

ГБОУ ВПО ИвГМА Минздрава РФ

Электрохимические процессы в водных системах

Учебное пособие

Иваново 2014

Содержание

Раздел	Стр.
Введение	4
Исходные знания по теме	5
Методические указания по самоподготовке	9
Примеры решения ситуационных задач	11
Основные положения темы	16
Проводники первого и второго рода. Явления, связанные с перемещением ионов	16
Закон Кольрауша	20
Пример решения ситуационной задачи	21
Электрометрические методы анализа	22
Электродные потенциалы	24
Направление протекания окислительно - восстановительных реакций	26
Гальванические элементы	27
Диффузионный и мембранный потенциалы	30
Потенциометрия. Виды электродов	31
Потенциометрический метод определения рН растворов	36
Электрохимические процессы в биологических системах	38
Физико - химические принципы транспорта электронов в электроно - транспортной цепи митохондрий	40
Токсическое действие окислителей. Применение окислительно-восстановительных реакций для детоксикации	41
Коррозия металлов	42
Экспериментальная часть	44
Контрольно-ситуационные задачи	51
Рекомендуемая литература	53

Электрохимия, как часть раздела "Основные типы химических равновесий и процессов в функционировании живых систем" входит в рабочую программу дисциплины Химия для студентов 1 курса по специальностям «лечебное дело», «педиатрия» и «стоматология» в соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом (ФГОС) высшего профессионального медицинского образования. Она является связующим звеном между школьным курсом химии и дисциплинами высшей школы, такими как биохимия, фармакология, токсикология и медицинская защита от радиационных и химических поражений. Поэтому в начале указаний содержится материал базового курса химии по теме «Электролиз расплавов и водных растворов солей», являющийся критерием для оценки остаточных знаний студентов 1 курса. Далее в тексте содержится теоретический материал и ситуационные задачи по темам:

- Проводники первого и второго рода. Явления, связанные с перемещением ионов; Закон Кольрауша;
- Электрометрические методы анализа;
- Электродные потенциалы;
- Уравнения Нернста-Петерса;
- Гальванические элементы;
- Диффузионный и мембранный потенциалы;
- Потенциометрия. Потенциометрический метод определения pH растворов;
- Окислительно - восстановительные (редокс) реакции в биологических процессах; Константа окислительно-восстановительного процесса;
- Механизм возникновения электродного и редокс-потенциалов;
- Прогнозирование направления редокс-процессов по величинам редокс-потенциалов;
- Физико - химические принципы транспорта электронов в электроно - транспортной цепи митохондрий;

- Общие представления о механизме действия редокс-буферных систем;
- Токсическое действие окислителей; Применение окислительно-восстановительных реакций для детоксикации;
- Контрольно-ситуационные задачи.

Введение

Электрохимия — раздел химической науки, в котором рассматриваются системы и межфазные границы при протекании через них электрического тока. Исследуются процессы окисления и восстановления, протекающие на пространственно-разделённых электродах, перенос ионов и электронов, т.е. изучается превращение энергии химических реакций в электрическую энергию, и наоборот.

В настоящее время получило развитие новое научное направление - биоэлектрохимия, которая изучает электрохимические механизмы процессов, протекающих в живой клетке. Эти исследования привели к выводу, что электрохимия имеет фундаментальное значение для развития медицины. Круг изученных биологических систем, при исследовании которых нельзя обойтись без электрохимических методов и подходов, быстро расширяется. Анализ работы различных биологических систем показывает, что они основаны на электрохимических принципах. Электрохимический принцип лежит в основе большинства процессов жизнедеятельности организмов. Это универсальный принцип живой природы.

В данном учебно-методическом пособии суммированы основные понятия и законы электрохимии таким образом, чтобы учащиеся получили стройную и целостную картину электрохимических процессов, протекающих в водных растворах, научились обобщать, дифференцировать знания и применять их при дальнейшем обучении (биохимия, фармакология, токсикология, судебная медицина и т.д.) и в профессиональной деятельности.

В результате освоения материала по данной теме студент приобретает знания, умения и навыки, требуемые ФГОС.

Знать:

физико-химическую сущность происходящих в живом организме процессов (на молекулярном и клеточном уровнях);

свойства воды и водных растворов;

основные типы химических равновесий (протолитические, гетерогенные, окислительно-восстановительные) в процессах жизнедеятельности;

электролитный баланс организма человека;

коллигативные свойства растворов (диффузия);

электрохимический метод анализа в медицине (ОК-1, ПК-2);

Уметь:

прогнозировать направление и результат физико-химических процессов и химических превращений биологически важных веществ;

пользоваться номенклатурой IUPAC для составления названий по формулам типичных представителей биологически важных веществ и лекарственных препаратов (ОК-1, ПК-2);

владеть навыками:

самостоятельной работы с учебной, научной и справочной литературой; вести поиск и делать обобщающие выводы (ОК-1, ПК-2).

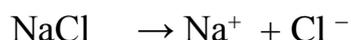
Исходные знания по теме

Знать основные термины, используемым в электрохимии:

Электролиты (от электро... и греч. *lytos* — разлагаемый, растворимый), жидкие или твёрдые вещества и системы, которые в результате процесса электролитической диссоциации образуют ионы, обуславливающие прохождение электрического тока. Электролиты в растворах подразделяют на сильные и слабые. Сильные Электролиты

практически полностью диссоциированы на ионы в разбавленных растворах. Молекулы слабых электролитов в растворах лишь частично диссоциированы на ионы, которые находятся в динамическом равновесии с недиссоциированными молекулами.

Электролитическая диссоциация - процесс распада электролита на ионы при растворении его в полярном растворителе или при плавлении, например,



Ион - отрицательно или положительно заряженные частицы, образующиеся при присоединении или отдаче электронов атомами элементов (или группами атомов). Ионы бывают однозарядные (1+ или 1-), двухзарядные (2+ или 2-), трехзарядные и т.д.

Электрод - часть электрохимической системы, включающая в себя проводник (металлический или полупроводниковый) и окружающий его раствор. Например, Медный электрод, Водородный электрод, Хлорсеребряный электрод, Электрод сравнения, Стекланный электрод.

Анод (др.-греч. ἄνοδος — движение вверх) — электрод некоторого прибора, присоединённый к положительному полюсу источника питания, на котором происходят реакции окисления.

Катод - (от греч. κάθοδος — ход вниз; возвращение) — электрод некоторого прибора, присоединённый к отрицательному полюсу источника тока, на котором происходят реакции восстановления.

Потенциал точечного заряда - работа по переносу заряда из точки в бесконечность. В Международной системе единиц (СИ) единицей потенциала является вольт (В).

$$1 \text{ В} = 1 \text{ Дж} / 1 \text{ Кл.}$$

Потенциал поля в данной точке пространства равен работе, которую совершают электрические силы при удалении единичного положительного заряда из данной точки в бесконечность.

Разность потенциалов - работа произвольного электрического стационарного поля по перемещению +1 заряда из одной точки в другую и называемая электрическим напряжением между этими точками (В).

Окислительно-восстановительные реакции (также редокс, англ. redox, от reduction-oxidation — окисление-восстановление) — это встречно-параллельные химические реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ. В процессе окислительно-восстановительной реакции восстановитель отдаёт электроны, то есть окисляется; окислитель присоединяет электроны, то есть восстанавливается. Окислительно-восстановительная реакция представляет собой единство двух противоположных превращений — окисления и восстановления, происходящих одновременно и без отрыва одного от другого.

Электролиз — (от электро... и греч. lysis - разложение, растворение, распад), окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении электрического тока через раствор либо расплав электролита. Электролиз лежит в основе электрохимического метода лабораторного и промышленного получения различных веществ.

Электрический ток — направленное (упорядоченное) движение заряженных частиц. Такими частицами могут являться: в металлах — электроны, в электролитах — ионы (катионы и анионы), в газах — ионы и электроны.

Выход по току η — это отношение массы полученного вещества в данных условиях электролиза к массе теоретически вычисленной на основании первого закона Фарадея.

$$\eta = m_{\text{практ}} / m_{\text{теор}} * 100\%$$

При электролизе всегда выделяется или растворяется меньше вещества, чем должно получиться по законам Фарадея. Это объясняется тем, что наряду с основными электродными процессами окисления и восстановления практически всегда протекают побочные реакции (взаимодействие образовавшихся при электролизе веществ с электролитом, выделение наряду

с металлом на катоде водорода и др.). Кроме того, часть электрической энергии тратится на преодоление сопротивления электролита, то есть на нагрев электролита и электродов. Поэтому для экономической оценки процесса электролиза вводят такие понятия, как выход по току.

Закон Фарадея (первый): $m = k q = k I t$

масса m вещества, выделившегося на электроде, прямо пропорциональна электрическому заряду q , прошедшему через электролит, если через него пропускается в течение времени t постоянный ток с силой тока I . Коэффициент пропорциональности называется *электрохимическим эквивалентом вещества*. Он численно равен массе вещества, выделившегося при прохождении через электролит единичного электрического заряда, и зависит от химической природы вещества.

Раствор — однородная смесь переменного состава, состоящая из двух или нескольких веществ и продуктов их взаимодействия.

Расплав — жидкое расплавленное состояние вещества при температурах, расположенных между температурами плавления и кипения. На практике расплавами, как правило, называют вещества, находящиеся в жидком агрегатном состоянии, которые при нормальных условиях существуют исключительно или преимущественно в твёрдом агрегатном состоянии.

Электрический заряд — это физическая векторная величина, определяющая способность тел быть источником электромагнитных полей и принимать участие в электромагнитном взаимодействии. Единица измерения заряда в Международной системе единиц (СИ) — кулон. Заряд в один кулон очень велик. Если бы два носителя такого заряда расположили в вакууме на расстоянии 1 м, то они взаимодействовали бы с силой, с которой гравитация Земли притягивала бы предмет с массой порядка 1 миллиона тонн. Наименьшей по массе устойчивой в свободном состоянии частицей, имеющей один отрицательный элементарный электрический заряд, является *электрон* (его масса равна $9,11 \cdot 10^{-31}$ кг). Устойчивая частица с одним

положительным элементарным зарядом — *протон* (масса равна $1,67 \cdot 10^{-27}$ кг) существуют и другие, менее распространённые частицы.

Методические указания по самоподготовке

Использовать для повторения основных терминов учебники школьного курса химии, например учебник О.С.Габриелян, Г.Г.Лысова «Химия-11», М.: «Дрофа», 2002. - 92с.

Наибольшие трудности при изучении электрохимических процессов в средней школе представляет изучение теоретических основ и получение практических навыков в решении ситуационных задач по электролизу расплавов и водных растворов солей. Поэтому в нашей работе обобщим, систематизируем и разберём решения задач по теме "электролиз".

Электролиз – это окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при пропускании через них электрического тока.

Катод – отрицательный электрод – на нём избыток электронов, а анод – положительный электрод – на нем недостаток электронов.

Различают процессы электролиза расплавов и растворов солей.

Электролиз расплавов солей.

- Соль активного металла и бескислородной кислоты.

В расплаве соли протекает процесс электролитической диссоциации:



До помещения в расплав электродов постоянного тока, движения ионов хаотичные. После помещения электродов в расплав, движения ионов не будут хаотичными. Катионы Na^+ в расплаве будут двигаться к катоду, а Cl^- ионы будут перемещаться к аноду.

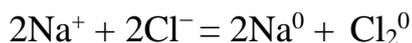
Катион Na^+ будет принимать имеющиеся на катоде избыточные электроны, т.е. **восстанавливаться**. **Анион Cl^- будет отдавать** имеющиеся на нем избыточные электроны аноду, т.е. **окисляться**.



анод А (+): $2\text{Cl}^- - 2\text{e} = \text{Cl}_2^0$ процесс окисления

Электронный баланс окислительно - восстановительного процесса не соблюден, т.к. число принятых электронов окислителем и отданных электронов восстановителем не равны, поэтому в уравнении процесса восстановления вводим коэффициент 2.

Суммируем левые и правые части уравнений катодного и анодного процессов:

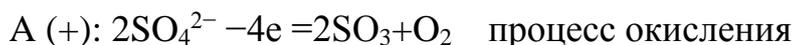
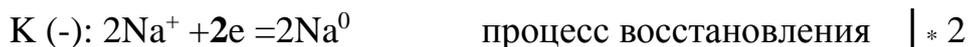


В молекулярном виде:



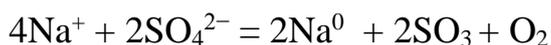
- Соль активного металла и кислородосодержащей кислоты.

В расплаве соли протекает процесс электролитической диссоциации:

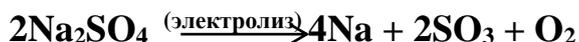


Электронный баланс не соблюден - в уравнении процесса восстановления вводим коэффициент 2.

Суммируем левые и правые части уравнений:



В молекулярном виде:



- Гидроксид: металл и гидроксид-ион

В расплаве протекает процесс электролитической диссоциации:

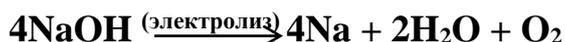


Электронный баланс не соблюден - в уравнении процесса восстановления вводим коэффициент 4.

Суммируем левые и правые части уравнений:



В молекулярном виде:



Электролиз водных растворов солей существенно отличается от электролиза расплавов тем, что в нем **принимают участие молекулы воды**.

Подчиняется следующим правилам:

- процесс восстановления катионов металлов на катоде зависит от положения металла в электрохимическом ряду напряжений;
- металлы, стоящие в этом ряду до алюминия (включительно) никогда не восстанавливаются на катоде. Вместо них восстанавливаются молекулы воды;
- металлы, стоящие в ряду напряжений после алюминия и до водорода, восстанавливаются на катоде параллельно с молекулами воды;
- металлы, находящиеся в ряду напряжений после водорода, полностью восстанавливаются на катоде, молекулы воды при этом не участвуют;
- на аноде окисляются анионы бескислородных кислот;
- анионы кислородсодержащих кислот на аноде не окисляются.

Вместо них окисляются молекулы воды.

Примеры решения ситуационных задач

1. Записать процесс электролиза водного раствора поваренной соли (соль активного металла и бескислородной кислоты):

В растворе соли протекает процесс электролитической диссоциации

$\text{NaCl} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ и до помещения в раствор электродов постоянного тока, движения ионов хаотичные. После помещения электродов в раствор, движения ионов не будут хаотичными. Катионы Na^+ в растворе будут двигаться к катоду, но восстанавливаться на катоде не будут, т.к. в ряду напряжений натрий находится в самом начале ряда (до алюминия), вместо него будут восстанавливаться молекулы воды. Хлорид-ионы, являясь анионами бескислородной кислоты, будут окисляться на аноде.

катод К (-): $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 2\text{OH}^- + \text{H}_2$ процесс восстановления

анод А (+): $2\text{Cl}^- - 2\text{e} = \text{Cl}_2^0$ процесс окисления

Числа принятых и отданных электронов равны - электронный баланс соблюден.

Суммируем левые и правые части уравнений катодного и анодного процессов:

$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^- + \text{Cl}_2^0$ (краткая ионная форма уравнения электролиза)

Для получения полной ионной формы этого уравнения, в его левую и правую части вводим по два иона Na^+ .



В молекулярном виде:



2. Записать уравнения процесса электролиза водного раствора сульфата натрия (соль активного металла и кислородсодержащей кислоты):

В растворе соли протекает процесс электролитической диссоциации

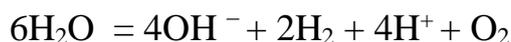
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ и до помещения в раствор электродов постоянного тока, движения ионов хаотичные. После помещения электродов в раствор, движения ионов не будут хаотичными. Катионы Na^+ в растворе будут двигаться к катоду, но восстанавливаться на катоде не будут, т.к. в ряду напряжений натрий находится в самом начале ряда (до алюминия), вместо него будут восстанавливаться молекулы воды. Анион SO_4^{2-} кислородсодержащей серной кислоты на аноде не окисляется. Вместо него окисляются молекулы воды.

К(-): $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 2\text{OH}^- + \text{H}_2$ процесс восстановления *2

А(+): $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e} = 4\text{H}^+ + \text{O}_2$ процесс окисления

Электронный баланс не соблюден - в уравнении процесса восстановления вводим коэффициент 2.

Суммируем левые и правые части уравнений катодного и анодного процессов:



В молекулярном виде, после преобразования:



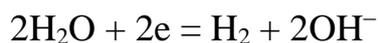
Аналогично для раствора щелочи:



3. Записать уравнения электролиза водного раствора хлорида цинка (соль менее активного металла, стоящего в ряду напряжений после алюминия и до водорода, и бескислородной кислоты)



На катоде протекает два параллельных процесса:



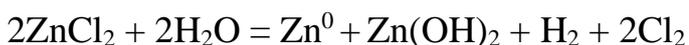
Суммарно краткая ионная форма уравнения:



Полная ионная форма уравнения:



В молекулярном виде уравнение принимает вид:



Однако, как правило, неизвестно какое количество электричества расходуется на каждую из двух параллельных реакций процесса восстановления, поэтому молекулярную форму уравнения электролиза не

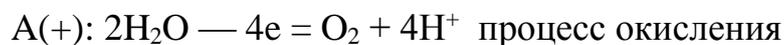
записывают, а *восстановлением воды на катоде пренебрегают*. Уравнение принимает вид:



4. Записать уравнения электролиза водного раствора сульфата цинка (соль менее активного металла, стоящего в ряду напряжений после алюминия и до водорода, и кислородсодержащей кислоты)

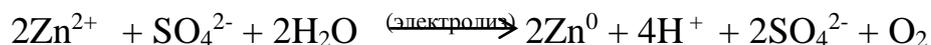


(*восстановлением воды на катоде пренебрегают*)



Электронный баланс не соблюден - в уравнении процесса восстановления вводим коэффициент 2.

Суммируем левые и правые части уравнений катодного и анодного процессов:

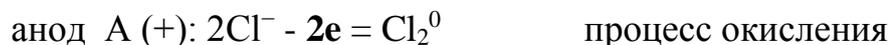
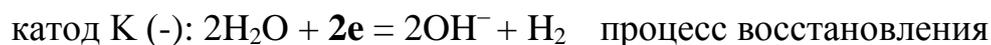


В молекулярном виде:



5. Массовая доля хлорида натрия в физиологическом растворе равна 0,009 (0,9 %). Определить массы веществ, выделившихся на инертных электродах при электролизе 40 мл этого раствора (плотность раствора принять 1 г/мл)? Какова массовая доля гидроксида натрия в полученном растворе?

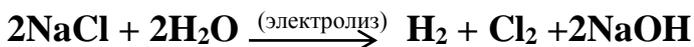
Решение:



$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^- + \text{Cl}_2^0$ (краткая ионная форма уравнения электролиза)

$2\text{Na}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}^- = 2\text{Na}^+ + 2\text{OH}^- + \text{H}_2 + \text{Cl}_2^0$ (полная ионная форма уравнения)

В молекулярном виде уравнение электролиза для расчёта:



На катоде выделяется водород, на аноде - хлор.

$$m_{\text{раствора}} = \rho * V_{\text{раствора}} = 40 * 1 = 40 \text{ (г)}$$

$$m_{\text{NaCl}} = \omega * m_{\text{раствора}} = 0,009 * 40 = 0,36 \text{ (г)}$$

$$v_{\text{NaCl}} = m_{\text{NaCl}} / M = 0,36 / 58,5 = 0,006 \text{ (моль)}$$

$$v_{\text{H}_2} = v_{\text{Cl}_2} = 1/2 v_{\text{NaCl}} \text{ (по уравнению электролиза)}$$

$$v_{\text{H}_2} = v_{\text{Cl}_2} = 1/2 v_{\text{NaCl}} = 0,006 / 2 = 0,003 \text{ (моль)}$$

$$m_{\text{Cl}_2} = v_{\text{Cl}_2} * M_{\text{Cl}_2} = 0,003 \text{ (моль)} * 71 \text{ (г/моль)} = 0,213 \text{ (г)}$$

$m_{\text{H}_2} = v_{\text{H}_2} * M_{\text{H}_2} = 0,003 \text{ (моль)} * 2 \text{ (г/моль)} = 0,006 \text{ (г)}$ удаляются из раствора.

$$\text{По уравнению реакции } v_{\text{NaCl}} = v_{\text{NaOH}} = 0,006 \text{ (моль)}$$

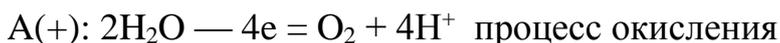
$$m_{\text{NaOH}} = v_{\text{NaOH}} * M_{\text{NaOH}} = 0,006 \text{ (моль)} * 40 \text{ (г/моль)} = 0,24 \text{ (г)}$$

$$m^1_{\text{раствора}} = m_{\text{раствора}} - m_{\text{Cl}_2} - m_{\text{H}_2} = 40 - 0,213 - 0,006 = 39,781 \text{ (г)}$$

$$\omega_{\text{NaOH}} = m_{\text{NaOH}} / m^1_{\text{раствора}} = 0,24 / 39,781 = 0,006 \text{ (0,6 \%)}.$$

6. Для получения 54 г серебра электролизом водного раствора нитрата серебра (выход по току 100%) необходимо, чтобы в растворе содержалось ____ граммов чистой соли.

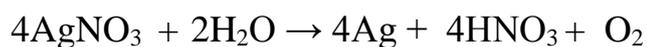
Решение:



$4\text{Ag}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ag} + 4\text{H}^+ + \text{O}_2$ (краткая ионная форма уравнения электролиза)

$4\text{Ag}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{NO}_3^- \rightarrow 4\text{Ag} + 4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{NO}_3^-$ (полная ионная форма уравнения)

В молекулярном виде уравнение электролиза для расчёта:



$$v(\text{Ag}) = m/M = 54 / 108 = 0,5 \text{ (моль)}$$

$$v(\text{Ag}) = v(\text{AgNO}_3) = 0,5 \text{ (моль)}$$

$$m(\text{AgNO}_3) = v(\text{AgNO}_3) * M = 0,5 * 170 = 85 \text{ (г)}$$

Основные положения темы "Основные типы химических равновесий и процессов в функционировании живых систем. Электрохимические процессы в водных системах"

- Проводники первого и второго рода;
- явления, связанные с перемещением ионов;
- закон Кольрауша;
- Электрометрические методы анализа;
- Электродные потенциалы;
- Уравнения Нернста-Петерса;
- Гальванические элементы;
- Диффузионный и мембранный потенциалы;
- Потенциометрия; Потенциометрический метод определения рН растворов;
- Электрохимические процессы в биологических системах;
- Механизм возникновения электродного и редокс-потенциалов;
- Прогнозирование направления редокс-процессов по величинам редокс-потенциалов;
- Константа окислительно-восстановительного процесса;
- Общие представления о механизме действия редокс-буферных систем;
- Токсическое действие окислителей;
- Применение окислительно-восстановительных реакций для детоксикации.

Проводники первого и второго рода. Явления, связанные с перемещением ионов

Твердые и жидкие проводники, прохождение через которые электрического тока не вызывает переноса вещества в виде ионов, называются *проводниками первого рода*. Электрический ток в проводниках первого рода осуществляется потоком электронов (электронная проводимость). К таким проводникам относятся твёрдые и жидкие металлы и некоторые неметаллы (графит, сульфиды цинка и свинца).

Растворы электролитов – это *проводники второго рода*. В них электрический ток обусловлен перемещением заряженных частиц (ионов) под действием приложенной разности потенциалов. В таких системах наблюдаются два типа явлений:

- Явления, связанные только лишь с перемещением ионов (заряженных частиц) в растворе;
- Явления, где изменяется механизм переноса электричества, так, называемые электродные процессы.

Сейчас будет рассмотрена первая группа явлений, а электродные процессы будут рассмотрены в разделе «электрохимия».

Способность растворов электролитов проводить электрический ток называется *электропроводностью* (L). Измерение электропроводности раствора называется **кондуктомерией**. Для измерения электропроводности раствора используются приборы, которые называются кондуктометры.

Электропроводность – это величина, обратная *сопротивлению проводника электрического тока* R :

$$L = 1/R, [L] = \text{ом}^{-1}$$

Сопротивление проводника электрического тока R пропорционально длине проводника и обратно пропорционально площади поперечного сечения проводника:

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

ρ - удельное сопротивление, т.е. сопротивление проводника с длиной $l = 1$ м и площадью сечения $S = 1$ м² (как видно, объем такого проводника 1 м³). Таким образом, единицы измерения $[\rho] = \text{Ом} \cdot \text{м}$.

Величина, обратная удельному сопротивлению называется *удельной электропроводностью* (χ - «капа»):

$$\chi = 1 / \rho$$

$$[\chi] = \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$$

Очевидно, что электропроводность раствора зависит от концентрации ионов, но зависимость эта сложная: с увеличением концентрации ионов увеличивается количество носителей заряда, но с другой стороны, усиливается электростатическое взаимодействие, снижающее скорость их движения, а следовательно, и их способность проводить электрический ток, поэтому на графике (см. рис. $\chi = f(C)$) представлена экстремальная зависимость, проходящая через максимум.

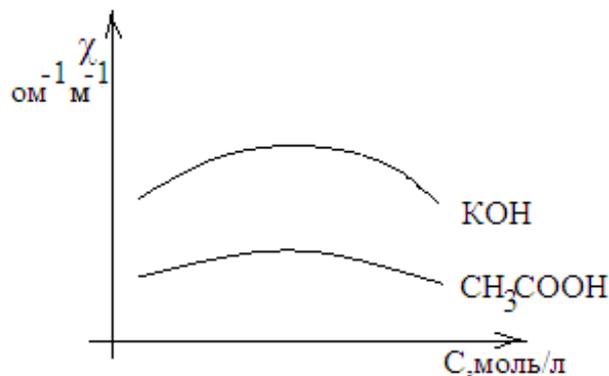


Рис. Зависимость удельной электропроводности раствора от концентрации.

Кроме этого, удельная электропроводность зависит и от скорости движения ионов, которая обусловлена:

- Разной природой ионов (их размером, зарядом, степенью гидратации);

- Разной природой растворителя (его диэлектрической проницаемостью, вязкостью);
 - Различными внешними условиями (например, температурой).
- Известно, что повышение температуры раствора на 1°C увеличивает величину удельной электропроводности на 2 – 2,5 % вследствие уменьшения вязкости раствора.

Для устранения двойственного (экстремального) влияния концентрации электролита на электропроводность его раствора, вводят понятие *эквивалентной электропроводности* (λ - «лямбда»), т. е. электропроводности раствора, приведенной к единичной его концентрации.

Эквивалентная электропроводность раствора – это электропроводность раствора, содержащего один эквивалент электролита в 1 м³ раствора, и поэтому для каждого конкретного раствора, может быть легко определена по формуле:

$$\lambda_v = 1000 \chi / C_N$$

$$[\lambda] = \text{ом}^{-1} * \text{экв}^{-1} * \text{м}^2$$

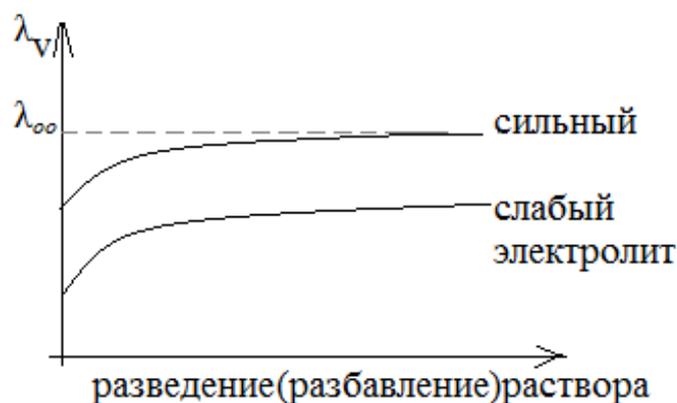


Рис. Зависимость эквивалентной электропроводности раствора от концентрации.

λ_v – эквивалентная электропроводность при данной концентрации раствора,

C_N – нормальная концентрация раствора.

С уменьшением концентрации раствора (с увеличением разведения раствора) (см. рис. $\lambda_v = f(\text{разбавление})$) эквивалентная электропроводность

достигает предельного значения при бесконечном разведении раствора (λ_{∞}). Таким образом, эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении (λ_{∞}) зависит только от скорости движения ионов.

Закон Кольрауша.

Было установлено, что *при бесконечном разведении катионы и анионы электролитов движутся и, следовательно, проводят электрический ток независимо друг от друга:* $\lambda_{\infty} = \lambda_{\text{к}} + \lambda_{\text{а}}$

Это утверждение носит название **закон Кольрауша**. В этом законе величины $\lambda_{\text{к}}$ и $\lambda_{\text{а}}$ имеют смысловое значение *подвижностей катиона и аниона*, соответственно. Они измеряются экспериментально в единицах эквивалентной электропроводности:

$$\lambda_{\text{к}} = F * U_{\text{к}} ;$$

$$\lambda_{\text{а}} = F * U_{\text{а}}$$

F - число Фарадея (96480 кулонов)

$U_{\text{к}}$ и $U_{\text{а}}$ - абсолютные скорости движения катиона и аниона, соответственно.

Под абсолютной скоростью движения ионов принимают величину пути, пройденного ионом за единицу времени в электрическом поле с напряжением 1 В.

Полученные значения эквивалентных электропроводностей растворов при различных концентрациях, позволяют определить степени диссоциации (α) любых электролитов по формуле:

$$\alpha = \frac{\lambda_{\text{в}}}{\lambda_{\infty}}$$

Изученные явления находят широкое применение и в медицинской практике.

Ткани и жидкости организма содержат значительное количество электролитов и поэтому обладают довольно высокой электропроводностью.

Электрический ток, проходя через организм, оказывает на него электрохимическое, электромеханическое и биологическое действие. На этом основаны различные методы лечения.

Например, лекарственный электрофорез – это метод введения лекарственных препаратов в ионизированном виде через кожные покровы и слизистые оболочки тела под действием постоянного электрического тока. Лечебное вещество наносится на прокладки электродов и под действием электрического поля проникает в организм через кожные покровы (в терапии, неврологии, травматологии и др.) или слизистые оболочки (в стоматологии, ЛОР, гинекологии и др.) и влияет на физиологические и патологические процессы непосредственно в месте введения. Электрический ток также оказывает нервно-рефлекторное и гуморальное действие. С помощью электрофореза удаётся покрывать мелкими частицами поверхность, обеспечивая глубокое проникновение лекарственных форм в углубления и поры. Различают две разновидности электрофореза:

катафорез — когда обрабатываемая поверхность имеет отрицательный электрический заряд. При этом она подключена к отрицательному контакту источника тока и является катодом;

анафорез — когда заряд поверхности положительный.

Другой пример: дарсонвализация – метод лечения импульсным током высокой частоты и напряжения, но малой силы. При проведении дарсонвализации изменяются физико-химические и обменные процессы в тканях, улучшается деятельность ЦНС.

Пример решения ситуационной задачи

1. Вычислить константу диссоциации ($K_{\text{дисс}}$) и pH 0,1 N раствора гидроксида аммония ($C_{\text{N}}(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,1 \text{ экв/л}$) если известно, что удельная электропроводность раствора (λ) составляет $4 \text{ ом}^{-1}\text{экв}^{-1}\text{см}^2$, а эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении раствора (λ_{∞}) составляет $272,2 \text{ ом}^{-1}\text{экв}^{-1}\text{см}^2$.

Решение:

Гидроксид аммония – слабый электролит. Константа диссоциации слабого электролита связана со степенью электролитической диссоциации α уравнением

$$K_{\text{дисс}} = C_{\text{м}} \alpha^2$$

Из данных кондуктометрического анализа определим α

$$\alpha = \lambda / \lambda_{\infty} = 4 / 272,2 = 0,014$$

Молярная концентрация гидроксида аммония равна его нормальной концентрации, т.к. $\nu_{\text{NH}_4\text{OH}} = n_{\text{NH}_4\text{OH}}$ потому, что $\mathcal{E}(\text{NH}_4\text{OH}) = M(\text{NH}_4\text{OH})$

$$K_{\text{дисс}} = 0,1 * 0,014^2 = 1,9 * 10^{-5}$$

Из уравнения электролитической диссоциации



видно, что молярная концентрация гидроксил-ионов в растворе (C_{OH^-}) гидроксида аммония равна молярной концентрации распавшихся на ионы молекул NH_4OH . Используя уравнение для степени электролитической диссоциации

$$\alpha = C_{\text{расп}} / C_{\text{общ}}$$

определим $C_{\text{расп}}$.

$$C_{\text{расп}} = \alpha * C_{\text{общ}} = 0,014 * 0,1 = 1,4 * 10^{-3}$$

$$C_{\text{OH}^-} = 1,4 * 10^{-3} \text{ (моль/л)}$$

$$\text{pOH} = -\lg(C_{\text{OH}^-}) = 2,85$$

Известно, что $\text{pH} + \text{pOH} = 14$

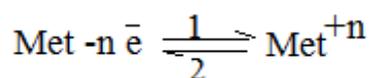
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,85 = 11,15$$

Электрометрические методы анализа.

Электрохимия - это раздел физической химии, изучающий превращение химической энергии в электрическую энергию, и наоборот. Определение различных физико-химических величин, характеризующих процессы превращения энергий, проводят с помощью *электрометрических методов анализа*. Они основаны на измерении электродвижущей силы

(ЭДС) – разности потенциалов, возникающих в растворах. В биохимических исследованиях эти методы широко используются для определения концентраций биологических жидкостей, активности ионов, определение pH мутных и окрашенных растворов, определения биопотенциалов.

Для изучения механизма возникновения ЭДС, рассмотрим процессы, которые будут проходить в системе, созданной при погружении какой-либо металлической пластинки в раствор ее собственной соли. Очевидно, что могут проходить два обратимых процесса: растворение (окисление) металла (1) и осаждение (восстановление) металла из раствора на металлическую пластинку (2).

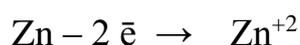


Направление преобладающего процесса в равновесной системе зависит от нескольких факторов, к которым относятся:

- Восстановительные свойства металла, зависящие от его природы.
- Концентрация (активность) ионов металла в растворе соли, изменение которой влияет на установившееся равновесие, в соответствии с правилом Ле-Шателье. При увеличении концентрации соли в растворе, начинает преобладать процесс восстановления металла из раствора на металлическую пластинку.

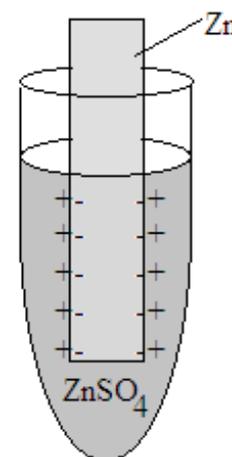
Рассмотрим, как влияют восстановительные свойства металла на установившееся равновесие.

Было доказано: если металл активный (Zn, Fe, Mg и т.д.), то в системе преобладает процесс растворения (окисления) металла, например:



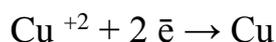
Катионы металла переходят в раствор и слой раствора, прилегающий к металлу, приобретает положительный заряд. Поверхность металла, при этом, приобретает некоторый отрицательный

Цинковый электрод

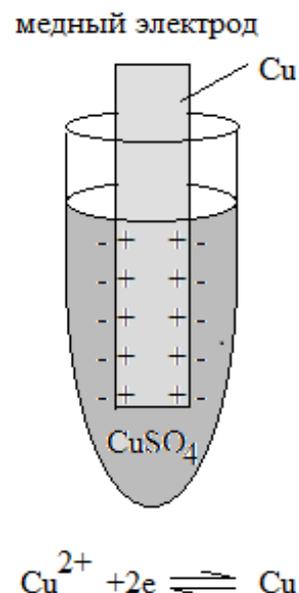


заряд, за счет оставшихся на нем электронов. Такая система называется цинковым электродом.

Если создать электрод из неактивного металла, например Cu, Au, Hg и проч., то будет преобладать процесс осаждения металла на металлическую пластинку, т.е. процесс восстановления металла:



Поверхность металла зарядится положительно, а прилегающий к нему слой раствора – отрицательно. В обоих случаях, на границе «металл - раствор» (в нашем случае Cu/Cu⁺² или Zn/Zn⁺²) образуется двойной электрический слой, величина которого определяется разностью возникших потенциалов.



Электродные потенциалы.

Потенциалы, возникающие на металлах, погруженных в растворы собственных солей, называются электродными потенциалами.

Для расчета величины электродного потенциала (e), Нернстом было предложено уравнение:

$$e = e^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Met}^{n+}}$$

e - электродный потенциал, В

T – абсолютная температура, К.

$R = 8,313$ Дж/моль

F – число Фарадея (96485 кулонов/моль)

n – заряд катиона.

e° - стандартный (нормальный) электродный потенциал, В.

e^o – возникает на металле, погруженным в раствор собственной соли, с активностью катионов в растворе 1 моль/л.

a_{Met}^{n+} - активность катионов металла (эффективная концентрация)

Однако, для расчетов основных физико-химических величин, приведенная форма уравнения неудобна. С учетом величин всех постоянных и при температуре 25°C (298K), используют уравнение:

$$e = e^o + \frac{0,059}{n} \lg a_{Met}^{n+}$$

Анализ уравнения показывает, что величина и знак электродного потенциала зависит соотношения величин слагаемых этого уравнения: активности ионов металла ($\lg a_{Met}^{n+}$) и от его природы (e^o).

Для того чтобы, можно было сравнить электродные потенциалы, возникающие в различных электродах, необходимо выбрать точку отсчета. За такую точку приняли потенциал водородного электрода, величину которого считают равной 0. На основе этого, построен ряд стандартных электродных потенциалов металлов (ряд активности металлов):

Li	Cs	K	Ba	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Co	Ni	Sn	Pb	H ₂	Cu	Ag	Hg	Pt	Au
-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	+0.34	+0.80	+0.85	+1.28	+1.5
Li ⁺	Cs ⁺	K ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Zn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	2H	Cu ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Pt ²⁺	Au ³⁺

восстановительная активность металлов уменьшается, а окислительная активность увеличивается в этом ряду слева направо.

Анализируя ряд стандартных электродных потенциалов, можно сделать следующие выводы:

- У металлов, стоящих в начале ряда (активные металлы), преобладает процесс растворения, т.е. окисления металла. Металл, погруженный в раствор соли заряжается отрицательно.
- У металлов, стоящих в конце ряда, преобладает процесс осаждения на металлическую пластинку, т.е. восстановления из раствора. Металл, погруженный в раствор соли заряжается положительно.

- Любой более активный металл, погруженный в раствор своей соли, приобретает меньший по величине потенциал по сравнению с менее активным металлом.

- При взаимодействии двух сопряженных окислительно - восстановительных пар окислителем всегда будет окисленная форма той пары, потенциал которой имеет более положительное значение.

Например:

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,8 \text{ В}$$

$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) = + 0,34 \text{ В}$$

Это означает, что металлическая медь - более сильный восстановитель, чем серебро. Т.е., чем отрицательнее стандартный окислительно - восстановительный потенциал, тем более сильными восстановительными свойствами обладает металл. И наоборот, чем более положительным значением стандартного окислительно-восстановительного потенциала обладает сопряженная пара, тем большими окислительными свойствами обладает ион.

$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0) = - 0,76 \text{ В} \rightarrow E(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0) = - 0,23 \text{ В}$$

Ni^{2+} более сильный окислитель.

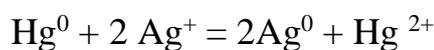
Направление протекания окислительно - восстановительных реакций.

В основе определения направления самопроизвольного протекания окислительно - восстановительных реакций лежит следующее правило:

окислительно - восстановительные реакции самопроизвольно протекают всегда в сторону превращения сильного окислителя в слабый сопряженный восстановитель или сильного восстановителя в слабый сопряженный окислитель.

Условием самопроизвольного протекания окислительно - восстановительной реакции является также положительное значение ее ЭДС, т. е. $E > 0$

С учетом этого условия для самопроизвольно протекающей окислительно - восстановительной реакции значение потенциала окислителя, должно быть больше потенциала восстановителя в данной реакции.



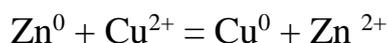
$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0.74 \text{ В} \quad \text{окислитель}$$

$$E(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) = +0.67 \text{ В} \quad \text{восстановитель}$$

$$E = E_{\text{окислителя}} - E_{\text{восстановителя}} = 0.74 - 0.67 = 0,07 \text{ В}$$

Если $E=0$, то равновероятно протекание реакции как в прямом, так и в обратном направлении и это есть условие возникновения химического равновесия.

Степень протекания окислительно-восстановительной реакции слева направо определяется **константой окислительно-восстановительного равновесия**.



По закону действующих масс, можно записать

$$K_{\text{равн}} = [\text{Zn}^{2+}] / [\text{Cu}^{2+}]$$

$K_{\text{равн}}$ - константа равновесия, показывающая каково соотношение между концентрациями ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} при равновесии. Для определения константы равновесия используют уравнения Нернста:

$$E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = (e^{\circ}_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Cu}^{2+}})$$

$$E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = (e^{\circ}_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Zn}^{2+}})$$

При равновесии:

$$E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}$$

$$(e^{\circ}_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Cu}^{2+}}) = (e^{\circ}_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Zn}^{2+}})$$

Решая это уравнение, получим $K_{\text{равн}} = [\text{Zn}^{2+}] / [\text{Cu}^{2+}] = 10^{38}$

Константа равновесия очень велика и это означает, что данная реакция идет практически до конца.

Гальванические элементы

Гальванические элементы – это системы, состоящие из двух электродов, в которых энергия химических реакций превращается в электрическую энергию.

Различают 2 вида гальванических элементов:

Биметаллические элементы – системы, состоящие из двух различных электродов.

Примером такого гальванического элемента является медно-цинковый гальванический элемент (Якоби-Даниэля). В соответствии с рядом напряжений металлов цинк зарядится отрицательно, а медь положительно. При замыкании внешней цепи, в ней возникнет электрический ток, причем электроны с цинковой пластинки будут переходить на медный электрод, присоединяясь к осаждающимся на нем катионам меди. Таким образом, цинковый электрод будет **анодом**, т.к. на нем проходит **процесс окисления** цинка, а медный электрод будет **катодом**, т.к. на нем **происходит восстановление** меди. Растворы $ZnSO_4$ и $CuSO_4$ связаны «солевым мостиком». Солевой мостик – это стеклянная U-образная трубочка, наполненная агар-агаром, набухшим в насыщенном растворе KCl .

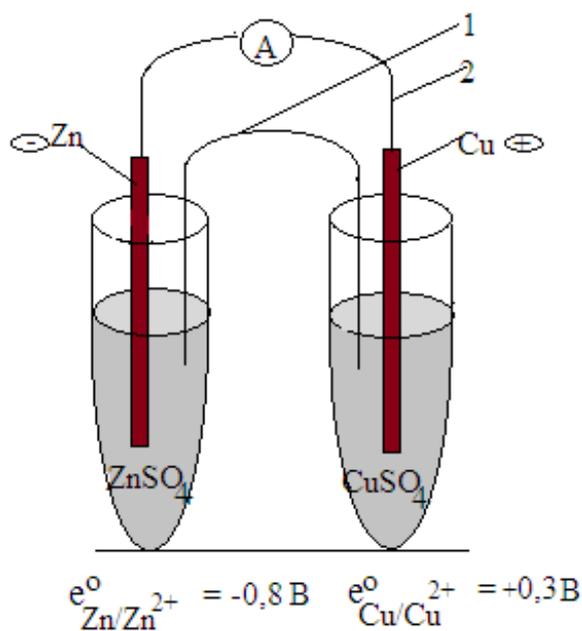
Каждая электродная пара имеет три характеристики:

Схема элемента:



Солевой мостик в схеме имеет условное обозначение - две наклонных черты.

Химическая реакция, протекающая в нем:



1-солевой мостик
2-проводник тока
А-амперметр

Анод: $Zn - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+}$ - процесс окисления

Катод: $Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu$ - процесс восстановления.

$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$ - суммарная химическая реакция.

ЭДС любого элемента – это разность электродных потенциалов катода и анода:

$$E = e_k - e_a = e_{Cu/Cu^{2+}} - e_{Zn/Zn^{2+}}$$

Используем уравнение Нернста для расчета электродных потенциалов (n=2):

$$(e^o_{Cu/Cu^{2+}} + \frac{0,059}{n} \lg a_{Cu^{2+}}) = (e^o_{Zn/Zn^{2+}} + \frac{0,059}{n} \lg a_{Zn^{2+}})$$

Преобразуем полученное уравнение, учитывая выражение для стандартной ЭДС:

$$E^0 = e^o_{Cu/Cu^{2+}} - e^o_{Zn/Zn^{2+}}$$

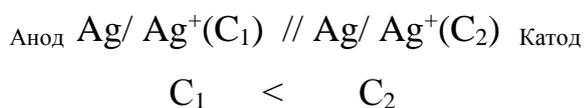
Получим уравнение для расчета ЭДС гальванического элемента:

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

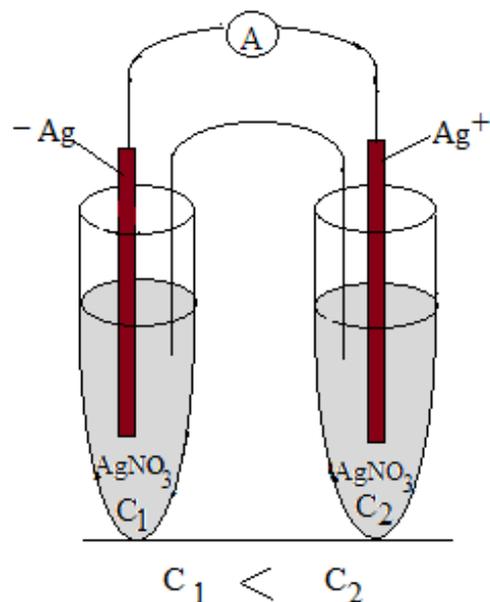
Изометаллические (концентрационные) элементы – это системы, состоящие из двух одинаковых электродов, погруженных в растворы одинаковых солей, но разной концентрации. Как было показано выше, при меньшей концентрации соли преобладает процесс окисления металла (по правилу Ле-Шателье), а при большей концентрации соли в растворе преобладает процесс восстановления катионов металла из раствора: первый электрод будет анодом, а второй электрод будет катодом.

Характеристики элемента:

1. Схема элемента:



2. Электродная химическая реакция:



Анод: $\text{Ag} - \bar{e} \rightarrow \text{Ag}^+$ - процесс окисления

Катод: $\text{Ag}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Ag}$ - процесс восстановления

$\text{Ag} + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{Ag}$ - суммарная реакция

3. Расчет ЭДС элемента с учетом уравнения Нернста:

$$E = e_k - e_a$$

$$e_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = e^{\circ}_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Ag}^+}$$

Пренебрегая коэффициентом активности (f) при расчете эффективной концентрации (активности) ионов Ag^+ (a_{Ag^+}) и учитывая, что $n = 1$, получим уравнение для расчета ЭДС изометаллического элемента:

$$E = 0,059 \lg C_1 / C_2$$

Диффузионный и мембранный потенциалы

При создании любой электродной пары всегда используется «солевой мостик». Использование «солевого мостика» решает несколько задач, которые возникают перед исследователями электрохимических процессов. Одной из таких задач является увеличение точности определений, путем устранения или значительного уменьшения диффузионного потенциала. **Диффузионный потенциал** в гальванических элементах возникает при соприкосновении растворов разных концентраций. Электролит из раствора с большей концентрацией диффундирует (переходит) в менее концентрированный раствор. Если абсолютные скорости движения катионов и анионов диффундирующего электролита различны, то менее концентрированный раствор приобретает потенциал знака заряда «более быстрых ионов», а более концентрированный раствор приобретает потенциал противоположного знака. Чтобы устранить диффузионный потенциал, необходимо минимизировать различие в скоростях движения катионов и анионов диффундирующего электролита. Для этого был выбран насыщенный раствор KCl , т.к. абсолютные скорости движения K^+ и Cl^- практически одинаковы и имеют одно из самых высоких значений.

Значение диффузионного потенциала значительно возрастает, если растворы электролитов разных концентраций разделены мембраной, пропускающей только катионы или анионы. Избирательность таких мембран обусловлена их собственным зарядом. Мембранные потенциалы очень устойчивы и могут сохраняться в течение нескольких месяцев.

Потенциометрия

Виды электродов

Для аналитических и технических целей разработано много разных электродов, образующих электродные пары (элементы).

Существует два основных вида классификации электродов.

По химическому составу:

- **Электроды 1 рода** – это электроды, электродная реакция которых обратима только лишь по катиону или по аниону. Например, электроды, образующие элемент Якоби-Даниэля – медный и цинковый (см. выше).
- **Электроды 2 рода** – это электроды, электродная реакция которых обратима для двух видов ионов: и катионов и анионов.
- **Окислительно-восстановительные электроды (Red – Ox)**. Под термином «Red – Ox – электрод» понимают такой электрод, где все элементы полуреакции (и окисленная и восстановленная форма) находятся в растворе. Металлические же электроды, погруженные в раствор, в реакции не участвуют, а служат лишь переносчиком электронов.

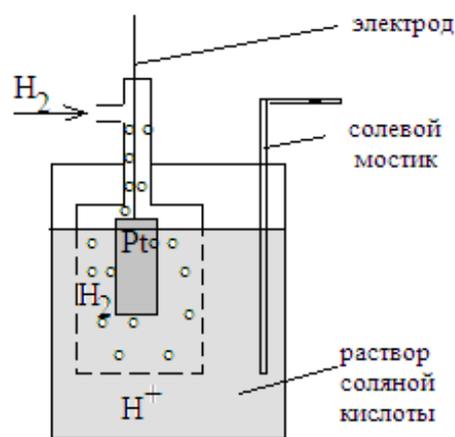
По назначению:

- **Электроды сравнения.**

Электроды сравнения – это такие электроды, потенциал которых точно известен, устойчив во времени и не зависит от концентрации ионов в растворе. К таким электродам можно отнести: *стандартный водородный электрод, каломельный электрод и хлорсеребряный электрод*. Рассмотрим каждый электрод подробнее.

Стандартный водородный электрод.

Этот электрод представляет собой закрытый сосуд, в который введена платиновая пластинка. Сосуд заполнен раствором соляной кислоты, активность ионов водорода в котором равна 1 моль/л. В сосуд под давлением 1 атмосфера пропускают газообразный водород. Пузырьки водорода адсорбируются на платиновой пластинке, где происходит их диссоциация на атомарный водород и окисление.



$$P_{(H_2)} = 1 \text{ атм.}$$

$$a(H^+) = 1 \text{ моль/л, т.е. pH} = 0$$

Характеристики стандартного водородного электрода:

1. Схема электрода: $Pt(H_2) / H^+$
2. Электродная реакция: $\frac{1}{2} H_2 - e \leftrightarrow H^+$

Как легко видеть, данная реакция обратима только для катиона (H^+), поэтому стандартный водородный электрод – это электрод 1 рода.

3. Расчет электродного потенциала.

Уравнение Нернста принимает вид:

$$e_{H_2/H^+} = e^{\circ}_{H_2/H} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{H^+}}{(P_{H_2})^{1/2}}$$

Т.к. $a_{H^+} = 1 \text{ моль/л}$, $P_{H_2} = 1 \text{ атм}$, то $\ln \frac{a_{H^+}}{(P_{H_2})^{1/2}} = 0$, поэтому

$$e_{H_2/H^+} = e^{\circ}_{H_2/H^+}$$

Таким образом, при $a_{H^+} = 1 \text{ моль/л}$ и $P_{(H_2)} = 1 \text{ атм}$ потенциал водородного электрода равен нулю и называется «стандартным водородным потенциалом».

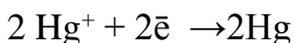
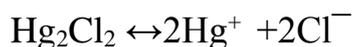
Другой пример – каломельный электрод (см. рисунок)

Он содержит пасту, включающую каломель (Hg_2Cl_2), ртуть и хлорид калия. Паста находится на чистой ртути и залита раствором хлорида калия. Внутри этой системы погружена платиновая пластинка.

Характеристики электрода:

1. Схема электрода: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}(\text{Pt}) / \text{Cl}^-$

2. В этом электроде происходят две параллельных реакции:

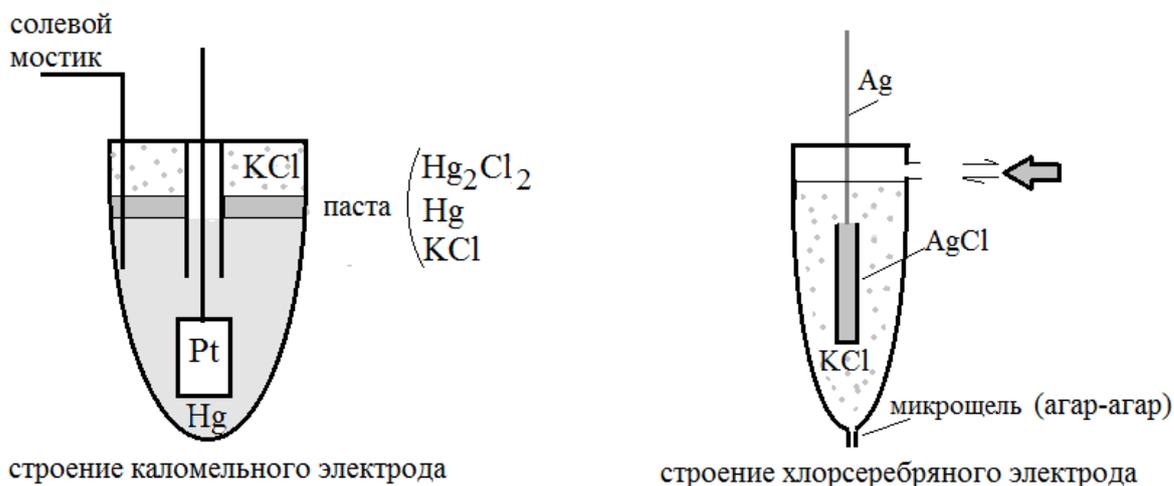


Из приведенных уравнений видно, что каломельный электрод – это электрод 2 рода.

3. Потенциал электрода определяют по уравнению Нернста, которое после соответствующих преобразований принимает вид:

$$e = e^\circ - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Еще один важный пример – *хлорсеребряный электрод* (см. рис).

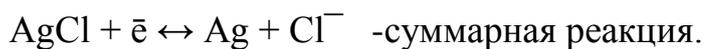
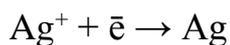


Здесь серебряная проволока покрыта слоем трудно растворимой соли AgCl и погружена в насыщенный раствор хлорида калия.

Характеристики электрода:

1. Схема электрода: $\text{Ag}, \text{AgCl} / \text{Cl}^-$

2. Электродные реакции:



Как видно из этой реакции, образующийся металл оседает на проволоке, а ионы Cl^- переходят в раствор. Металлический электрод приобретает положительный заряд, потенциал которого зависит от концентрации (активности) ионов Cl^- .

3. Потенциал электрода определяют по уравнению Нернста, которое после соответствующих преобразований принимает уже известный вид:

В хлорсеребряном и каломельных электродах концентрация ионов Cl^- поддерживается постоянной и поэтому их электродные потенциалы являются известными и постоянными во времени.

- **Электроды определения** – это такие электроды, потенциал которых зависит от концентрации каких-либо ионов в растворе, поэтому по величине электродного потенциала можно определить концентрацию этих ионов.

Далее рассмотрим только те электроды, потенциал которых зависит от концентрации ионов водорода, т.е. связан с величиной рН.

Наиболее часто в качестве индикаторных электродов используют: *водородный, стеклянный и хингидронный электроды.*

Водородный электрод устроен аналогично стандартному водородному электроду, но если в ёмкость водородного электрода поместить кислый раствор с активностью ионов H^+ больше единицы, то на электроде возникает положительный потенциал, пропорциональный активности (т.е. концентрации) протонов. При уменьшении концентрации протонов, наоборот, электрод будет заряжаться отрицательно. Поэтому, определяя потенциал такого электрода, можно рассчитать рН раствора, в который он погружен.

Характеристики электрода.

- Схема электрода: $\text{Pt}(\text{H}_2) / \text{H}^+$

- Электродная реакция: $\frac{1}{2} \text{H}_2 - \bar{e} \leftrightarrow \text{H}^+$

$$e_{\text{H}_2/\text{H}^+} = e^{\circ}_{\text{H}_2/\text{H}^+} + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{H}^+}$$

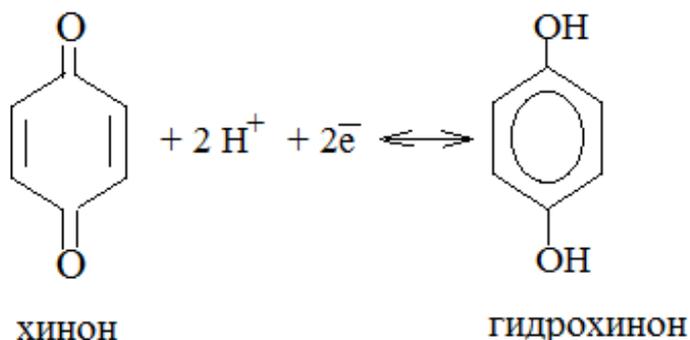
Т.к. $n = 1$, а $e^{\circ}_{\text{H}_2/\text{H}^+} = 0$, то уравнение Нернста принимает вид:

$$e_{\text{H}_2/\text{H}^+} = 0,059 \lg a_{\text{H}^+} = -0,059 \text{pH}; \quad \text{pH} = -\frac{e}{0,059}$$

Стеклянный электрод представляет собой серебряную пластинку, покрытую нерастворимой солью серебра, заключенную в стеклянную оболочку из специального стекла, заканчивающуюся тонкостенным токопроводящим шариком. Внутренней средой электрода является раствор соляной кислоты. Потенциал электрода зависит от концентрации H^+ и определяется по уравнению Нернста, имеющего вид:

$$e_{\text{ст}} = e^{\circ}_{\text{ст}} + 0,059 \lg a_{\text{H}^+}$$

Хингидронный электрод состоит из платиновой пластинки, погруженной в раствор хингидрона – равномолярной смеси хинона $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ и гидрохинона $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, между которыми быстро устанавливается динамическое равновесие:

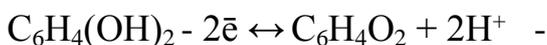


Так как в данной реакции участвуют протоны, потенциал электрода зависит от pH.

Характеристики электрода:

1. Схема электрода: $\text{Pt} / \text{H}^+, \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{C}_6\text{H}_4\text{O}^{2-}$

2. Электродная реакция:



окислительно-восстановительный процесс.

3. Потенциал электрода определяют по уравнению Нернста, которое после соответствующих преобразований принимает вид:

$$e_{x.z} = e^{\circ}_{x.z} + 0,059 \lg a_{H^+}$$

Хингидронный электрод используется только для определения рН тех растворов, где значение водородного показателя не больше 8. Это связано с тем, что в щелочной среде гидрохинон ведет себя как кислота и величина электродного потенциала перестает зависеть от концентрации протонов.

Т.к. в хингидронном электроде *пластинка из благородного металла погружена в раствор, содержащий и окисленную и восстановленную форму одного вещества, то его можно рассматривать как типичную «red – ox» - систему.*

Компонентами окислительно – восстановительной системы могут быть как органические, так и неорганические вещества, например:



Однако, для органических веществ, *«red – ox»* - электроды особенно важны, т.к. являются единственным способом образовать электрод и определить его потенциал.

Величины электродных потенциалов, возникающих на металлических пластинках в *red – ox* – системах, можно рассчитывать не только по уравнению Нернста, но и по уравнению Петерса:

$$e = e^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}}$$

При 25 °С

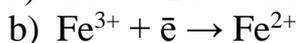
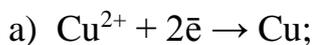
$$e = e^{\circ} + \frac{0,06}{z} \lg \frac{C_{ox}}{C_{red}}$$

C_{ox} - концентрация окисленной формы соединения

C_{red} концентрация восстановленной формы соединения

e^0 – стандартный окислительно-восстановительный потенциал, который возникает в системе при соотношении концентраций окисленной и восстановленной форм соединения равном 1.

Например, записать уравнение Нернста или Нернста–Петерса для следующих систем:



$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.337 + RT/2F \ln C_{\text{Cu}^{2+}}$$

При 25 °C :

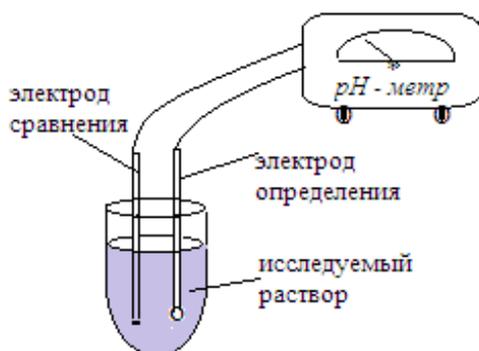
$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.337 + 0.06/2 \lg C_{\text{Cu}^{2+}}$$

$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0.771 + RT/1F \ln C_{\text{Fe}^{3+}}/C_{\text{Fe}^{2+}}$$

При 25 °C :

$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0.771 + 0,06 \ln C_{\text{Fe}^{3+}}/C_{\text{Fe}^{2+}}$$

Потенциометрический метод определения pH растворов.



Определение pH раствора этим методом сводится к установлению потенциала (e) электрода определения, погруженного в исследуемый раствор, и основано на зависимости его величины от величины pH. Величину электродного потенциала (e) электрода определения находят по ЭДС цепи, составленной из электрода сравнения (у него потенциал известен) и электрода определения. Например, составим электродную пару из *хингидронного* (индикаторного) и *хлорсеребряного* (сравнения) электродов.

Характеристики элемента:

- Схема элемента: $\text{Ag}, \text{AgCl} / \text{Cl}^- // \text{Pt} / \text{H}^+, \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2^-$

Для определения ЭДС необходимо выяснить, какой из этих электродов будет выполнять функцию катода, а какой – анода, т. е. на каком из электродов будет проходить процесс восстановления, а где будет проходить процесс окисления. Что бы это определить, можно сравнить величины электродных потенциалов, используемых электродов, т. к. известно, что анод имеет меньшую величину электродного потенциала. Воспользуемся справочными данными (25°C):

$$e_{x.z.}^{\circ} = 0,699 \text{ В}$$

$$e_{x.c.} = 0,201 \text{ В}$$

Для определения электродного потенциала электрода определения воспользуемся уравнением Нернста:

$$e_{x.z.} = e_{x.z.}^{\circ} + 0,059 \lg a_{H^+} = 0,699 + 0,059 \lg a_{H^+}$$

Из уравнения следует, что $e_{x.z.}$ значительно больше, чем $e_{x.c.}$, поэтому хингидронный электрод будет катодом, а хлорсеребряный – анодом.

2. Электродная реакция:

На катоде: $C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow C_6H_4(OH)_2$ - процесс восстановления;

На аноде: $Ag - \bar{e} \rightarrow Ag^+$

$Ag^+ + Cl^- \leftrightarrow AgCl$

$Ag + Cl^- - \bar{e} \leftrightarrow AgCl$ – суммарная реакция – процесс окисления.

$$E = e_k - e_a = e_{x.z.} - e_{x.c.}$$

$$E = 0,699 + 0,059 \lg a_{H^+} - 0,201$$

$$E = 0,699 - 0,059 \text{ pH} - 0,201$$

$$\text{pH} = \frac{0,498 - E}{0,059}$$

Электрохимические процессы в биологических системах.

Различные процессы жизнедеятельности сопровождаются возникновением в организме электрохимических процессов, играющих существенную роль в обмене веществ. Электрохимические превращения в организме можно разделить на две основные группы:

1) процессы, связанные с переносом электронов и возникновением окислительно - восстановительных потенциалов

2) процессы, связанные с переносом ионов (без изменения их зарядов) и с образованием биоэлектрических потенциалов.

Биоэлектрические потенциалы - электрические потенциалы, возникающие в живых клетках и тканях. Они являются показателями биоэлектрической активности, определяемой разностью электрических потенциалов между двумя точками живой ткани. Основными видами биоэлектрических потенциалов являются

- мембранный потенциал (или потенциал покоя),
- потенциал действия,
- постсинаптические потенциалы.

Другие виды биоэлектрических потенциалов различных органов и тканей (рецепторные, секреторные, потенциалы сердца, головного мозга и др.) являются по своей природе биоэлектрическими потенциалами.

Мембранный потенциал (потенциал покоя) регистрируется между наружной и внутренней сторонами мембраны живой клетки. Его наличие обусловлено неравномерным распределением ионов (в первую очередь ионов натрия и калия) между внутренним содержанием клетки (ее цитоплазмой) и окружающей клетку средой. Внутренняя сторона мембраны заряжена отрицательно по отношению к наружной .

Величина мембранного потенциала различна у разных клеток: для нервной клетки она составляет 60-80 мВ, для поперечнополосатых мышечных волокон - 80-90 мВ, для волокон сердечной мышцы - 90-95 мВ. При повреждении клетки, когда нарушается полупроницаемость ее мембраны, в клетку или из нее начинает диффундировать электролит. При этом возникает диффузионный потенциал, который здесь называется «потенциалом повреждения». Величина его может достигать 30 - 40 мВ, «потенциал повреждения» является устойчивым примерно в течение одного часа.

При уменьшении потенциала покоя до определенной критической величины (порог возбуждения) возникает кратковременное колебание, получившее название потенциала действия. Потенциал действия является показателем развития процесса возбуждения. Амплитуда потенциала действия у большинства нервных клеток млекопитающих составляет 100-110 мВ, у скелетных и сердечных мышечных волокон - 110-120 мВ. Потенциал действия обеспечивает распространение возбуждения от рецепторов к нервным клеткам, от нервных клеток к мышцам, железам, тканям. В мышечном волокне потенциал действия способствует осуществлению цепи физико-химических и ферментативных реакций, лежащих в основе механизма сокращения мышц.

Возникновение биоэлектрических потенциалов в живых клетках обусловлено неравномерной концентрацией ионов натрия, калия, кальция и хлора на поверхностях клеточной мембраны и ее различной проницаемостью для них. Величина мембранного потенциала покоя определяется соотношением концентраций, проникающих через мембрану ионов.

Физико - химические принципы транспорта электронов в электроно - транспортной цепи митохондрий.

Важнейший процесс биологического окисления (или тканевого дыхания), проходящий в митохондриях, осуществляется при помощи определенного ряда промежуточных ферментов (белков) - переносчиков электронов. Этот процесс представляет собой цепь окислительно-восстановительных реакций. Переносчики расположены по своему окислительно-восстановительному потенциалу, транспорт электрона на всём протяжении цепи протекает самопроизвольно.

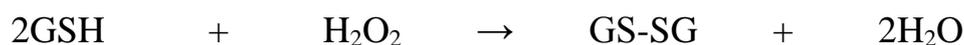
Последовательная передача электронов исключает резкую разницу между потенциалами и это обуславливает постепенное выделение энергии окисления. И организм более точно регулирует получение и использование энергии.

В организме функционируют так называемые редокс - буферные системы. Они призваны поддерживать на заданном уровне величину редокс - потенциала.

К числу редокс - систем или редокс - буферных систем относятся система глутатиона, цистин-цистеина, и такого фермента, как супероксиддисмутаза (СОД).

Система глутатиона (R - SH) представляет собой трипептид из аминокислот: глутаминовая кислота + цистеин, который содержит восстановленную группу SH + глицин.

Буферное действие сводится к тому, что "удар" окислителя принимает глутатион (G - SH), который окисляется, а затем восстанавливается, забирая атомы водорода у другого вещества (пероксидазы). Примером реакции, катализируемой ферментом глутатионпероксидазой является реакция:



восстановленная форма

глутатиона

окисленная форма

глутатиона

где GSH обозначает восстановленный мономерный глутатион, а GS-SG — дисульфид глутатиона.

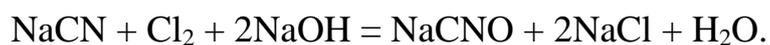
Далее фермент глутатионредуктаза восстанавливает окисленный глутатион и завершает цикл:



Токсическое действие окислителей.

Применение окислительно-восстановительных реакций для детоксикации.

Реакции окисления и восстановления применяются для перевода токсичных и вредных примесей в нетоксичные или нерастворимые. На этих реакциях основаны, например, удаление железа и марганца из природных вод, детоксикация цианидов и хроматов при очистке сточных вод. Окислителями могут быть хлор и хлорсодержащие реагенты:



Образовавшиеся цианаты гидролизуются, образуя безвредные соединения:



Например, обнаружилось, что при электролизе крови, в которой всегда содержится хлорид натрия, в виде промежуточного продукта образуется гипохлорит натрия, который обладает рядом свойств:

- выраженным антибактериальным действием;
- резким повышением чувствительности бактерий к антибиотикам;
- детоксицирующим действием при местном и внутрисосудистом использовании путем окисления различных субстратов;
- дезинфицирующим действием и др.

Благодаря своим свойствам гипохлорит натрия получил широкое применение в медицине и, благодаря своим параметрам, совместим с внутренней средой организма. В микробиологических экспериментах на бактериях было однозначно показано, что 0.6% гипохлорит натрия оказывает выраженное бактерицидное действие на несколько видов микробов.

Высококонцентрированные растворы гипохлорита натрия с успехом используются как дезинфицирующие и стерилизующие средства для медицинского оборудования и хирургического инструментария.

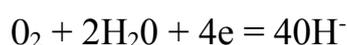
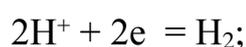
Коррозия металлов

Коррозия (от лат. *corrodere* - разъедать) - самопроизвольное разрушение металлических материалов под химическим воздействием окружающей среды. Коррозию можно рассматривать как проявление самопроизвольной способности металлов превращаться в окисленные формы. Коррозия представляет собой окислительно-восстановительный процесс, сопровождающийся переходом металла в ионное состояние. Разрушение металла (или сплава) при соприкосновении с раствором электролита с возникновением в системе электрического тока называется

электрохимической коррозией. Электрохимическая коррозия может возникать при взаимодействии металлов с биологическими жидкостями (например, в полости рта), содержащими электролиты.

В атмосферных условиях роль электролита играет водяная пленка на металлической поверхности, в которой растворены электропроводящие примеси. Electroдами являются сам металл и содержащиеся в нем примеси. В таком гальваническом элементе примеси, имеющие большее значение электродного потенциала, играют роль катода, а сам металл является анодом.

При анодных процессах ионы металла переходят из кристаллической решетки металла в раствор, а в металле остаются избыточные электроны. По металлу эти электроны перемещаются к катодам и вызывают протекание на них катодных процессов:



Из приведенных выше уравнений видно, что повышение концентрации ионов H^+ или молекул кислорода приводит к усилению процесса коррозии, так как катодные процессы при этом ускоряются. При соприкосновении двух различных металлов процесс коррозии протекает в направлении растворения того из металлов, который обладает более высоким электроотрицательным электродным потенциалом (см. ряд активности металлов). Коррозия сплавов, содержащих более двух металлов и различные химические соединения металлов друг с другом, протекает сложнее. В данном случае на поверхности металла возникают гальванические пары различных видов.

На скорость коррозии влияют рН среды, температура, движение жидкости, состав и структура металла, деформация и напряжение, обработка поверхности. Повышение температуры, как правило, усиливает коррозию.

Наиболее распространенным способом защиты металлов от коррозии является нанесение на их поверхность изолирующих покрытий.

Различают неметаллические и металлические защитные покрытия. Неметаллические покрытия (эмали, пластические массы, керамика и пр.)

действуют до тех пор, пока не нарушится герметичность покрывающего слоя. Металлические покрытия наносят термическим путем (цинкование, лужение) или с помощью электролиза (никелирование, серебрение, золочение, хромирование).

По характеру защитного действия металлические покрытия принято разделять на катодные и анодные. При анодном покрытии покрывающий металл обладает более отрицательным потенциалом, чем покрываемый. Примером может служить оцинкованное железо. Герметичность анодного покрытия необязательна, так как на обнаженном участке создается пара $Zn - Fe$, в которой более активным является цинк. Таким образом, пока имеется слой цинка, железо на контакте с ним разрушаться не будет, а растворению подвергается цинк.

При катодном покрытии (например, никелированное железо) очень важна герметичность. Пока слой защищающего металла не нарушен, металл (Fe) хорошо сохраняется. Но при обнажении металла хотя бы в одном месте он начнет энергично разрушаться.

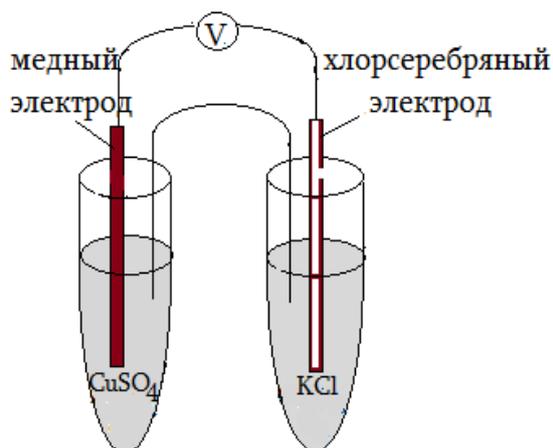
Экспериментальная часть

Для успешного изучения химии особенно важно чередовать освоение теории с опытно-экспериментальной деятельностью. Экспериментальная деятельность студентов по изучению свойств электрохимических систем организована с помощью схемы (таблицы) **ориентировочной основы действий**

Лабораторная работа

Электрохимические процессы в водных средах.

I. Измерение стандартных электродных потенциалов меди и цинка относительно стандартного хлорсеребряного электрода.



Цель работы: Изучить принцип действия гальванических элементов.

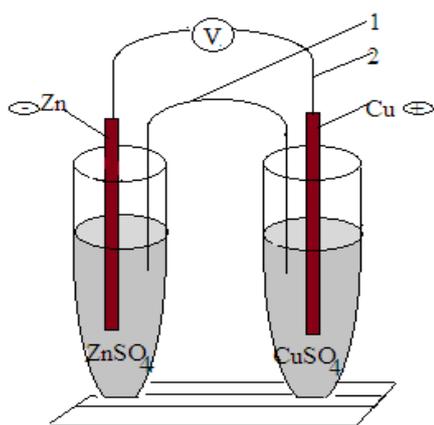
Таблица 1

Последовательность действий	Содержание работ	Характеристика результатов
Составление гальванических элементов	Для этого в один сосуд на 50 мл налить на 2/3 объема 0,5 М раствор CuSO_4 , и закрыть крышкой, закрепив в ней медный электрод.	Собран медный электрод
	В другой сосуд налить 1 М раствор KCl и опустить в раствор хлорсеребряный электрод.	
	В оба сосуда опускается солевой мостик, и электроды подсоединяются к прибору милливольтметру.	Собран гальванический элемент, состоящий из медного и хлорсеребряного электрода (медно-

		серебряный элемент)
	После установления стационарного положения стрелки прибора записать значение э.д.с. (E°) медно-серебряного элемента в милливольтмах.	Измерено значение э.д.с. $E^{\circ} = e^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - e^{\circ}(\text{AgCl}/\text{Ag})$
	На место медного полуэлемента поместить сосуд с 0,5 М раствором ZnSO_4 и опустить в него цинковый электрод.	Собран цинковый электрод
	В оба сосуда опускается солевой мостик, и электроды подсоединяются к прибору милливольтметру.	Собран гальванический элемент, состоящий из цинкового и хлорсеребряного электрода (цинково-серебряный элемент)
Расчет электродвижущей силы	После установления стационарного положения стрелки прибора записать значение э.д.с. медно-серебряного элемента в милливольтмах.	$E^{\circ} = e^{\circ}_{\text{катод}} - e^{\circ}_{\text{анод}}$ Измерено значение E° $E^{\circ} = e^{\circ}(\text{AgCl}/\text{Ag}) - e^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$
	Вычислить стандартный электродный потенциал медного электрода, зная величину стандартного	$e^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^{\circ} + e^{\circ}(\text{AgCl}/\text{Ag});$ $e^{\circ}(\text{AgCl}/\text{Ag}) = +0,222$

	потенциала хлорсеребряного электрода	В
	Вычислить стандартный электродный потенциал цинкового электрода, зная величину стандартного потенциала хлорсеребряного электрода	$\text{Э.д.с.} = e^{\circ}_{\text{катод}} - e^{\circ}_{\text{анод}}$ $e^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) =$ $e^{\circ}(\text{AgCl}/\text{Ag}) - E^{\circ}$ $e^{\circ}(\text{AgCl}/\text{Ag}) = +0,222$ В
	Полученные значения потенциалов медного и цинкового электродов сравнить с табличными данными	$e^{\circ}_{\text{табл}}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34$ В; $e^{\circ}_{\text{табл}}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = - 0,76$ В.
Отчет по лабораторной работе	Сделать выводы по работе.	

II. Составление медно-цинкового гальванического элемента и расчет его Э.Д.С.



1-солевой мостик
2-проводник тока
V - вольтметр

Таблица 2

Последовательность действий	Содержание работ	Характеристика результатов
Составление медно-цинкового элемента	<p>Два стаканчика на 50 мл заполнить на 2/3 растворами. Один – 0,5 М раствором сульфата цинка, другой – 0,5 М раствором сульфата меди.</p>	
	<p>Стаканчики поместить на подставку. Соединить стаканчики солевым мостиком, предварительно заполненным насыщенным раствором хлорида калия.</p>	
	<p>В раствор сульфата цинка опустить цинковую пластинку, а в раствор сульфата меди - медную.</p>	Составили медно-цинковый элемент
	<p>Соединить электрическим проводом опущенные пластинки с рН-метром, работающего в режиме милливольтметра и через 5 минут после замыкания цепи измерить э.д.с. гальванического элемента.</p>	Измерили значение Э.Д.С.(E)
Расчет электродвижущей силы элемента	Рассчитайте теоретическое значение Э.Д.С. медно-цинкового элемента	Значение Э.Д.С. отличается от экспериментально

		полученного
	Рассчитайте разность между фактическим значением Э.Д.С. элемента (E) и теоретическим (E')	Полученная разность называется перенапряжением $\Delta E = E - E'$.
	Укажите причины возникновения ΔE	Полученная разность связана с поляризацией электродов, зависящей от материала электродов, состояния его поверхности, температуры, плотности тока
Отчет по лабораторной работе	Запишите электрохимическую схему гальванической цепи	
	Запишите уравнение процесса окисления на аноде	
	Запишите уравнение процесса восстановления на катоде	
	Запишите суммарное уравнение реакции окисления-восстановления, протекающей в гальваническом элементе	
	Сделайте выводы по работе	

III. Образование гальванических пар при химических процессах.

Взаимодействие цинка с серной кислотой в отсутствие и в присутствии меди.

Таблица 3

Последовательность действий	Содержание работ	Характеристика результатов
Создание медно-цинковой гальванической пары	Внести в пробирку 10 капель 2N серной кислоты и погрузить в неё кусочек гранулированного цинка (без примесей).	Наблюдается выделение пузырьков газа Написать уравнение реакции.
	Внести в этот же раствор медную проволоку, не дотрагиваясь до цинка.	выделение водорода на меди не происходит
	Коснуться медной проволокой кусочка цинка в пробирке	На поверхности меди появятся пузырьки водорода
	Отнять медную проволоку от цинка	интенсивность выделения водорода снова изменяется
Объяснение процессов, происходящие в данной гальванической паре.	Запишите, что является катодом. Запишите уравнение процесса восстановления на катоде	
	Запишите, что является анодом. Запишите уравнение процесса восстановления на аноде	
	Приведите схему гальванического элемента	
	Укажите направление перехода электронов	
Отчет по работе	Сделайте выводы по работе	

Контрольно-ситуационные задачи

- Опишите процессы, происходящие при электролизе расплава фосфата цинка, используемого в стоматологии в качестве пломбировочного материала.
- Опишите процессы, происходящие при электролизе расплава сульфата магния, применяемого в медицине в качестве желчегонного и болеутоляющего средства при спазмах желчного пузыря.
- Опишите процессы, происходящие при электролизе расплава и раствора сульфата железа(III), используемого в медицине в качестве лекарственного средства для лечения малокровия.
- Опишите процессы, происходящие при электролизе раствора бромида калия, используемого в медицине в качестве успокоительного средства.
- Опишите процессы, происходящие при электролизе водного раствора перманганата калия, используемого в медицинской практике в виде водного раствора для смазывания ожоговых поверхностей.
- Опишите процессы, происходящие при электролизе водного раствора сульфата цинка, используемого в медицине при определениях свертываемости крови
- Опишите процессы, происходящие при электролизе водного раствора карбоната лития, используемого в медицине в качестве лекарственного препарата при лечении депрессивного психоза.
- Опишите процессы, происходящие при электролизе водного раствора хлорида натрия, применяемого в хирургии в виде гипертонического раствора при операциях пересадки кожи.
- Опишите процессы, происходящие при электролизе водного раствора силиката алюминия, используемого в медицинской практике в виде присыпок, мазей и паст при лечении кожных заболеваний.

- 5% раствор хлорида кальция используется в медицине в качестве кровоостанавливающего средства. Какие вещества выделяются на инертных электродах при электролизе этого раствора массой 15 г.
- Для защиты железных (никелевых, медных) изделий от коррозии в качестве анодного покрытия используют...
- При нарушении оловянного покрытия на железном изделии, находящемся в кислоте, на аноде протекает реакция...
- Если гальванический элемент составлен из двух электродов, один из которых — стандартный цинковый электрод ($E^0 = -0,76 \text{ В}$), то для достижения наибольшего значения э.д.с. другим электродом должен быть стандартный...
- Согласно схеме гальванического элемента $\text{Fe} - \text{Fe}^{+2} = \text{Ni}^{+2} - \text{Ni}$, в процессе работы элемента на электроде (катоде или аноде) ...
- Уравнение процесса, протекающего на инертном аноде при электролизе водного раствора нитрата меди, имеет вид...
- При электролизе водного раствора хлорида ртути с графитовым анодом, на катоде протекает реакция...
- Для получения 1 г золота электролизом водного раствора нитрата золота (выход по току 100%) необходимо, чтобы в растворе содержалось ___ г соли
- При электролизе раствора, содержащего ионы различных металлов, в первую очередь на катоде выделяются ионы...
- Увеличение (уменьшение) концентрации растворенного вещества в водном растворе происходит при электролизе раствора...
- Стандартный окислительно-восстановительный потенциал полуреакции $2\text{H}^+ + 2\text{e} \longrightarrow \text{H}_2$ принят равным ...
- Вычислить степень диссоциации, константу диссоциации и рН одноосновной слабой кислоты, если удельная электропроводность 0,5 N

раствора равна $9 \cdot 10^{-4} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении равна $345 \text{ ом}^{-1} \text{ экв}^{-1} \text{ см}^2$.

- Используя закон Кольрауша, рассчитать эквивалентную электропроводность уксусной кислоты при бесконечном разведении, если известно, что $\lambda_{\infty}(\text{HCl}) = 426,1 \text{ ом}^{-1} \text{ экв}^{-1} \text{ см}^2$; $\lambda_{\infty}(\text{CH}_3\text{COONa}) = 91 \text{ ом}^{-1} \text{ экв}^{-1} \text{ см}^2$; $\lambda_{\infty}(\text{NaCl}) = 126 \text{ ом}^{-1} \text{ экв}^{-1} \text{ см}^2$.

- Чему равно значение pH в анализируемом растворе, если потенциал индикаторного водородного электрода относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения ($E_{\text{хс}} = +0,201 \text{ В}$) равен $-0,378 \text{ В}$?

Рекомендуемая литература

1. Беляев Алексей Петрович. Физическая и коллоидная химия : учебник : для студентов учреждений высшего профессионального образования, обучающихся по специальности 060301.65 "Фармация" по дисциплине "Физическая и коллоидная химия" : / А. П. Беляев, В. И. Кучук ; под ред. А. П. Беляева ; М-во образования и науки РФ. - 2-е изд., перераб. и доп. - М. : ГЭОТАР-Медиа, 2014.
2. Химия биогенных элементов: учебник для вузов : для студентов, обучающихся по медицинским, биологическим, агрономическим, ветеринарным, экологическим специальностям : / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд ; под ред. Ю. А. Ершова ; Первый Моск. гос. мед. ун-т им. И.Н. Сеченова. - 10-е изд., перераб. и доп. - М. : Юрайт, 2014.
3. Физическая и коллоидная химия: учебник для студентов, обучающихся по специальности 060108 (040500) - Фармация : / А. П. Беляев [и др.] ; под ред. А. П. Беляева. - М. : ГЭОТАР-Медиа, 2010.