



Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



Кафедра биологии растений и химии

ХИМИЯ

**Теоретический раздел
Лекция
Электродные потенциалы
и электродвижущие силы**





6. Электродные потенциалы и электродвижущие силы

Количественной характеристикой окислительно-восстановительных свойств веществ в водных растворах являются значения электродных или окислительно-восстановительных потенциалов соответствующих полуреакций. Если металлическую пластинку опустить в воду или раствор, содержащий ионы этого металла, то на границе раздела металл-раствор за счет процессов растворения-осаждения металла возникает разность или скачок потенциала, который зависит от природы металла, концентрации раствора, а также от температуры. Этот скачок называется электродным потенциалом данного металла. Указанное равновесие выражается уравнением, учитывающим гидратацию иона: $Me + mH_2O \leftrightarrow Me^{n+}(H_2O)_m + ne^-$.

в растворе на металле

Потенциал, соответствующий данному равновесию, называется равновесным электродным потенциалом. Электродный потенциал представляет собой разность потенциалов, возникающую на границе раздела электрод — раствор электролита. Абсолютные значения потенциалов экспериментально определить невозможно, поэтому на практике используются их относительные значения, измеренные по отношению к стандартному водородному полужелементу (электроду) (рис. 13), потенциал которого принимают равным нулю: $\varphi^{\circ}_{298} (2H^+ \rightarrow H_2) = 0$. Стандартный водородный электрод состоит из сосуда с 1 н. раствором кислоты, в которую опущен платиновый электрод, контактирующий с газообразным водородом, находящимся под давлением $P = 101,3$ кПа. На электроде устанавливается равновесие $2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2 (г)$. Нулевое значение φ° для этого электрода определяется и тем, что $\Delta G^{\circ}_f (H^+) = \Delta G^{\circ}_f (H_2) = 0$.

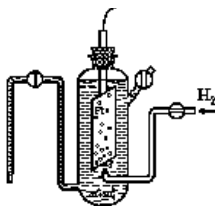


Рис. 13. Стандартный водородный электрод





Платина используется вследствие ее инертности, а также потому, что она является катализатором переноса электрона (процесс установления равновесия ускоряется, но само состояние равновесия, то есть функции ΔH , ΔU , ΔG , ΔS , остается неизменными при постоянной температуре). Потенциалы, определенные относительно стандартного электрода в стандартных условиях (то есть φ°_{298}) табулированы. Для металлов по химическим данным (Н.Н. Бекетовым), а затем путем измерения φ°_{298} установлен ряд активности металлов, который в настоящее время имеет название электрохимический ряд напряжения металлов. Потенциалы, измеренные в стандартных условиях (концентрации ионов равны 1 моль/л, давление водорода равно 101,325 кПа, температура - 25°C) называются стандартными электродными или стандартными окислительно-восстановительными потенциалами и обозначаются символом φ° или E° . Их значения используются для характеристики реакций, протекающих в стандартных условиях. Количественной мерой окислительно-восстановительной способности данной сопряженной окислительно-восстановительной пары является величина ее электродного или окислительно-восстановительного потенциала φ , которая зависит от:

- природы окисленной и восстановленной формы данной сопряженной пары;
- соотношения концентраций окисленной и восстановленной формы данной сопряженной пары;
- температуры.

Если же реакция протекает в других условиях, то для ее описания используются равновесные потенциалы, которые рассчитываются по уравнению Нернста:

$$E = E^{\circ} - \frac{2.303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \lg \frac{c(\text{восст})}{c(\text{окисл})}$$

Если в уравнение Нернста подставить числовые значения R (8,314). F (96486) и принять температуру равной 298 К. то оно принимает вид:

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{n} \lg \frac{c(\text{восст})}{c(\text{окисл})}$$





Из уравнения Нернста следует, что величина потенциала зависит от концентраций восстановленной и окисленной форм элемента. Если в реакции принимает участие металл, то величина электродного потенциала зависит лишь от концентрации ионов этого металла (его окисленной формы) в растворе. Концентрация самого металла (восстановленной формы), как величина постоянная, в уравнение Нернста не подставляется. Кроме того, если в полуреакции принимают участие ионы H^+ или OH^- , их концентрации также влияют на величину потенциала.

Используя значения электродных или окислительно-восстановительных потенциалов полуреакций, можно выполнить следующие операции:

1. Оценить окислительно-восстановительные свойства соответствующих веществ.
2. Предсказать возможность осуществления реакции в указанном направлении.
3. Определить направление протекания реакции.
4. Выбрать наиболее вероятную реакцию из нескольких возможных.
5. Рассчитать значение константы химического равновесия данной реакции.

Устройство, состоящее из двух электродов, электролиты которых особым образом контактируют друг с другом, а металлические пластинки (или другие конструкционные материалы электродов) соединены проводником электричества, называется гальваническим элементом. Реально скачки потенциала возникают на всех границах раздела фаз, но гальванические элементы, используемые для измерения, составляются таким образом, чтобы вклад потенциалов, кроме тех, которые возникают в самих электродах, был сведен к минимуму. В этом случае электродвижущая сила E гальванического элемента рассчитывается как разность потенциалов электродов: $E = \varphi_I - \varphi_{II}$, где φ_{II} - потенциал катода, т.е. электрода, на котором происходит восстановление; φ_I - потенциал анода, т.е. электрода, на котором происходит окисление. Электродвижущая сила, как и потенциалы, измеряется в вольтах.

Если окислительно-восстановительную реакцию осуществить так, чтобы процессы окисления и восстановления были пространственно разделены, и создать возможность перехода электронов от восстановителя к окислителю





по проводнику (внешней цепи), то во внешней цепи возникает направленное движение электронов – электрический ток.

Подробно разберём процессы, протекающие в так называемом медно-цинковом элементе (элементе Даниэля-Якоби(рис.14.)). В нём используется одна из простейших окислительно-восстановительных реакций: $\text{CuSO}_4 + \text{Zn} = \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$. Более активный по ряду напряжений цинк вытесняет менее активную медь из её соли. В сокращённом ионном виде: Cu^{2+} (окислитель) + Zn^0 (восстановитель) = Cu^0 (восстановленная форма окислителя) + Zn^{2+} (окисленная форма восстановителя). Гальванический элемент Даниэля-Якоби состоит из медной и цинковой пластинок, опущенных в растворы своих солей. На поверхности цинковой пластинки устанавливается равновесие $\text{Zn} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\bar{e}$, которому соответствует потенциал $\varphi^0 = -0,76 \text{ В}$. На поверхности медной пластинки устанавливается равновесие $\text{Cu} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\bar{e}$, которому соответствует равновесный потенциал $\varphi^0 = +0,34 \text{ В}$.

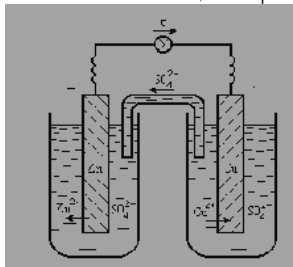


Рис. 14. Медно-цинковый гальванический элемент:

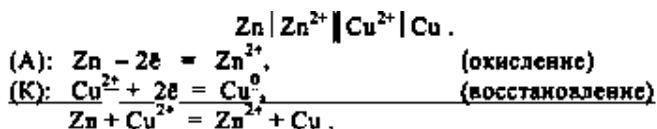
- 1 – цинковый электрод – анод; 2 – медный электрод – катод;
3 – ионный ключ- электролит, проводящий ионы SO_4^{2-} ; 4 – электронный проводник**

Потенциал цинкового электрода имеет более отрицательное значение, поэтому при замыкании внешней цепи электроны будут переходить от цинка (анод) к меди (катод). В результате этого процесса равновесие на аноде (Zn) сместится вправо и в раствор перейдет дополнительное количество ионов цинка (происходит растворение анода). В то же время равновесие на медном электроде сместится влево и произойдет выделение меди на катоде. Устрой-



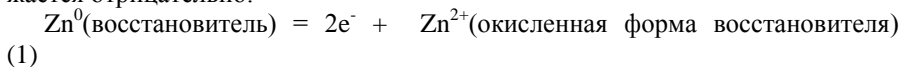


ства, в которых на электродах самопроизвольно протекают окислительно-восстановительные реакции, в результате которых получается электрическая энергия, называются гальваническими элементами. Электрод, на котором протекает процесс окисления, называется анодом; другой электрод, на котором осуществляется процесс восстановления, называется катодом. Схема гальванического элемента, заменяющая рисунок, записывается следующим образом:



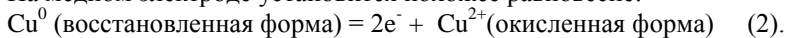
В процессе работы на его поверхности будет выделяться медь; поэтому, если взять, к примеру, электрод из графита, то он всё равно превратится, по сути, в медный.

На цинковом электроде цинк будет переходить в раствор в виде Zn^{2+} , выделяющиеся электроны накапливаются на цинковой пластине, которая заряжается отрицательно:



Накопившийся на пластине отрицательный заряд будет притягивать ионы обратно и установится равновесие (1) между электронами и металлическим цинком в объёме электрода и ионами цинка в растворе. То есть первоначально ничтожно малое количество цинка перейдёт в раствор, пластина зарядится отрицательно и дальнейшее растворение прекратится.

На медном электроде установится похожее равновесие:



Но так как медь менее активный по сравнению с цинком металл, то она менее активно будет переходить в раствор и потенциал на медной пластине в состоянии равновесия будет менее отрицательным, чем на цинковом. Поэтому между медным и цинковым электродами возникнет разность потенциалов (электродвижущая сила):

$$E = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = +0,337\text{В} - (-0,763\text{В}) = +1,100\text{В}$$





Следует отметить, что это напряжение будет наблюдаться только в стандартных условиях - при температуре 25°C и активной концентрации ионов меди и цинка в растворе по 1 моль/л.

Для условной записи гальванических элементов существует ряд правил.

1. Справа записывается катод, слева - анод, иными словами, электроды записываются слева направо в порядке возрастания потенциала.
2. Вещества, входящие в состав одной фазы, записываются через запятую. При необходимости для растворенных веществ указывается концентрация, а для газообразных — парциальное давление. Например;

платина, насыщенная водородом при 101 кПа - Pt, $H_2 p = 101$ кПа;

серебро, покрытое слоем хлорида серебра, - Ag, AgCl;

электролит, содержащий хлорид калия, - KCl, $c(KCl) = 0,1$ моль/л.

3. Границы раздела: проводник I рода - проводник II рода обозначается одной вертикальной чертой. Например, стандартный водородный электрод (платина, насыщенная водородом при 101 кПа, находящаяся в растворе, в котором поддерживается активность ионов водорода, равная 1: Pt, $H_2 p = 101$ кПа | HCl, $a(H^+) = 1$

Редокс-электрод, состоящий из платины и раствора, содержащего гексацианоферрат(II) калия и гексацианоферрат(III) калия записывается так: Pt [K₃[Fe(CN)₆]; K₄[Fe(CN)₆]

4. Контакт электролитов через солевой мостик, устраняющий диффузионный потенциал, обозначается двойной вертикальной чертой ||. Гальванический элемент, в котором протекает реакция $Fe(тв) + 2Fe^{3+}(водн) \rightarrow 3Fe^{2+}(водн)$ имеет условную запись: Fe | Fe²⁺ || Fe³⁺, Fe²⁺ | Pt

При работе гальванического элемента электроны перемещаются от анода к катоду, в этом же направлении через солевой мостик перемещаются и катионы; анионы через солевой мостик перемещаются от катода к аноду. В отличие от электролитической ячейки, в которой электрический ток потребляется, в гальваническом элементе, в котором электрический ток образуется, знак катода «+», а знак анода «-».

Стандартные электродные потенциалы – табличные величины. Чем больше стандартный электродный потенциал, тем большей окислительной способностью характеризуется катион металла и тем меньшей восстановительной способностью обладает сам металл. Наоборот, чем меньше стандартный





электродный потенциал, тем меньше окислительная способность катиона металла и тем больше восстановительная способность металла.

Пример: $\varphi^0 (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ В}$; $\varphi^0 (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ В}$. Ион серебра является достаточно сильным окислителем (вспомните его применение для обнаружения альдегидов), а цинк – сильный восстановитель.

Положительное значение φ^0 имеют окислительно-восстановительные пары, в которых окисленная форма присоединяет электроны легче, чем катион водорода в эталонной паре. Отрицательное значение φ^0 имеют окислительно-восстановительные пары, в которых окисленная форма присоединяет электроны труднее, чем H^+ в эталонной паре. Следовательно, чем больше (т. е. положительнее) значение φ^0 данной сопряженной окислительно-восстановительной пары, тем сильнее выражены ее окислительные свойства, а восстановительные свойства - соответственно слабее.

Сопоставляя потенциалы сопряженных пар, участвующих в окислительно-восстановительной реакции, можно заранее определить направление, в котором будет самопроизвольно протекать та или иная реакция. При взаимодействии двух сопряженных окислительно-восстановительных пар окислителем всегда будет окисленная форма той пары, потенциал которой имеет **более положительное** значение.

Пример. В реакционной смеси содержатся две сопряженные окислительно-восстановительные пары: I_2, I^- , $\varphi^0 (\text{I}_2^0, \text{I}^-) = 0,54 \text{ В}$; $\text{S}, \text{H}_2\text{S}$, $(\varphi^0 (\text{S}^0, \text{H}_2\text{S}^{-2}) = 0,17 \text{ В}$. Так как первая пара содержит более сильный окислитель (I_2), чем вторая пара (S), то в стандартных условиях самопроизвольно пойдет реакция, в которой окислителем будет I_2 , а восстановителем H_2S : $\text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} = 2\text{HI} + \text{S}$.

Для определения направления окислительно-восстановительной реакции можно также пользоваться величиной ее ЭДС. ЭДС окислительно-восстановительной реакции в стандартных условиях (E°) численно равна разности стандартных потенциалов сопряженных окислительно-восстановительных пар, участвующих в реакции: $E^\circ = \varphi_{\text{ок}}^\circ - \varphi_{\text{восст}}^\circ$.

Условием самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной реакции является положительное значение ее ЭДС, т. е. $E^\circ = \varphi_{\text{ок}}^\circ - \varphi_{\text{восст}}^\circ > 0$





С учетом этого условия для самопроизвольно протекающей окислительно-восстановительной реакции значение φ окислительно-восстановительной пары, выступающей окислителем, должно быть больше φ второй окислительно-восстановительной пары, играющей роль восстановителя в данной реакции. Так, в рассмотренном выше примере: $E^\circ = \varphi^\circ_{\text{ок}} - \varphi^\circ_{\text{восст}} = 0,54 - 0,17 = 0,37 \text{ В}$

Если $E^\circ = 0$, то равновероятно протекание окислительно-восстановительной реакции, как в прямом, так и в обратном направлении, и это является условием возникновения химического равновесия для окислительно-восстановительного процесса. Количественной характеристикой протекания любых обратимых процессов является константа равновесия K , которая связана с изменением стандартной энергии Гиббса следующим соотношением: $\Delta G^\circ = -2,3RT \lg K$

С другой стороны, изменение стандартной энергии Гиббса связано с ЭДС окислительно-восстановительной реакции соотношением; $\Delta G^\circ = -zFE^\circ$ где $F = 96\,500 \text{ Кл/моль}$; z -число электронов, принимающих участие в элементарном процессе.

Из этих двух уравнений следует: $E^\circ = (2,3RT \lg K)/(zF)$ или $\lg K = (zFE^\circ)/(2,3RT)$.

Пользуясь этими выражениями, можно рассчитать константу равновесия любой окислительно-восстановительной реакции, но реальное значение она будет иметь только для тех реакций, ЭДС которых менее $0,35 \text{ В}$, так как при больших ЭДС реакции рассматриваются как практически необратимые. Поскольку ЭДС отдельных стадий окислительно-восстановительных реакций, протекающих в живых системах, обычно не превышает $0,35 \text{ В}$ ($|E^\circ| < 0,35 \text{ В}$), то большинство из них практически обратимы, причем обратимость процесса выражена тем сильнее, чем величина $|E^\circ|$ ближе к нулю.

Измерение электродвижущих сил особым образом составляемых гальванических элементов лежит в основе одного из физико-химических методов анализа – потенциометрии. Потенциометрия – незаменимый во многих случаях метод определения концентрации физиологически активных ионов (H_3O^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , Br^- , I^- и др.) в биологических жидкостях (крови, спинномозговой жидкости и др.) и тканях организма. Гальванические элементы, используемые в потенциометрии, составляют из измерительного



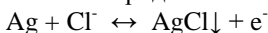


электрода и электрода сравнения. Измерительный электрод должен правильно и воспроизводимо отражать свойства раствора (в частности, активность ионов, концентрации веществ). Ионно-металлический электрод, представляющий собой металл, опущенный в раствор соли этого металла, функционирует как измерительный электрод. Пример - серебряный электрод $\text{Ag} | \text{c}(\text{Ag}^+) = x$.

В зависимости от вида константы равновесия электроды, на которых протекает окислительно-восстановительная реакция часто подразделяют на электроды 1-го, 2-го и 3-го рода.

1-й род это простейший электрод: металл в растворе собственной соли типа процесса по уравнению (7) для меди. Так как концентрация может меняться только у ионов металла, а твёрдые вещества во всех константах равновесия принимаются за единицу для электрода 1-го рода константа равновесия просто равна концентрации ионов металла $K_{eq} = [\text{Met}^{z+}]$. Под условной чертой константы равновесия стоит простое вещество металл – твёрдое вещество, принимаемое в константе равновесия за 1.

2-й род это металл, покрытый нерастворимым осадком с катионом этого металла в растворе с анионом-осадителем. Например, серебряный электрод, покрытый осадком хлорида серебра в растворе содержащем хлориды. Для токообразующей реакции на этом электроде



константа равновесия запишется в виде

$$K_{eq} = \frac{1}{[\text{Cl}^-]}$$

Или кадмиевый электрод, покрытый гидроксидом кадмия в гидроксилсодержащем растворе. Для реакции: $\text{Cd} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2 \downarrow + 2e^-$

$$K_{eq} = \frac{1}{[\text{OH}^-]^2}$$

К электродам 3-го рода относятся все остальные, где константа равновесия имеет более сложный вид.

Пример 5. Рассчитайте разницу потенциалов и составьте схему гальванического элемента из:

а) медной пластины в растворе $[\text{Cu}^{2+}] = 0,1$





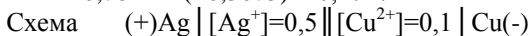
б) серебряной пластины в растворе $[Ag^+] = 0,5$

Решение: К каждой пластине применим ф-лу (9). Берём для них значения E^0 из таблицы 2, подставляя $z=2$ электрона для медного и $z=1$ для серебряно-го электродов, а в качестве констант концентрации ставим концентрации ионов металлов (оба электрода – 1-го рода). Получим:

$$E(Cu^{2+}/Cu) = +0,337В + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = +0,3075В$$

$$E\left(\frac{Ag^+}{Ag}\right) = +0,8В + \frac{0,059}{1} \lg 0,5 = +0,7822В$$

$$\Delta E = +0,7822 - (+0,3075) = 0,4747В$$



Пример 6. Рассчитайте разницу потенциалов и составьте схему гальванического элемента из :

а) железного электрода, покрытого осадком $Fe(OH)_2$ в 0,1н. растворе щёлочи

б) платиновой пластины в растворе с $[MnO_4^-]=0,01$; $[Mn^{2+}]=0,001$; $[H^+]=0,1$

Решение: электрод (а) – 2-го рода, 0,1н. раствор щелочи (по умолчанию диссоциацию щелочей принимаем полной) соответствует $[OH^-]=0,1$

$$E\left(\frac{Fe(OH)_2}{Fe + 2OH^-}\right) = -0,876В + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{0,1^2} = -0,817В$$

Электрод (б) – 3-го рода.

Для токообразующей реакции $Mn^{2+} + 4H_2O \leftrightarrow MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$ константа равновесия будет иметь вид:

$$K_{eq} = \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

Что после подстановки в уравнение Нернста (9) даст





$$E = +1,56\text{В} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{0,01 * 0,1^8}{0,001} = +1,48\text{В}$$

Ответ: $\Delta E = +1,48 - (-0,817) = 2,297\text{В}$

(+)Pt | [MnO₄]=0,01; [Mn²⁺]=0,001; [H⁺]=0,1 || [OH⁻]=0,1 | Fe(OH)₂ : Fe(-)

Пример 7. Рассчитайте потенциал водородного электрода в 30%-ной серной кислоте ($\rho=1,22$ г/мл) приняв её диссоциацию 70% в среднем по обем ступеням. Давление водорода 97 кПа.

Решение: сразу надо пересчитать концентрацию серной кислоты. Взяв для расчёта $V = 1\text{л} = 1000\text{мл}$.

$$m(p-pa) = 1000 \text{ мл} * 1,22\text{г/мл} = 1220 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1220\text{г} * 30\% / 100\% = 366 \text{ г}$$

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1*2 + 32 + 16*4 = 98\text{г/моль}$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 366 / 98 = 3,73\text{моль}$$

$$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = n/V = 3,735 \text{ моль/л}$$

$$[H^+] = 2\alpha C_{\text{кислоты}} = 2*0,7*3,735 = 7,47$$

Затем давление водорода выразить в атмосферах, учитывая $1\text{атм}=101325\text{Па}$

$$97000\text{Па} : 101325\text{Па/атм} = 0,9573\text{атм}$$

Для токообразующей реакции $\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2e^-$

$$E \left(\frac{2\text{H}^+}{\text{H}_2} \right) = 0,00\text{В} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{7,47^2}{0,9573} = +0,052\text{В}$$

Пример 8. Рассчитайте потенциал медного электрода в растворе 1 г CuSO₄ в 25 мл раствора ($\alpha=60\%$).

Решение: $M(\text{CuSO}_4) = 63,5 + 32 + 4*16 = 159,5\text{г/моль}$

$$n(\text{CuSO}_4) = m/M = 1 / 159,5 = 0,0168\text{моль}$$

$$C(\text{CuSO}_4) = n/V = 0,0168\text{моль} / 0,025\text{л} = 0,6722\text{моль/л}$$

$$[Cu^{2+}] = \alpha C_{\text{соли}} = 0,6*0,6722 = 0,403$$

Дальше как в примере 5, только концентрация иона меди другая

$$E \left(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu} \right) = +0,337\text{В} + \frac{0,059}{2} \lg 0,403 = +0,325\text{В}$$

Мембранные электроды





Потенциал вышеописанных электродов 1-го, 2-го и 3-го родов определяется окислительно-восстановительной реакцией на поверхности раздела проводника первого рода (электронная проводимость) с проводником второго рода (ионная проводимость). В аналитических целях описанные электроды малопригодны из-за недостаточной селективности, потенциал на них будет зависеть от любых восстановителей и окислителей в растворе. Электроды в виде маленькой платиновой точки иногда используются, чтобы измерить окислительно-восстановительный потенциал почвы для оценки её аэрированности: чем положительнее напряжение, тем больше кислорода.

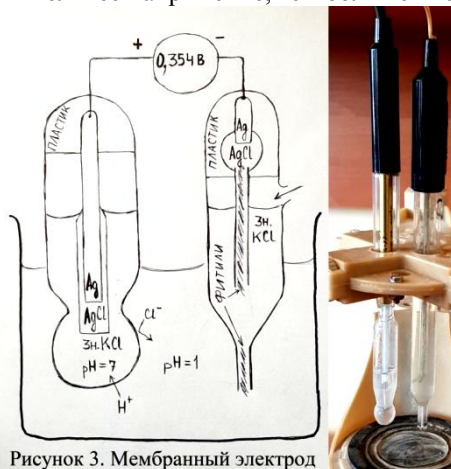


Рисунок 3. Мембранный электрод

Но потенциал может возникнуть и на границе двух проводников второго рода при селективной проницаемости по отношению к ионам. При этом в ряде случаев удаётся создать электроды, с помощью которых можно провести высокоселективный химический анализ. Так, ион H^+ из-за практически нулевого размера обладает уникальной способностью проникать сквозь ряд материалов, в том числе через стекло специальных сортов. Из такого стекла изготавливают тонкостенный шарик на конце левого (см. рисунок 3) электрода. Если снаружи шарика раствор с высокой концентрацией ионов H^+ , например $0,1M HCl$ с $pH=1$, а внутри нейтральная среда с $pH=7$, то ион водорода, пытаясь сравнять концентрацию по обе стороны стеклянной мембраны,





пойдёт внутрь шарика. Другие ионы, например Cl^- , не проходят. Поэтому внутренний раствор заряжается положительно. Положительный заряд предотвращает дальнейший переход H^+ и устанавливается равновесная разность потенциалов между растворами внутри и снаружи шарика.

Эта разница подчиняется тому же самому, по сути, уравнению Нернста. При записи сразу в упрощённой форме

$$\Delta E(\text{на мембране, внутри} - \text{снаружи}) = \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{ион}^z]_{\text{СНАРУЖИ}}}{[\text{ион}^z]_{\text{ВНУТРИ}}}$$

где z – заряд иона. При изменении концентрации однозарядного иона в 10 раз напряжение меняется на 59 мВ. Если снаружи $\text{pH}=1$ ($[\text{H}^+]=0,1$), а внутри $\text{pH}=7$ ($[\text{H}^+]=0,0000001$), то напряжение между растворами через мембрану

$$\Delta E = \frac{0,059}{+1} \lg \frac{0,1}{0,0000001} = +0,354\text{В}$$

Так как раствор непосредственно к вольтметру не подключается, для измерения мембранных потенциалов необходимо создать такие контакты внутреннего и наружного относительно мембраны растворов с металлом, которые бы взаимно компенсировались и не зависели от раствора снаружи мембраны. Самый точный нормальный водородный электрод для рутинных измерений слишком громоздок. Чаще всего используют так называемый хлорсеребряный электрод. Это серебряная проволока, покрытая осадком AgCl в концентрированном растворе хлорида калия. Один такой контакт расположен внутри мембранного электрода, раствор в который залит еще на заводе и запаян навсегда. Наружный контакт нельзя просто поместить снаружи мембраны, его помещают в такой же концентрированный раствор хлорида калия, подливаемый внутрь вспомогательного электрода (правый на рисунке 3). Так как реакция на границе металл-раствор одна и та же

$\text{Ag}^0 + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{AgCl} \downarrow + \text{e}^-$ при одинаковой концентрации хлорида, то скачки металл-раствор взаимно почти вычитаются и измеренное внешним вольтметром напряжение соответствует мембранному. Результирующее напряжение в описанной системе меняется только от изменений концентрации





иона водорода, поэтому специализированный вольтметр, работающий с этой системой, часто градуируют в единицах рН и называют рН-метром. Из-за немалого разности концентрации КСl в электродах, старения раствора внутри шарика и некоторых отклонений от теоретического уравнения Нернста при работе требуется периодическая индивидуальная к каждой паре электродов калибровка рН-метра по растворам с известными рН.

Помимо электродов, селективных к H^+ , разработаны электроды для измерения концентрации ионов NO_3^- , F^- и некоторых других.

Пример 9. При концентрации нитратов 0,001 моль/л напряжение на нитрат-селективном электроде относительно универсального хлорсеребряного электрода сравнения составило 125 мВ. Какое напряжение ожидается в растворе с 0,0025 моль/л нитратов.

Решение: скачки напряжения на внутриэлектродных контактах с металлом те же самые. Найдём разницу между напряжениями на мембране при 0,0025 и 0,001 моль/л нитрата. Обозначим концентрацию внутри мембранного электрода за X (всё равно сократится). Надо помнить, что логарифм дроби равен разности логарифмов числителя и знаменателя и, вынеся общий множитель, получим:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{0,059}{-1} \lg \frac{0,0025}{X} \right) - \left(\frac{0,059}{-1} \lg \frac{0,001}{X} \right) = \\ & = -0,059(\lg 0,0025 - \lg X - (\lg 0,001 - \lg X)) \\ & = -0,02348V \end{aligned}$$

Добавим это изменение к исходному 125,0 мВ + (- 23,5 мВ) = 101,5 мВ

Ответ: 101,5 мВ.





Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 2006. – 743. .
2. Гольбрайх, З. Е. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие/ З. Е. Гольбрайх.–М.:ООО «Издательство Астрель»,2004.–383с
3. Коровин, Н. В. Общая химия:учебник для технических направ. и спец. вузов / Н. В. Коровин. – М.: Высш. шк., 2005. – 557 с.:ил.
4. Руководство к изучению курса “Общая и неорганическая химия”: Пособие для студентов нехимических специальностей / И. Е. Шиманович [и др.]; под ред. И.Е. Шимановича. – 3-е изд. – Минск: РИВШ, 2008. – 112 с.
5. Химия. Лабораторный практикум: учеб. пособие/А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная, И. В. Ковалева.–Минск: ИВЦ Минфина, 2015. – 320 с.
6. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Я. А. Угай. 4-е изд. – М.: Высш. шк., 2004. – 440 с.
7. Химия: учебно-методический комплекс: учебно-методическое пособие / О. В. Поддубная, И.В. Ковалева и др. – Горки: БГСХА, 2011. – 452 с.
8. Цыганов, А. Р. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие / А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 236 с.

Дополнительная

1. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии: Учеб. пособие / В.В. Свиридов, Г.А.Попкович и др. – Мн : Выш. шк., 2003. – 96 с.
2. Жарский, И. М. Теоретические основы химии: сборник задач: Учеб. пособие. – Минск.: Аверсев, 2004. – 397 с.
3. Степин, Б. Д. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Б. Д. Степин, А.А. Цветков. – М.: Высш. шк., 1994. – 608 с.
4. Колотыркин, Я.М. Металл и коррозия / Я.М. Колотыркин. – М.: Металлургия, 2005. –388 с.
5. Общая химия в формулах, определениях, схемах / под ред. В. Ф. Тикавого. – Минск: Университетское, 1996. – 560 с.
6. Улиг, Г.Г., Ревя Р.У. Коррозия и борьба с ней / Г.Г. Улиг, Р.У.Ревя. –Л.: Химия, 1989. –456 с.

Справочники:

1. Краткий химический справочник. – М.: Химия, 1977.
2. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ/ Под ред. Р.А. Лидина. – 5-е изд., стер. – М.: КолосС, 2008, – 480 с.





Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



Составители
Поддубная Ольга Владимировна
Ковалева Ирина Владимировна
Мохова Елена Владимировна
Седнев Константин Викторович
Шагитова Марина Николаевна

