

Равновесие в реакциях гидролиза

ПЛАН ЛЕКЦИИ

1 Гидролиз солей.

2 Количественные характеристики процесса гидролиза.

3 Гидролиз по катиону и аниону.

Реакции обменного разложения солей водой



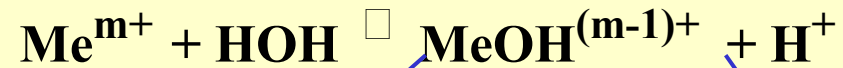
Гидролиз – результат поляризационного взаимодействия ионов соли с их гидратной (H_2O) оболочкой



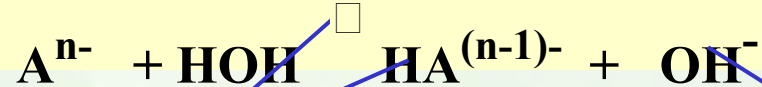
Соли – сильные электролиты – диссоциируют полностью:



Гидролиз идет по иону слабого электролита:



или



малодиссоциированные
частицы

изменение рН раствора



Гидролизу подвергаются соли, образованные:



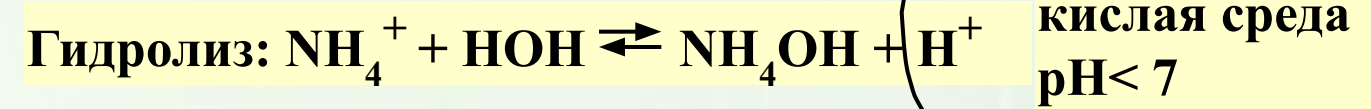
**Гидролиз по катиону:
соли, образованные сильными кислотами
и слабыми основаниями**



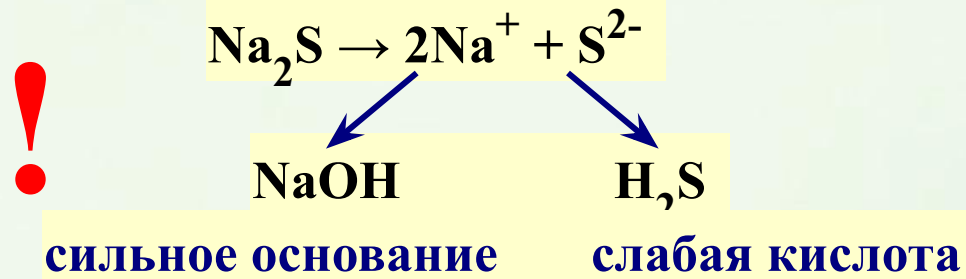
слабое основание



сильная кислота



**Гидролиз по аниону:
соли, образованные слабыми кислотами
и сильными основаниями**

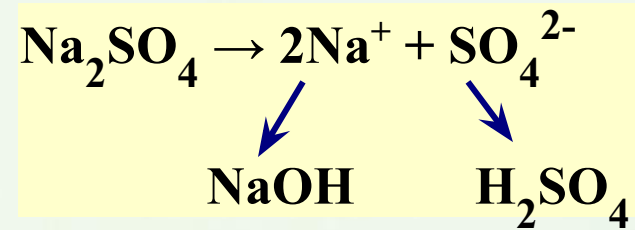


Гидролиз по ступеням:



pH > 7

Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, гидролизу не подвергаются.



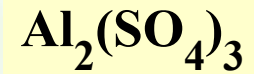
сильное основание

сильная кислота

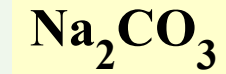
раствор нейтральный: pH ≈ 7



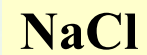
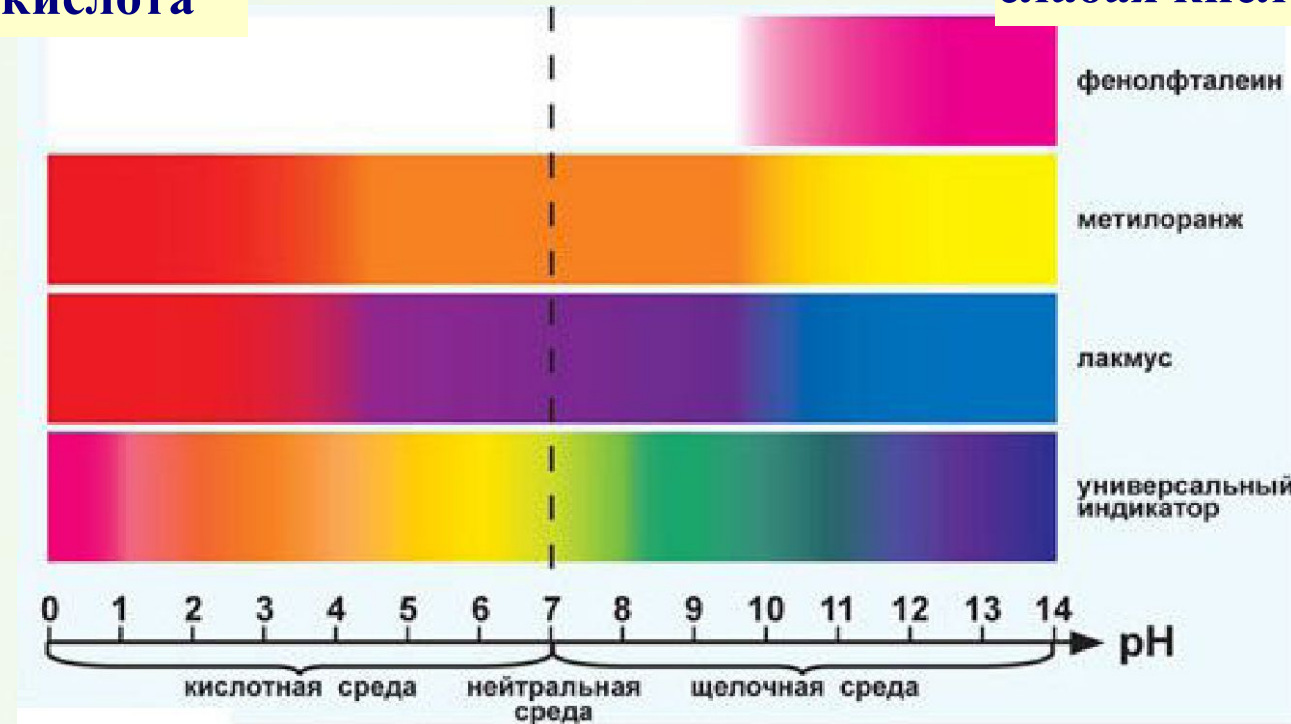
Изменение окраски индикаторов в зависимости от pH среды



слабое основание
сильная кислота



сильное основание
слабая кислота



сильное основание сильная кислота



$\Delta H_r > 0$ – эндотермический процесс \Rightarrow

с увеличением температуры гидролиз усиливается

Электрохимические процессы. Электродные потенциалы



ПЛАН ЛЕКЦИИ

- 1 Электрохимические процессы.**
- 2 Законы Фарадея.**
- 3 Электродные потенциалы.**
- 4 Стандартный электродный потенциал.**
- 5 Уравнение Нернста.**
- 6 Расчет равновесных потенциалов.**

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ:

! процессы взаимного превращения химической и электрической энергий.

две группы электрохимических устройств:

! Гальванический элемент,
топливный элемент

Электролизер

самопроизвольный процесс
 $\Delta G < 0$

Превращение химической энергии в электрическую

Превращение электрической энергии в химическую

! несамопроизвольный процесс
 $\Delta G > 0$

Общее:

- **окислительно-восстановительная реакция - электрохимическая реакция;**
- **пространственная локализация электронных переходов;**
- **процессы восстановления и окисления разделены.**

Электрохимическая система состоит:

**внешняя
цепь:**

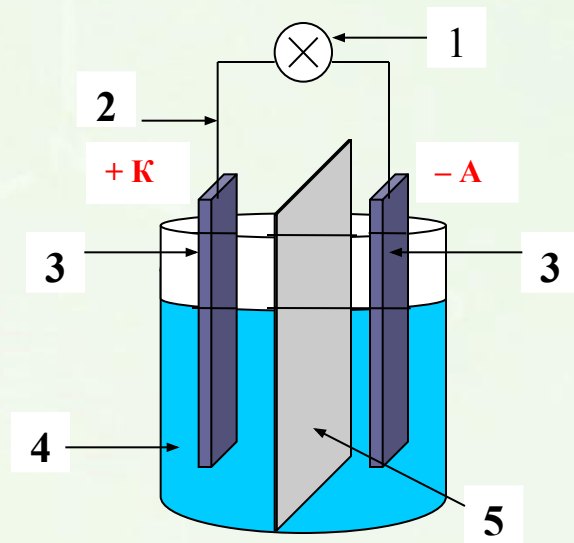
**металлические
проводники,
измерительные
приборы,
потребители**

**внутренняя
цепь:**

**два электрода,
ионный
проводник**

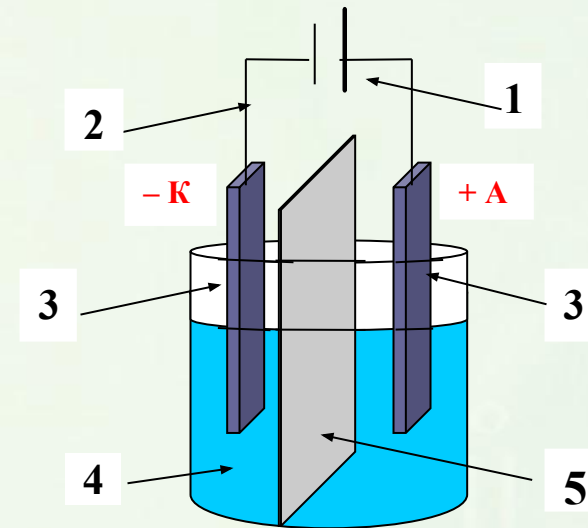
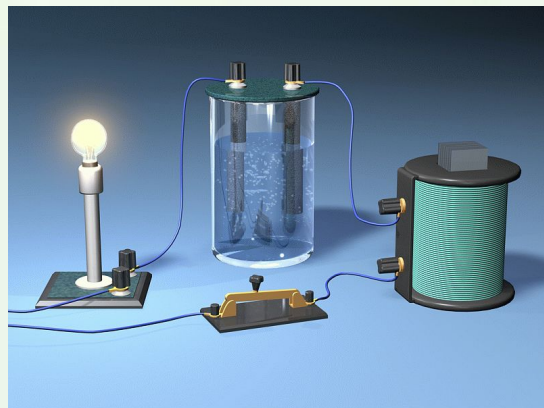
Электроды – металлические, полупроводниковые материалы или газовые.

Ионный проводник – раствор, расплав или твердый электролит.



Электрохимическая ячейка

- 1 – регистрирующий прибор
- 2 – провода внешней цепи
- 3 – электроды
- 4 – электролит
- 5 – диафрагма



Электролизер

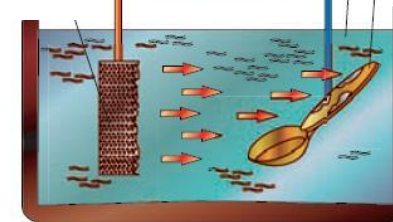
- 1 – источник тока
- 2 – провода внешней цепи
- 3 – электроды
- 4 – электролит
- 5 – диафрагма

ИСТОЧНИК ПОСТОЯННОГО
тока

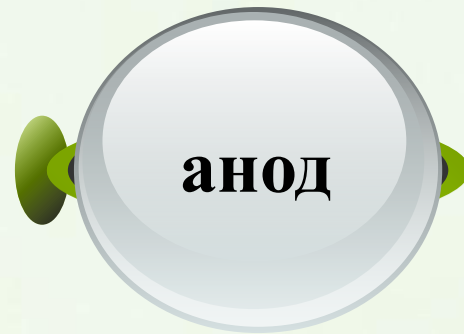
серебр
о

+ -

раствор
соли
серебра
латунная ложка



Электроды



анод



**Процесс
окисления
(отдача
электронов)**



катод



**Процесс
восстановления
(присоединение
электронов)**



ЗАКОНЫ ФАРАДЕЯ



**М. Фарадей
(1791 -1867)**

!
1. Масса или количество вещества, претерпевшего превращение на электроде при протекании постоянного тока, прямо пропорционально количеству прошедшего электричества



2. При прохождении через различные электролиты одного и того же количества электричества, массы веществ, участвующих в электродных реакциях, пропорциональны молярным массам их эквивалентов.

$$m(1) / m(2) = M_{\text{Э}}(1) / M_{\text{Э}}(2)$$

$$m(1) / M_{\text{Э}}(1) = m(2) / M_{\text{Э}}(2)$$

$$\nu_{\text{Э}}(1) \text{ моль экв.} = \nu_{\text{Э}}(2) \text{ моль экв.}$$

$$\nu_{\text{Э}}^{\text{К}} = \nu_{\text{Э}}^{\text{А}}$$

! На любое электрохимическое превращение 1 моль эквивалента вещества требуется одинаковое количество электричества, равное 96484 Кл (А · с) **!**

! F - фундаментальная физическая константа, равная произведению величины элементарного заряда на постоянную Авогадро N_A :

$$F = e \cdot N_A = 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 6 \cdot 10^{23} = \\ = 96484,56 \text{ Кл/моль} = 96500 \text{ Кл (А} \cdot \text{с)}$$

Для расчета массы вещества:



$$m = \frac{M \cdot q}{n \cdot F} = \frac{M_{\text{э}} \cdot I \cdot t}{F}$$

M – молярная масса вещества, г/моль;

n – число электронов, участвующих в процессе;

$M_{\text{э}} = M/n$ – молярная масса эквивалента вещества, г/моль;

q – количество электричества, А с, (А час);

I – ток, А;

t – время, с (час).

$$q = It$$

для расчета объема газообразных веществ:



$$V = \frac{V_{\text{в}} \cdot I \cdot t}{n \cdot F} = \frac{V \cdot I \cdot t}{F}$$

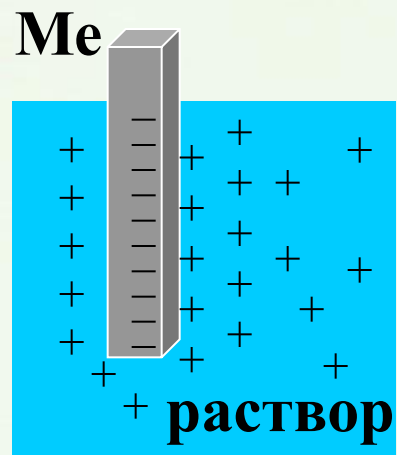
$V_{\text{Э}} = V_m / n$ – объем моль эквивалента газа, л/моль;

$V_m = 22,4$ - молярный объем газа, л/моль,

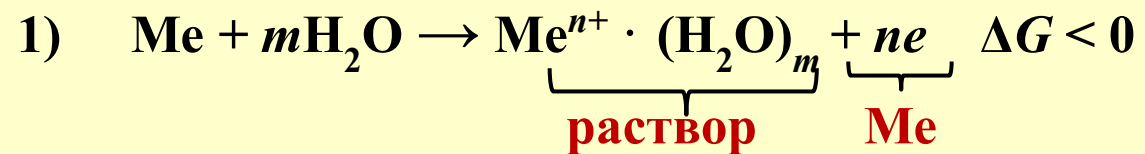
n – число электронов, участвующих в процессе образования газа.

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

При погружении Me в водный раствор собственных ионов:

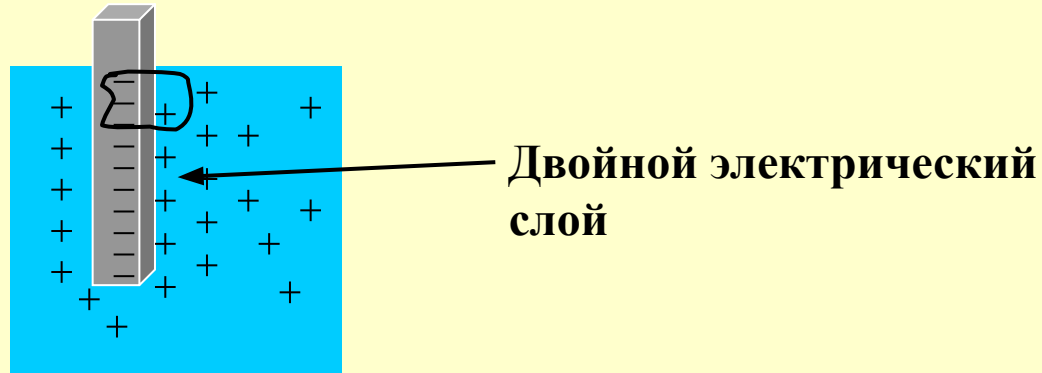


На границе раздела электрод - ионный проводник:



2) диффузия Me^{n+} в раствор;

3) образование **двойного электрического слоя**
на $Me (-)$, в растворе $(+)$;



4) на границе $Me -$ раствор возникает **скачок потенциалов**:

$$(\phi_2 - \phi_1) = E_{Me^{n+}/Me} - \text{электродный потенциал};$$

Знак потенциала – заряд на Me

1953 г – ИЮПАК (IUPAC *International Union of Pure and Applied Chemistry*)

5) устанавливается **равновесие:**



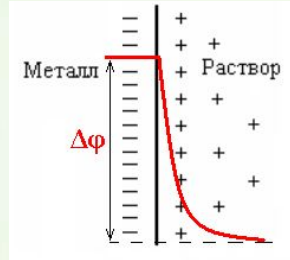
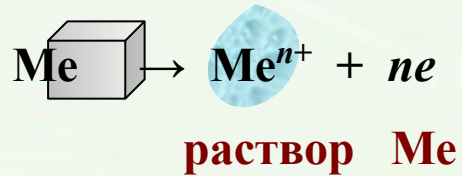
Возникает **равновесный электродный потенциал:** $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^{\text{p}}$

Величина потенциала $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^{\text{p}}$ зависит от:

- природы металла
- активности потенциалопределяющих ионов
- температуры

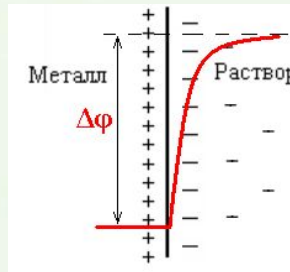
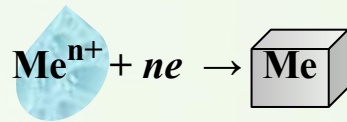
Случаи возникновения разности потенциалов на границе Me – раствор:

1) **Активные металлы** (Me - Fe, Zn) \Rightarrow переход ионов в раствор $\Rightarrow (-E)$



С поверхности металла положительно заряженные ионы Me^{n+} переходят в раствор, на поверхности металла образуется избыток электронов и металл имеет заряд (-).

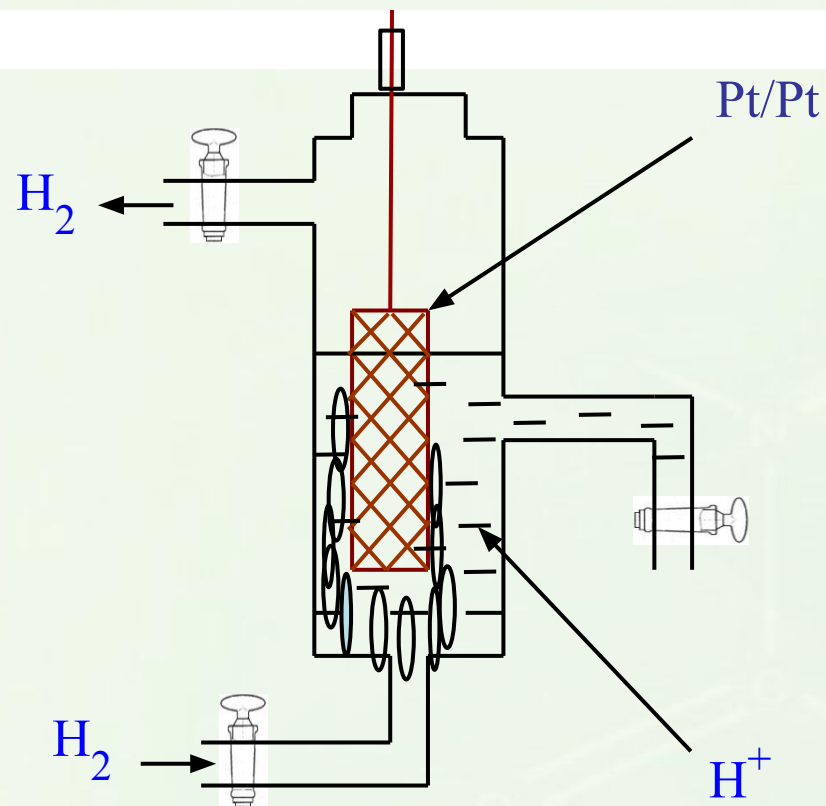
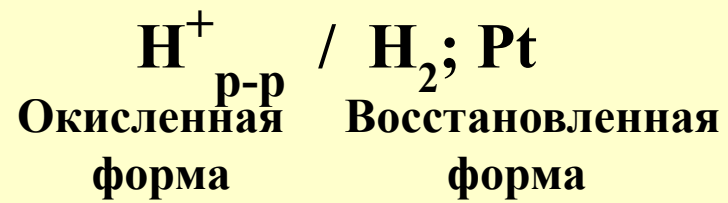
2) **Неактивные металлы** (Me- Cu, Ag) \Rightarrow адсорбция ионов из раствора на поверхность металла $\Rightarrow (+E)$

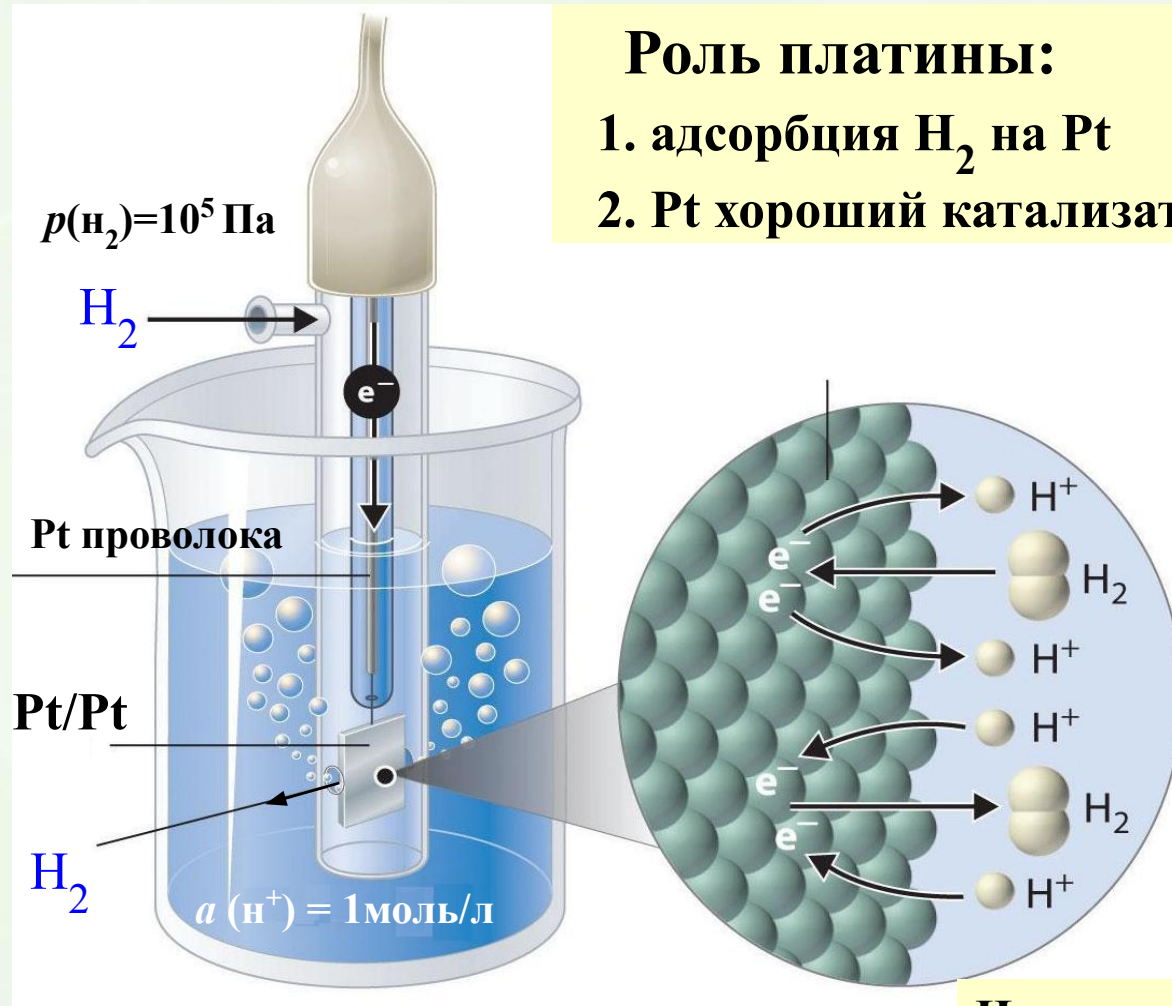


Переход ионов Me^{n+} на металл (адсорбция ионов из раствора), поверхность металла заряжается положительно, у поверхности располагаются противоионы.

3) **Благородные металлы** (Me - Au, Pt) \Rightarrow разность потенциалов не возникает за счет перехода ионов \Rightarrow может за счет адсорбции молекул газа \Rightarrow Их используют в качестве подложки для адсорбции газов в газовых электродах.

Водородный электрод

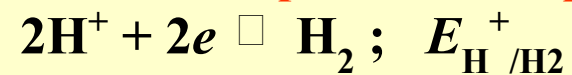




Роль платины:

1. адсорбция H_2 на Pt
2. Pt хороший катализатор реакции $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$

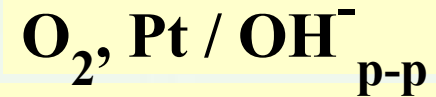
На границе Me - раствор –
потенциалопределяющая реакция:



Если $a(\text{H}^+) = 1$ моль/л и $p(\text{H}_2) = 10^5$ Па \Rightarrow
стандартный электродный потенциал $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$

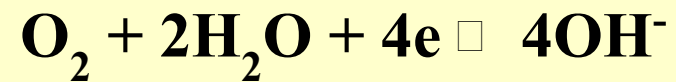


Кислородный электрод



окисленная форма восстановленная форма

На границе Ме-раствор -
потенциалопределяющая реакция:



Если $a(\text{OH}^-) = 1 \text{ моль/л}$ и $p(\text{O}_2) = 10^5 \text{ Па} \Rightarrow$

стандартный электродный потенциал $E^0_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 0,401 \text{ В}$



Равновесный электродный потенциал $E_{\text{Ox/Red}}^p$ – потенциал, возникающий при равновесии потенциалопределяющей реакции
(в отсутствии тока в цепи)

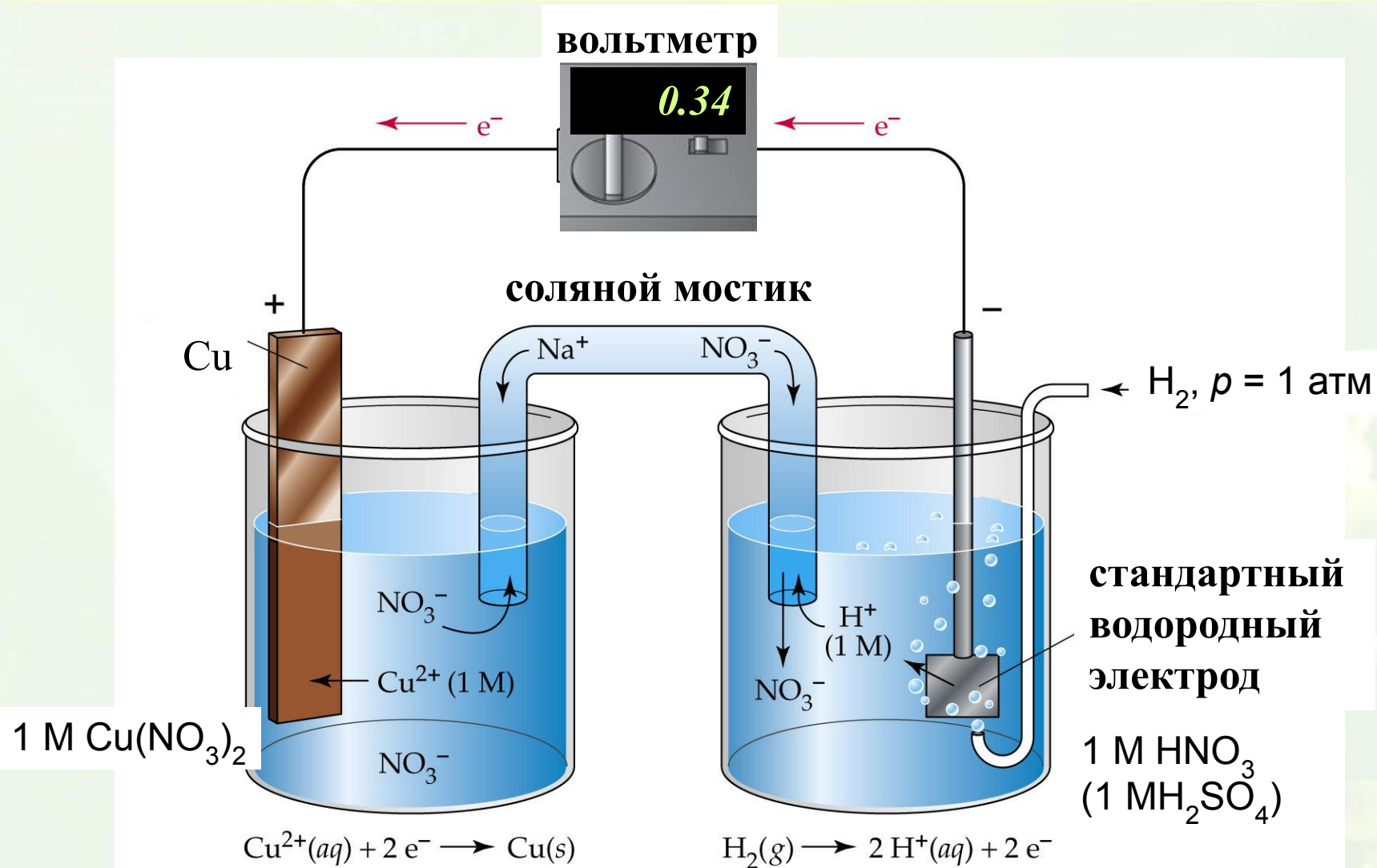


При протекании электрического тока электродный потенциал отличается от равновесного - $E_{\text{Ox/Red}}^i$

Индекс Ox/Red обозначает окисленная (Ox) и восстановленная (Red) формы вещества потенциалопределяющей реакции.

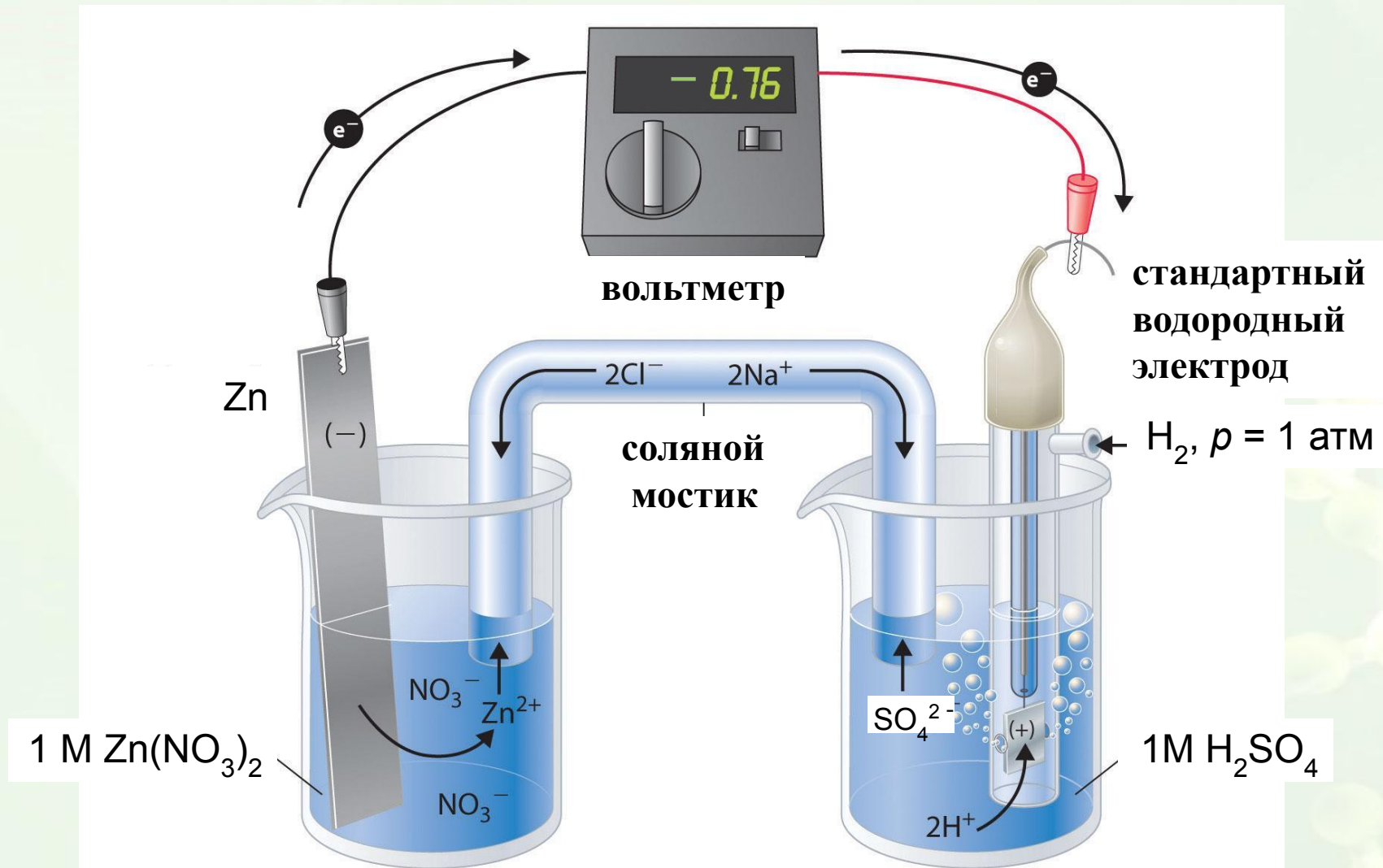
Абсолютное значение электродного потенциала определить нельзя.

Измеряют **относительные** значения электродных потенциалов: относительно **электрода сравнения**, потенциал которого известен.



Абсолютное значение электродного потенциала определить нельзя.

Измеряют **относительные** значения электродных потенциалов: относительно электрода сравнения, потенциал которого известен.



Стандартным электродным потенциалом $E^0_{\text{Ox/Red}}$ называется потенциал, когда окисленная и восстановленная формы потенциалоопределяющей реакции находятся в стандартном состоянии

(относительные давления $\bar{p}_{\text{газа}} = 1$ и активности $a_{\text{ионов}} = 1$)

Стандартные электродные потенциалы – табулированы. В таблице стандартных электродных потенциалов потенциалы расположены в порядке возрастания, что соответствует уменьшению восстановительной и повышению окислительной активности систем. Ряд металлов, расположенных в порядке возрастания их стандартных потенциалов E^0 называют рядом напряжений металлов.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

← Восстановительная способность ←																					
Li	K	Ba	Ca	Na	La	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Cd	Co	Ni	Sn	Pb	H ₂	Cu	Hg	Ag	Au
-3,04	-2,92	-2,90	-2,87	-2,71	-2,52	-2,36	-1,66	-1,18	-0,76	-0,74	-0,44	-0,40	-0,28	-0,26	-0,14	-0,13	0,00	+0,34	+0,79	+0,80	+1,52
Li ⁺	K ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	La ³⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Cd ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	H ⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Ag ⁺	Au ³⁺
→ Окислительная способность →																					

Водородная шкала стандартных потенциалов при 25⁰С - шкала относительных потенциалов (относительно потенциала водородного электрода).

Чем меньше потенциал, тем активнее (сильнее восстановительные свойства) частица

Стандартные потенциалы металлических и газовых электродов

→
реакция
восстановления

←
реакция
окисления

Электрод	Электродная реакция	E^0 , В
Li ⁺ /Li	Li ⁺ + e ⇌ Li	-3,045
Rb ⁺ /Rb	Pb ⁺ + e ⇌ Pb	-2,925
K ⁺ /K	K ⁺ + e ⇌ K	-2,925
Cs ⁺ /Cs	Cs ⁺ + e ⇌ Cs	-2,923
Ra ²⁺ /Ra	Ra ²⁺ + 2e ⇌ Ra	-2,916
Ba ²⁺ /Ba	Ba ²⁺ + 2e ⇌ Ba	-2,906
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2e ⇌ Ca	-2,866
Na ⁺ /Na	Na ⁺ + e ⇌ Na	-2,714
La ³⁺ /La	La ³⁺ + 3e ⇌ La	-2,522
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2e ⇌ Mg	-2,363
Be ²⁺ /Be	Be ²⁺ + 2e ⇌ Be	-1,847
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3e ⇌ Al	-1,662
Ti ²⁺ /Ti	Ti ²⁺ + 2e ⇌ Ti	-1,628
V ²⁺ /V	V ²⁺ + 2e ⇌ V	-1,186
Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2e ⇌ Mn	-1,180
Cr ²⁺ /Cr	Cr ²⁺ + 2e ⇌ Cr	-0,913
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e ⇌ Zn	-0,763
Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3e ⇌ Cr	-0,744
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e ⇌ Fe	-0,440
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2e ⇌ Cd	-0,403
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2e ⇌ Co	-0,277
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e ⇌ Ni	-0,250
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2e ⇌ Sn	-0,136
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2e ⇌ Pb	-0,126
Fe ³⁺ /Fe	Fe ³⁺ + 3e ⇌ Fe	-0,036
H ⁺ /H ₂	H ⁺ + e ⇌ 1/2 H ₂	+0,000
Ge ²⁺ /Ge	Ge ²⁺ + 2e ⇌ Ge	+0,010
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e ⇌ Cu	+0,337
O ₂ /OH ⁻	1/2 O ₂ + H ₂ O + 2e ⇌ 2OH ⁻	+0,401
Cu ⁺ / Cu	Cu ⁺ + e ⇌ Cu	+0,521
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e ⇌ Ag	+0,799
Hg ²⁺ /Hg	Hg ²⁺ + 2e ⇌ Hg	+0,854
Pd ²⁺ /Pd	Pd ²⁺ + 2e ⇌ Pd	+0,987
Br ₂ /Br ⁻	1/2 Br ₂ + e ⇌ Br ⁻	+1,065
Pt ²⁺ /Pt	Pt ²⁺ + 2e ⇌ Pt	+1,200
O ₂ / H ₂ O	O ₂ + 4H ⁺ + 4 e ⇌ 2H ₂ O	+1,229
Cl ₂ /Cl ⁻	1/2 Cl ₂ + e ⇌ Cl ⁻	+1,359
Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ + 3e ⇌ Au	+1,498
Au ⁺ /Au	Au ⁺ + e ⇌ Au	+1,691
H ₂ /H ⁻	1/2 H ₂ + e ⇌ H ⁻	+2,200
F ₂ /F ⁻	1/2 F ₂ + e ⇌ F ⁻	+2,866