cdot 2 = 1,2 \text{ моль}$$

## Электролиз. Решение задач.

3. Находим количество меди, находившееся в растворе до электролиза:

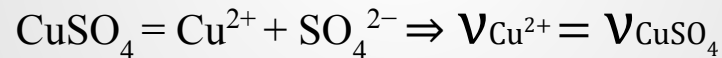
$$v_1 = v_2 + v = 0,6 \cdot 2 = 1,2 + 0,95 = 2,15 \text{ моль}$$

3. Находим количество моль эквивалента меди, находившееся в растворе до электролиза:

$$v_{\text{ЭКВ1}} = v_1 \cdot 2 = 2,15 \cdot 2 = 4,3 \text{ моль-ЭКВ.}$$

4. Находим концентрацию сульфата меди, находившееся в растворе до электролиза.

Изменение объема незначительно, поэтому им можно пренебречь:



$$C_{\text{H}_1} = \frac{v_{\text{ЭКВ1}}}{V} = \frac{4,3}{2} = 2,15 \text{ н}$$

**Ответ:**  $C_{\text{H}_1} = 2,15 \text{ н}$

## Литература

1. Лебедев О.А. Конспект лекций по курсу «Химия». – СПб: СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2007. – 250 с.
2. Физическая химия: учебное пособие / Ю.П. Акулова, С. Г. Изотова, О. В. Проскурина, И. А. Черепкова. – СПб: СПбГИ (ТУ). – 2016. – 192 с.
3. Глинка Н.Л. Общая химия: Учебное пособие для вузов. – 2000 г.
4. Коровин Н.В. Общая химия: учебник для студентов учреждений высшего профессионального образования. – 2011 г.
5. Федотова Г.В., Рахимова О.В., Худоложкин В.Н., Коузова Н.И., Иванов В.Ф., Кириллова С.А., Свинолупова А.С., Альмяшева О.В. Индивидуальные домашние задания по химии: Электронное учебно-методическое пособие. – СПб: СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2017. – 88 с.



## АКТИВНОСТЬ.

**Активность** ( $a$ ) – величина, введенная для учета взаимного притяжения ионов в растворе, а также взаимодействия растворенного вещества с растворителем.

Для разбавленных растворов активность равна концентрации:  $a = C$ .

Для реальных растворов из-за сильного взаимодействия между ионами активность меньше концентрации.

Численно активность равна концентрации, умноженной на коэффициент активности:

$$a = f \cdot C$$

**Коэффициент активности** ( $f$ ) – величина, отражающая все имеющиеся в данной системе явления, вызывающие изменение подвижности ионов. В разбавленных растворах от заряда иона  $z_i$  и от ионной силы раствора  $I$ :

$$f = -0,5z_i^2\sqrt{I}$$

Ионная сила раствора ( $I$ ) – мера электрического взаимодействия между всеми ионами в растворе. Зависит от заряда иона  $z_i$  и концентрации  $C_i$   $i$ -го иона в растворе

$$I = 0,5 \cdot \sum_{i=1}^n C_i z_i^2$$

# Поляризация и перенапряжение

**Поляризация** – изменение потенциала электрода при прохождении через него электрического тока.

$$\Delta\varphi = \varphi_i - \varphi_p$$

$\Delta\varphi$  – поляризация, [В]

$\varphi_i$  – потенциал электрода при прохождении тока, [В]

$\varphi_p$  – равновесный потенциал электрода, [В]

Различают анодную  $\Delta\varphi_a$  и катодную  $\Delta\varphi_k$  поляризацию. Изменение потенциала при прохождении электрического тока также называют **перенапряжением**. Иногда термин перенапряжение относят к определенному процессу, например, выделению водорода на катоде (водородное перенапряжение).<sup>4</sup>

**Концентрационная поляризация** – изменение потенциала электрода вследствие изменения концентрации реагентов в приэлектродном слое при прохождении тока. Изменение концентрации вызывается замедленностью подвода реагентов к электроду или отвода продуктов реакции от электрода.<sup>4</sup>

**Электрохимическая поляризация (перенапряжение)** – изменение потенциала, обусловленное замедленностью электрохимических стадий реакций.<sup>4</sup>

4. Коровин Н.В. *Общая химия: учебник для студентов учреждений высшего профессионального образования.* – 2011 г., стр. 279-284.