

# 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 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 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

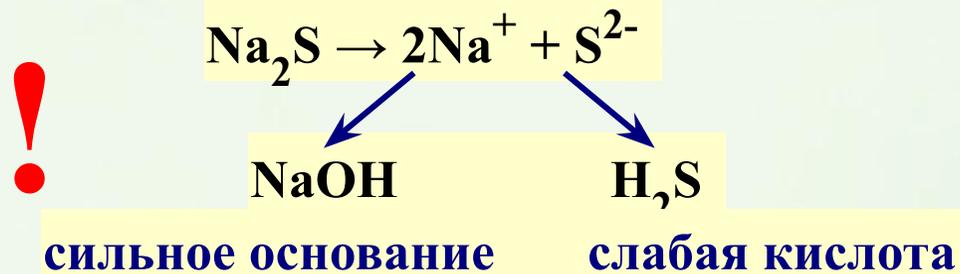


сильная кислота





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

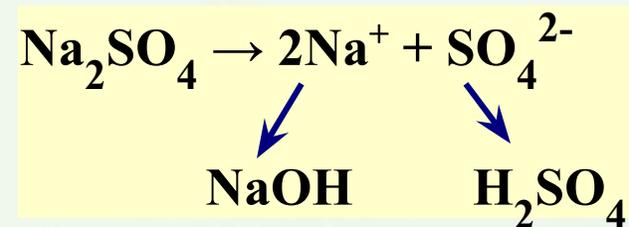


**Гидролиз по ступеням:**



**pH > 7**

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



**сильное основание**

**сильная кислота**

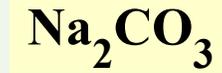
**раствор нейтральный: pH ≈ 7**



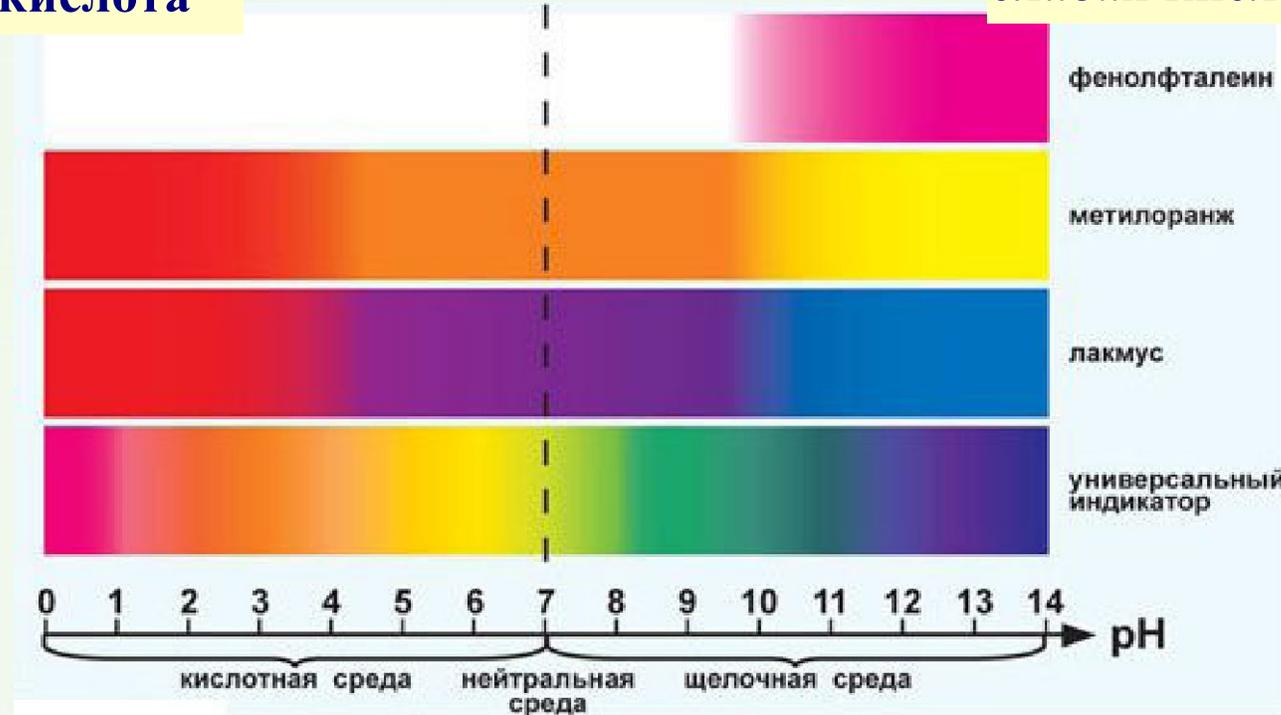
# Изменение окраски индикаторов в зависимости от pH среды



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:**

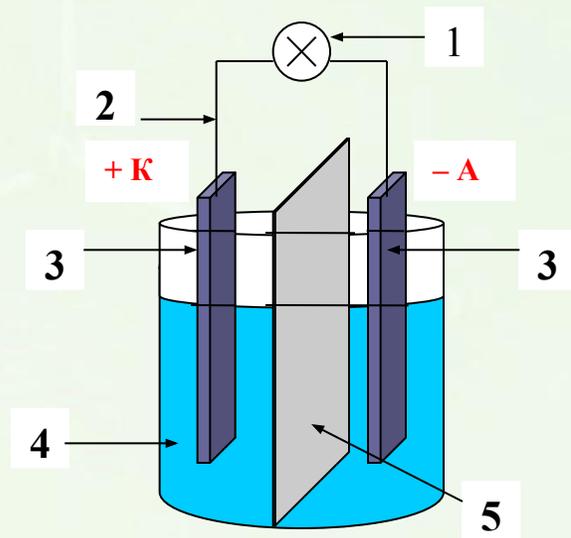
**металлические  
проводники,  
измерительные  
приборы,  
потребители**

**внутренняя  
цепь:**

**два электрода,  
ионный  
проводник**

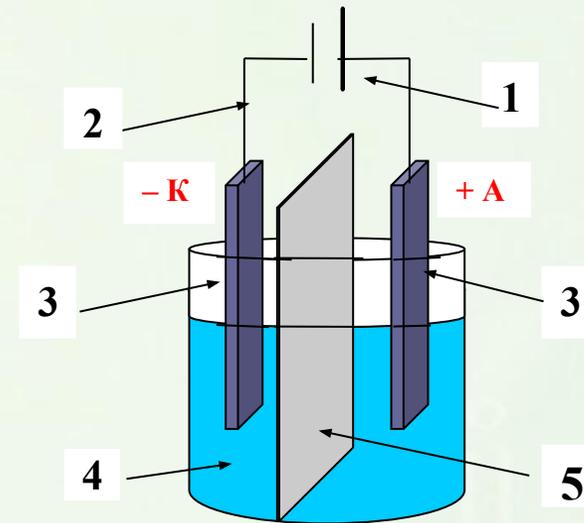
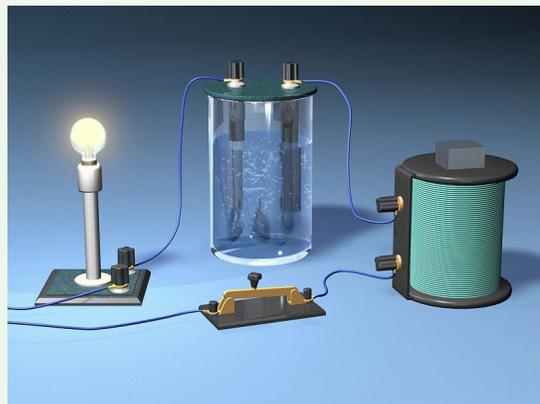
**Электроды – металлические, полупроводниковые материалы или газовые.**

**Ионный проводник – раствор, расплав или твердый электролит.**



### Электрохимическая ячейка

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



### Электролизер

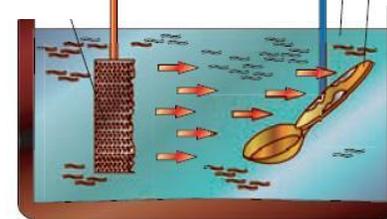
- 1 – источник тока
- 2 – провода внешней цепи
- 3 – электроды
- 4 – электролит
- 5 – диафрагма

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:



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

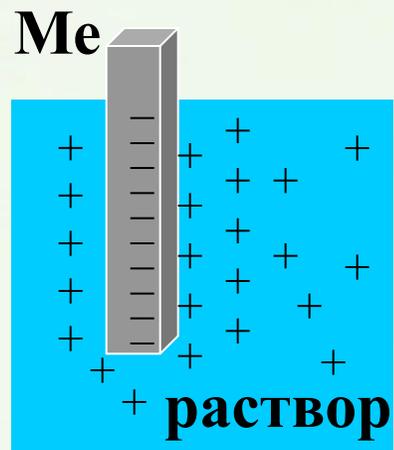
$V_{\text{Э}} = V_m / n$  – объем моль эквивалента газа, л/моль;

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

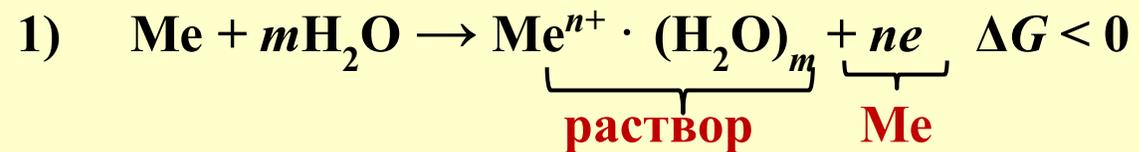
$n$  – число электронов, участвующих в процессе образования газа.

# ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

При погружении Me в водный раствор собственных ионов:

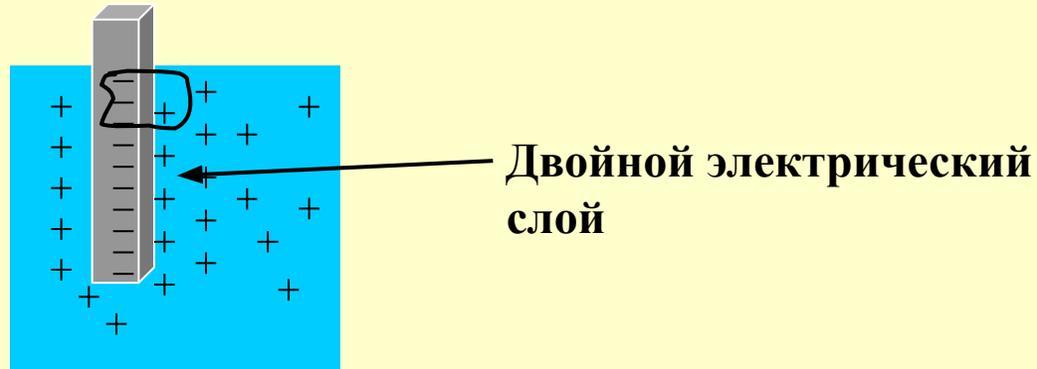


На границе раздела электрод - ионный проводник:



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:**



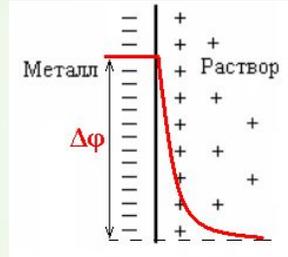
Возникает **равновесный электродный потенциал:**  $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^{\text{p}}$

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

- природы металла
- активности потенциалопределяющих ионов
- температуры

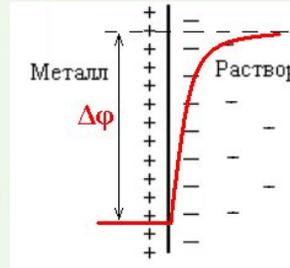
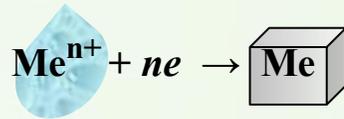
Случаи возникновения разности потенциалов на границе Me – раствор:

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



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

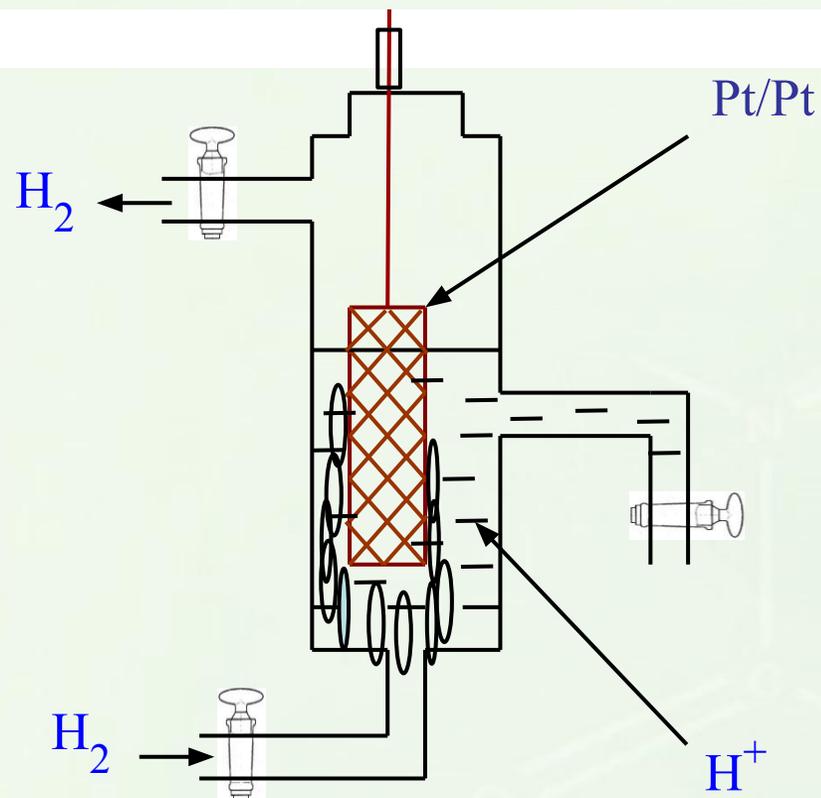
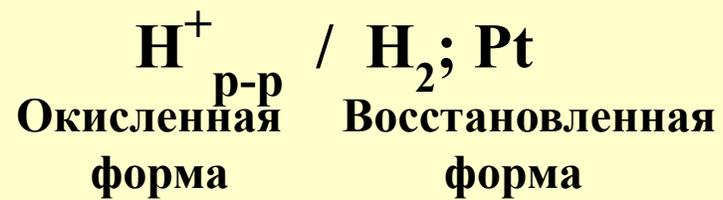
2) **Неактивные металлы** (Me- Cu, Ag)  $\Rightarrow$  адсорбция ионов из раствора на поверхность металла  $\Rightarrow (+E)$

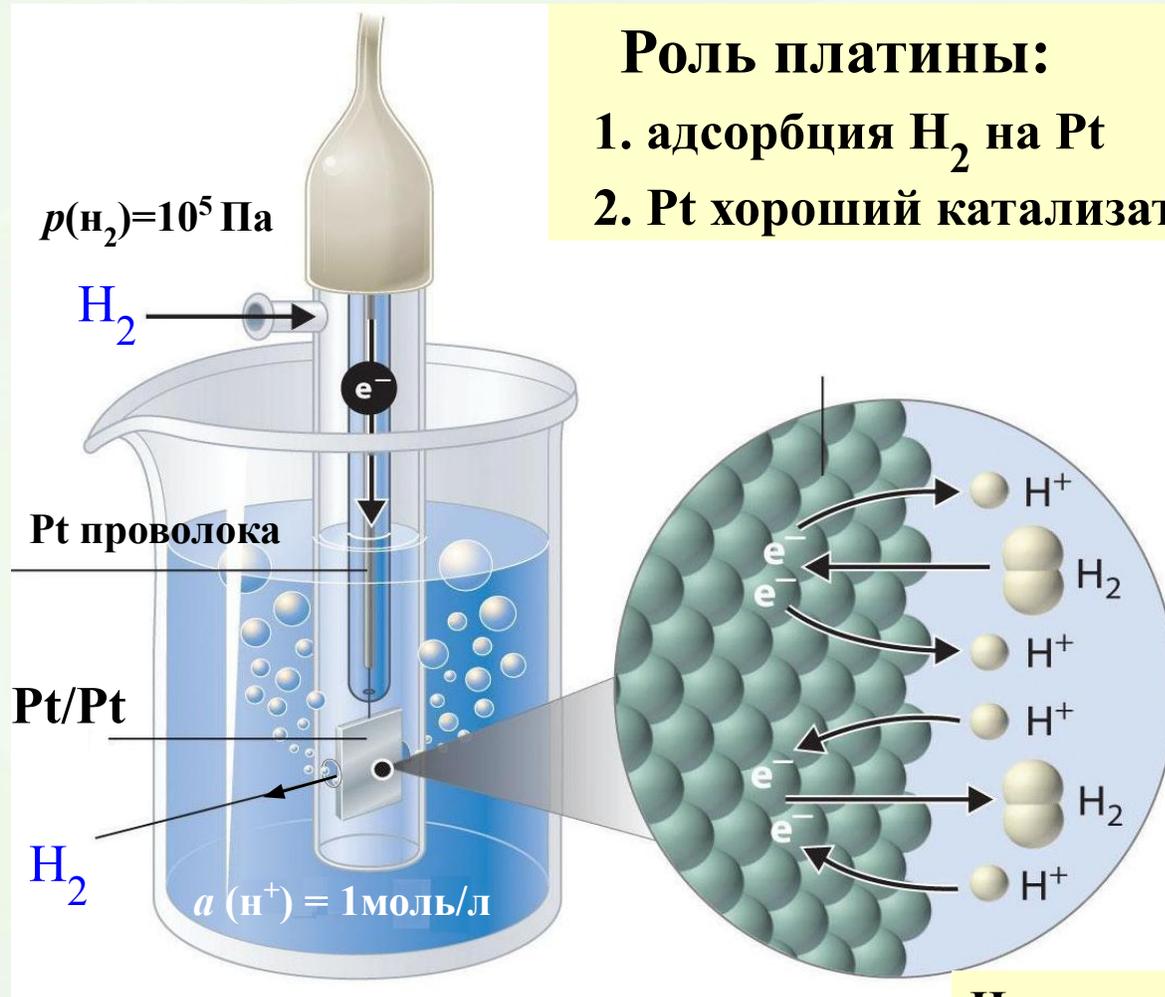


Переход ионов  $\text{Me}^{n+}$  на металл (адсорбция ионов из раствора), поверхность металла заряжается положительно, у поверхности располагаются противоионы.

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

На границе Me - раствор –  
**потенциалопределяющая реакция:**  
 $2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$ ;  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^+$

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

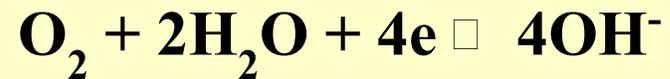


## Кислородный электрод



окисленная форма      восстановленная форма

На границе Ме-раствор -  
**потенциалопределяющая реакция:**

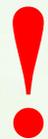


Если  $a(\text{OH}^-) = 1 \text{ моль/л}$  и  $p(\text{O}_2) = 10^5 \text{ Па} \Rightarrow$

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)

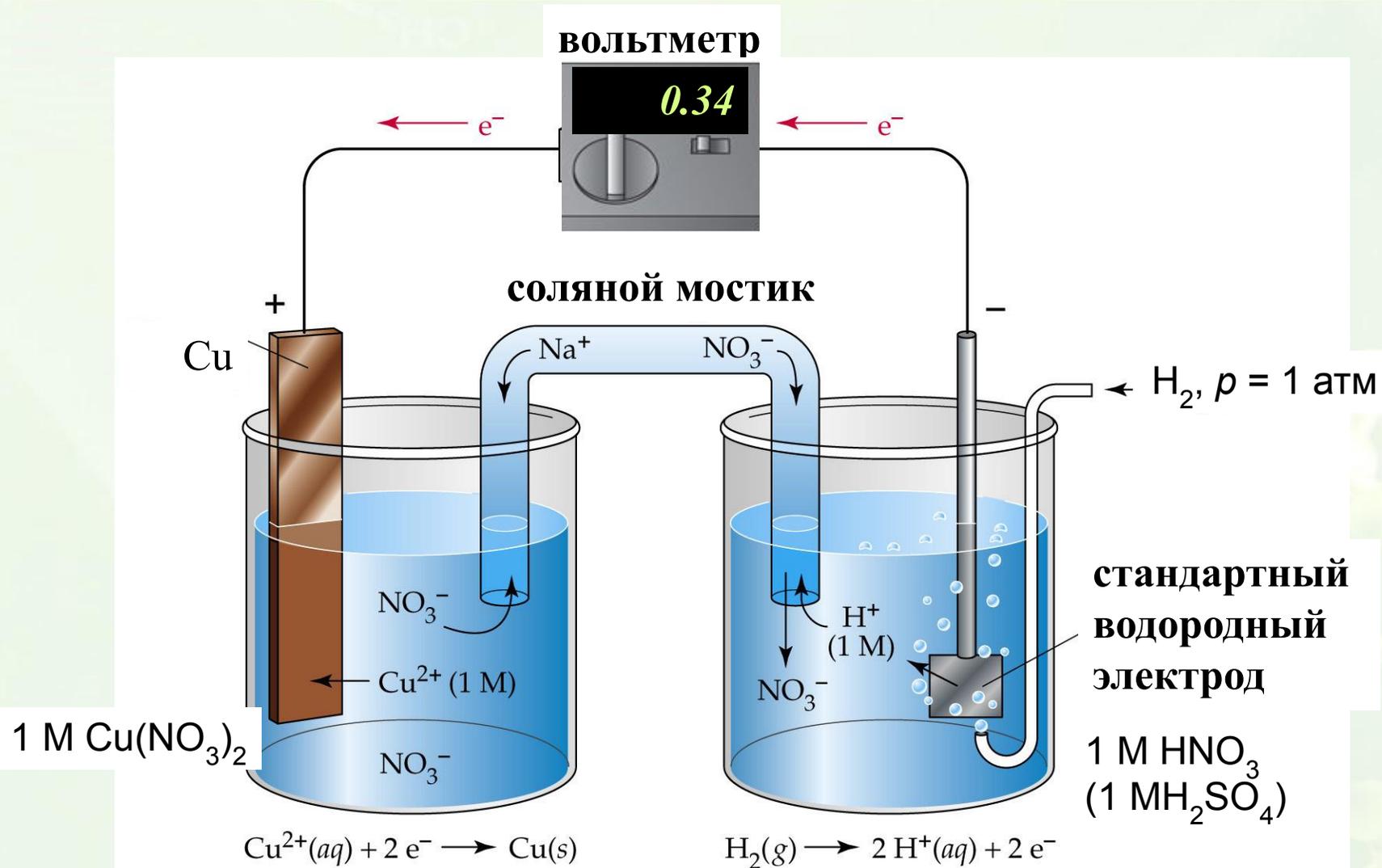


При протекании электрического тока электродный потенциал отличается от равновесного -  $E_{\text{Ox/Red}}^i$

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

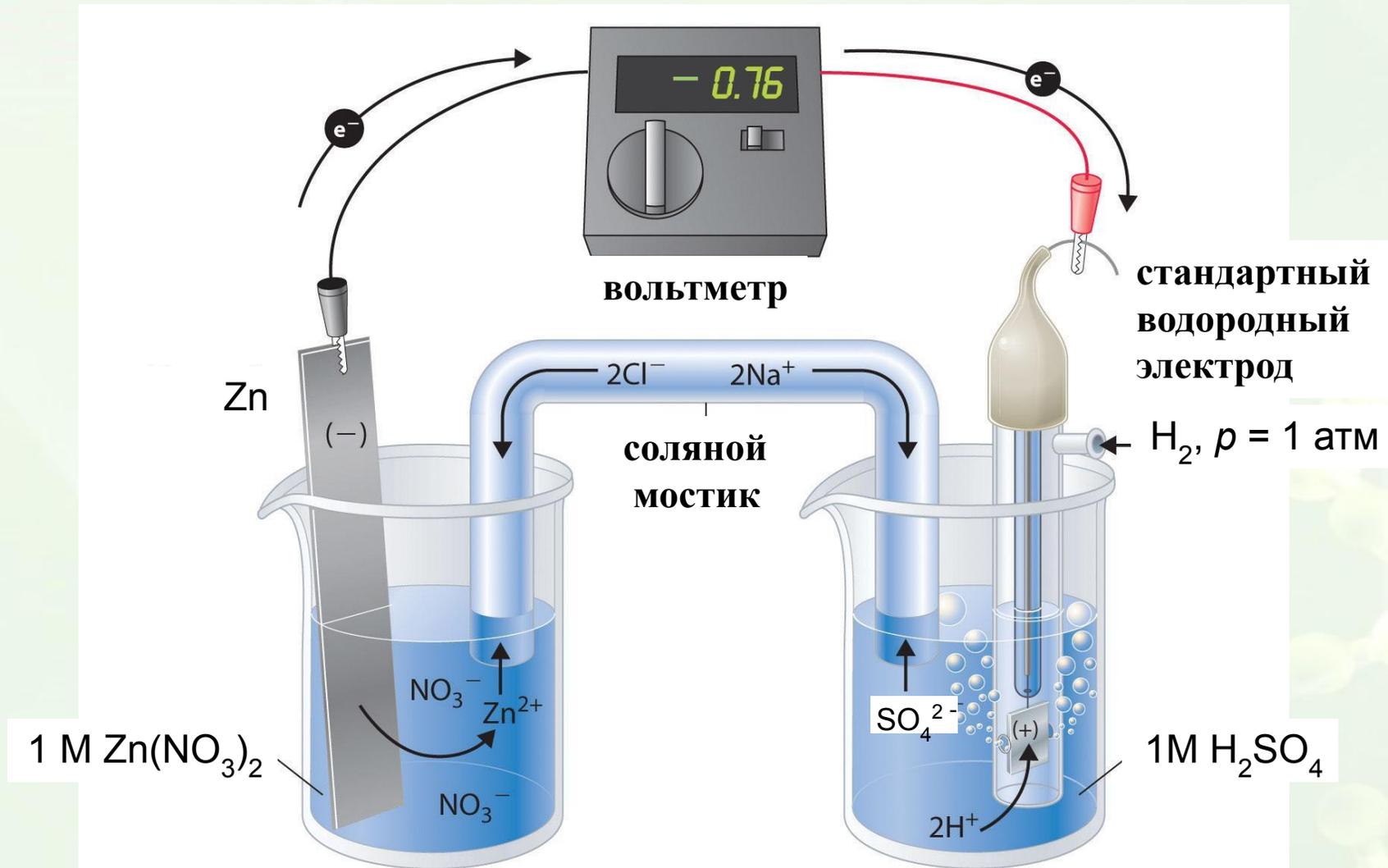
Абсолютное значение электродного потенциала определить нельзя.

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 <sub>2</sub> | 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 <sup>+</sup>                   | K <sup>+</sup> | Ba <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Na <sup>+</sup> | La <sup>3+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Al <sup>3+</sup> | Mn <sup>2+</sup> | Zn <sup>2+</sup> | Cr <sup>3+</sup> | Fe <sup>2+</sup> | Cd <sup>2+</sup> | Co <sup>2+</sup> | Ni <sup>2+</sup> | Sn <sup>2+</sup> | Pb <sup>2+</sup> | H <sup>+</sup> | Cu <sup>2+</sup> | Hg <sup>2+</sup> | Ag <sup>+</sup> | Au <sup>3+</sup> |
| → Окислительная способность →     |                |                  |                  |                 |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                |                  |                  |                 |                  |

Водородная шкала стандартных потенциалов при 25<sup>0</sup>С - 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 <sup>+</sup> /Li               | Li <sup>+</sup> + e ⇌ Li                                      | -3,045    |
| Rb <sup>+</sup> /Rb               | Pb <sup>+</sup> + e ⇌ Pb                                      | -2,925    |
| K <sup>+</sup> /K                 | K <sup>+</sup> + e ⇌ K  | -2,925    |
| Cs <sup>+</sup> /Cs               | Cs <sup>+</sup> + e ⇌ Cs                                      | -2,923    |
| Ra <sup>2+</sup> /Ra              | Ra <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Ra                                    | -2,916    |
| Ba <sup>2+</sup> /Ba              | Ba <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Ba                                    | -2,906    |
| Ca <sup>2+</sup> /Ca              | Ca <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Ca                                    | -2,866    |
| Na <sup>+</sup> /Na               | Na <sup>+</sup> + e ⇌ Na                                      | -2,714    |
| La <sup>3+</sup> /La              | La <sup>3+</sup> + 3e ⇌ La                                    | -2,522    |
| Mg <sup>2+</sup> /Mg              | Mg <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Mg                                    | -2,363    |
| Be <sup>2+</sup> /Be              | Be <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Be                                    | -1,847    |
| Al <sup>3+</sup> /Al              | Al <sup>3+</sup> + 3e ⇌ Al                                    | -1,662    |
| Ti <sup>2+</sup> /Ti              | Ti <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Ti                                    | -1,628    |
| V <sup>2+</sup> /V                | V <sup>2+</sup> + 2e ⇌ V                                      | -1,186    |
| Mn <sup>2+</sup> /Mn              | Mn <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Mn                                    | -1,180    |
| Cr <sup>2+</sup> /Cr              | Cr <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Cr                                    | -0,913    |
| Zn <sup>2+</sup> /Zn              | Zn <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Zn                                    | -0,763    |
| Cr <sup>3+</sup> /Cr              | Cr <sup>3+</sup> + 3e ⇌ Cr                                    | -0,744    |
| Fe <sup>2+</sup> /Fe              | Fe <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Fe                                    | -0,440    |
| Cd <sup>2+</sup> /Cd              | Cd <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Cd                                    | -0,403    |
| Co <sup>2+</sup> /Co              | Co <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Co                                    | -0,277    |
| Ni <sup>2+</sup> /Ni              | Ni <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Ni                                    | -0,250    |
| Sn <sup>2+</sup> /Sn              | Sn <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Sn                                    | -0,136    |
| Pb <sup>2+</sup> /Pb              | Pb <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Pb                                    | -0,126    |
| Fe <sup>3+</sup> /Fe              | Fe <sup>3+</sup> + 3e ⇌ Fe                                    | -0,036    |
| H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>    | H <sup>+</sup> + e ⇌ 1/2 H <sub>2</sub>                       | +0,000    |
| Ge <sup>2+</sup> /Ge              | Ge <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Ge                                    | +0,010    |
| Cu <sup>2+</sup> /Cu              | Cu <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Cu                                    | +0,337    |
| O <sub>2</sub> /OH <sup>-</sup>   | 1/2 O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + 2e ⇌ 2OH <sup>-</sup> | +0,401    |
| Cu <sup>+</sup> / Cu              | Cu <sup>+</sup> + e ⇌ Cu                                      | +0,521    |
| Ag <sup>+</sup> /Ag               | Ag <sup>+</sup> + e ⇌ Ag                                      | +0,799    |
| Hg <sup>2+</sup> /Hg              | Hg <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Hg                                    | +0,854    |
| Pd <sup>2+</sup> /Pd              | Pd <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Pd                                    | +0,987    |
| Br <sub>2</sub> /Br <sup>-</sup>  | 1/2 Br <sub>2</sub> + e ⇌ Br <sup>-</sup>                     | +1,065    |
| Pt <sup>2+</sup> /Pt              | Pt <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Pt                                    | +1,200    |
| O <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O | O <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4 e ⇌ 2H <sub>2</sub> O    | +1,229    |
| Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup>  | 1/2 Cl <sub>2</sub> + e ⇌ Cl <sup>-</sup>                     | +1,359    |
| Au <sup>3+</sup> /Au              | Au <sup>3+</sup> + 3e ⇌ Au                                    | +1,498    |
| Au <sup>+</sup> /Au               | Au <sup>+</sup> + e ⇌ Au                                      | +1,691    |
| H <sub>2</sub> /H <sup>-</sup>    | 1/2 H <sub>2</sub> + e ⇌ H <sup>-</sup>                       | +2,200    |
| F <sub>2</sub> /F <sup>-</sup>    | 1/2 F <sub>2</sub> + e ⇌ F <sup>-</sup>                       | +2,866    |