

10. Растворы электролитов

При измерении рассмотренных ранее параметров растворов – понижения температуры замерзания ΔT_z раствора по сравнению с чистым растворителем, повышения температуры кипения ΔT_k , осмотического давления π – обнаружено, что вещества, растворы которых проводят электрический ток, дают завышенные значения. Следовательно, в растворах электропроводных веществ содержится больше частиц, чем в растворе, например, сахара при той же концентрации в моль/л.

Вещества, которые в растворе или в расплаве частично или полностью распадаются на ионы и проводят электрический ток за счет движения ионов, называются **электролитами**.

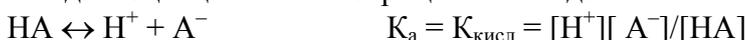
Сам факт диссоциации был известен раньше – еще в 1834 г. М.Фарадей [1] сформулировал законы электролиза и тогда же предложил термины “ион”, “катион”, “анион”. Однако до работ **Аррениуса** [2] (1887) считалось, что диссоциация электролитов возможна только под действием электрического поля.

Степень диссоциации α :

$$\alpha = \frac{\text{(число диссоциированных молекул)}}{\text{(общее число молекул растворенного в-ва)}}$$

Электролиты делят на сильные ($\alpha \approx 1$) и слабые ($\alpha \ll 1$)

Для слабых электролитов в справочных таблицах обычно приводят константы диссоциации или их отрицательные десятичные логарифмы.



$$pK_{\text{кисл}} = -\lg(K_{\text{кисл}})$$

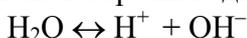
Для уксусной кислоты $K_{\text{кисл}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $pK_{\text{кисл}} = 4,8$

Для описания **кисотно-основных равновесий** в водных растворах вполне пригодна **классическая теория Аррениуса**:

Кислотой называют электролит, диссоциирующий в растворах с образованием ионов H^+ ; *основанием* называют электролит, диссоциирующий в воде с образованием гидроксид-ионов OH^- . *Амфолитом (амфотерным гидроксидом)* называют электролит, диссоциирующий в воде с образованием как ионов H^+ , так и ионов OH^- .

Протолитическое равновесие в воде.

Вода может обратимо диссоциировать:



Константа равновесия диссоциации:
$$K_p = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

При постоянной температуре в разбавленных растворах концентрация воды в воде $[H_2O]$ постоянная и равна 55,5 моль/л (1000 г/18 г*моль). Поэтому константой можно считать и произведение $K_p[H_2O]$:

$$K_p[H_2O] = K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \text{ (при } 25^\circ\text{C)}.$$

Тогда $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$. На практике из-за удобства измерения и записи используют величину **pH = -lg [H⁺]**

¹ Фарадей (Faraday), Майкл. (1791 – 1867) английский физик, химик и физико-химик, основоположник учения об электромагнитном поле.

² Сванте Август Аррениус (1859-1927) шведский физхимик, разработал теорию электролитической диссоциации в 1887 г

Для чистой воды при стандартных условиях $pH = 7$
При $pH > 7$ раствор щелочной;
при $pH < 7$ раствор кислый

10.1. История возникновения pH – показателя кислотности

В 1901—1938 гг химическим отделом Карлсбергской лаборатории руководил Сёренсен, (Sorensen) Серен Петер Лауриц (1868 — 1939), датский физико-химик и биохимик, член Датской королевской академии наук. В 1909 г. он впервые использовал **водородный показатель раствора pH** , где p – начальная буква слов *Potenz* (немец.) и *puissance* (фр.), которые переводят на английский как *power* или *potency*, а на русский – показатель. Соответственно используются словосочетания *power of Hydrogen*, *potency of Hydrogen* и др. В дальнейшем, по-видимому, для упрощения типографского набора, символ pH был заменён на pH . Сёренсен одним из первых применил для измерения кислотности электрохимические электроды. Он использовал два электрода: один – платиновый, помещённый в водородную струю, другой – каломельный. Этот метод давал точные результаты, но сложность аппаратуры мешала внедрению его в практику.

В том же 1909 г. вышла статья Ф.Габера и С.Клеменевича о стеклянном электроде в журнале *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. Leipzig 1909. Стеклянный электрод быстро вошел в практику измерений кислотности.

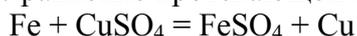
10.2. Расчет pH в растворах сильных кислот и оснований

Диссоциация сильной кислоты полная: $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$
Считаем диссоциацию полной ($\alpha = 100\%$): $[H^+] = [HCl]$
 $pH = -\lg [HCl]$

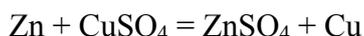
Диссоциация сильного основания полная: $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$
Считаем диссоциацию полной ($\alpha = 100\%$): $[OH^-] = [NaOH]$
Вводим определение $pOH = -\lg [OH^-]$
 $pOH = -\lg [NaOH]$;
при $25^\circ C$ $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$ $pH + pOH = 14$
 $pH = 14 - pOH$

11. Реакции с переносом электронов. Электрохимия

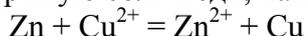
Если опустить железный (стальной) гвоздь в раствор медного купороса (сульфата меди), то гвоздь быстро станет «медным» - покроется красноватым слоем металлической меди. Уравнение протекающей химической реакции:



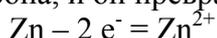
Аналогичная реакция протекает и с металлическим цинком в растворе сульфата меди:



Это же уравнение мы можем записать в сокращенном ионном виде, учитывая, что сульфат-ион не принимает участия в процессе (можно вместо сульфата меди взять другую растворимую соль меди, например, хлорид):



По этому уравнению получается, что у нейтрального атома цинка забирают два электрона, и он превращается в ион цинка:



Эти электроны забирает себе ион меди, превращаясь в нейтральную медь:
 $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Cu}$

Процесс отдачи электронов принято называть **окислением**, процесс принятия электронов – **восстановлением**. Частица, которая забирает (принимает) электроны, называется **окислителем**, частица, отдающая электроны – **восстановителем**. В целом химические процессы, связанные с переносом электронов, называют **окислительно-восстановительными реакциями**.

Таким образом, взаимодействие металлического цинка с раствором соли меди сводится к переносу электронов. Этот перенос электронов можно наблюдать в виде электрического тока, если создать замкнутую электрическую цепь:

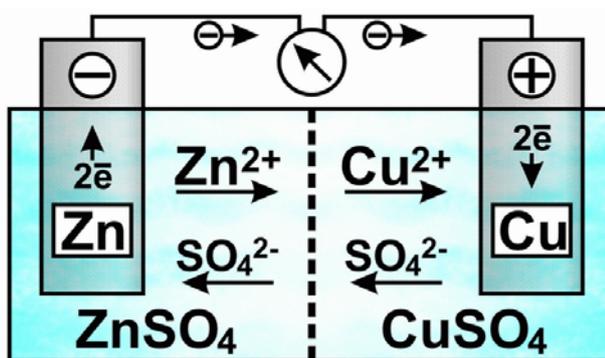


Рисунок 11. Схема медно-цинкового гальванического [3] элемента

В этой цепи цинковый электрод погружен в раствор сульфата цинка, медный электрод – в раствор сульфата меди. Растворы разделены пористой мембраной, чтобы не происходило перемешивания. Цинк не реагирует с сульфатом цинка, а медь – с сульфатом меди. Взаимодействие с переносом электронов начинается, если цинковый и медный электроды соединить проводником.

Цинковый электрод при этом растворяется, на медном образуется осадок меди. Гальванический элемент будет работать до тех пор, пока весь цинковый электрод не растворится, т. е. перейдет в состояние ионов Zn^{2+} . После этого электрический ток прекращается. Разность потенциалов (напряжение) между электродами достигает примерно 1,1 В.

Впервые медно-цинковый элемент в качестве практического источника электрического тока начали применять Джон Фредерик Даниель (1836 г.) и Борис Семёнович Якоби (1837 г.). До этого были широко распространены «вольтовые столбы», составленные из медных и серебряных монет, переложенных смоченной уксусом тряпкой. Принцип работы «вольтовых столбов» тот же – перенос электронов от одного металла к другому.

На рубеже XIX – XX вв. были проведены систематические электрохимические исследования. В качестве стандарта электрохимического потенциала с величиной 0,0 В был принят водородный электрод:

³ Гальвани (Galvani) Луиджи (Алоизий) (1737 — 1798), итальянский анатом и физиолог, один из основателей учения об электричестве, основоположник *электрофизиологии*. В 1771 начал опыты по животному электричеству; обратил внимание на то, что мышца сокращается при одновременном прикосновении к ней двух разных металлов. Эти опыты были правильно объяснены А. Вольтаи способствовали изобретению нового источника тока — гальванического элемента.

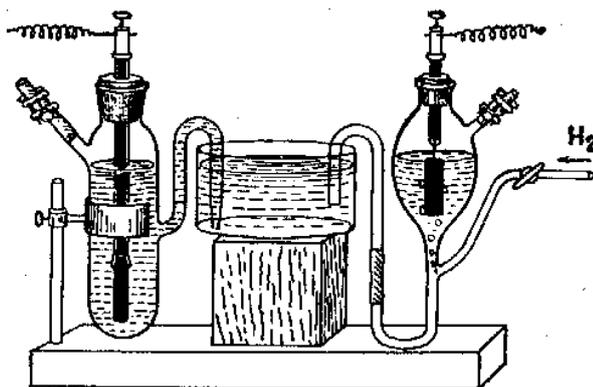


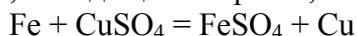
Рисунок 12. Схема измерения потенциала металла (слева) по отношению к водородному электроду (справа)

На основании подобных измерений составлен ряд стандартных электрохимических потенциалов. Металл при измерении находится в растворе его соли с концентрацией 1 моль/л, при давлении 1 атм, температуре 25⁰С.

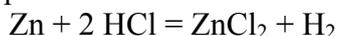
Краткий ряд стандартных электрохимических потенциалов

Li	K	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Co	Ni	Pb	H	Cu	Hg	Ag	Pt	Au
-3,0	-2,93	-2,87	-2,71	-2,37	-1,7	-1,19	-0,76	-0,74	-0,45	-0,28	-0,26	-0,13	0	+0,34	+0,80	+0,80	+1,2	+1,5

Металл, находящийся левее в этом ряду, может вытеснить из соли в растворе металл, находящийся правее, если оба металла не реагируют с холодной водой.



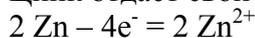
Металл, находящийся левее водорода, способен вытеснить водород из кислоты в растворе.



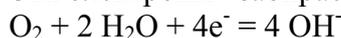
Разность электрохимических потенциалов металлов имеет важное практическое значение. Например, сталь покрывают более активным цинком («оцинковка»). При этом сталь не подвергается **коррозии** – разрушению в результате взаимодействия с воздухом и водой, пока не прореагирует весь цинк на ее поверхности. Электроны цинка переходят к более электроположительному железу, ионы цинка образуют продукты реакции с водой и воздухом. Суммарный процесс:



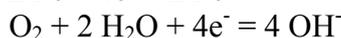
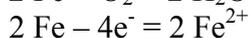
Цинк отдает свои электроны железу:



Эти электроны «забирает» кислород воздуха:



Стандартный потенциал олова (-0,14 В) более положительный, чем у железа (-0,45 В). Поэтому олово лучше сопротивляется коррозии, и им покрывают консервные банки. Если выбросить использованную консервную банку, она может лежать без разрушения десятки лет. Но если ее обжечь в костре, когда легкоплавкое олово стекает с большей части поверхности стали, возникает процесс электрохимической коррозии стали. В первую очередь разрушается железо, отдающее свои электроны олову:



В результате обожженная консервная банка разрушается в природных условиях в течение года.

В настоящее время широко применяются следующие виды гальванических элементов, преобразующих энергию химической реакции в электрический ток:

Элемент Лекланше (Ж.Лекланше, 1865 г.) или «солевая» батарейка:

Электролит – крахмальная паста с хлористым аммонием NH_4Cl

При работе этого элемента цинк отдает свои электроны марганцу.

Реакция: $2 \text{MnO}_2 + 2 \text{NH}_4\text{Cl} + \text{Zn} = 2 \text{MnOOH} + \text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Свежий имеет напряжение от 1,55 до 1,85 В; емкость 0,5-0,8 А*ч для формата АА

“Щелочные” (Alkaline) батарейки. Мировое производство 7-9 млрд штук в год.

Электролит – 40%-ный раствор гидроксида калия KOH со специальными добавками. При работе этого элемента, как и в элементе Лекланше, цинк отдает свои электроны марганцу.

Реакция: $2 \text{MnO}_2 + \text{Zn} + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{MnOOH} + \text{ZnO}$

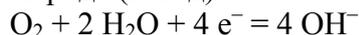
Напряжение 1,5 В; емкость 2 - 3 А*ч для формата АА

Наиболее мощными химическими источниками тока являются **топливные элементы**. Самый эффективный из них – водород-кислородный, в котором в электричество преобразуется энергия горения водорода в кислороде:

Электроокисление водорода (анод):



Электровосстановление кислорода (катод):



Суммарный процесс: $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O}$

Наиболее эффективно водород-кислородный элемент работает при использовании электродов из сплавов элементов подгруппы платины, поэтому мощные, но дорогие топливные элементы применяются в основном на космических кораблях.

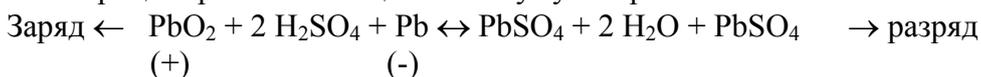
На практике широко применяется и процесс, обратный получению электрического тока за счет химических реакций – **электролиз**.

Электролиз – это процесс, протекающий при пропускании электрического тока через раствор или расплав электролита.

Электролизом получают весь алюминий, процесс электролиза используется для очистки практически всей получаемой меди. Электролизом получают металлические покрытия.

Чрезвычайно полезными оказались обратимые электрохимические системы – **аккумуляторы**.

Один из самых распространенных – свинцовый аккумулятор – изобретен французским физиком и электротехником Гастоном Планте (1834-1889) в 1859 г. Обратимый процесс работы свинцового аккумулятора:



В заряженном свинцовом аккумуляторе в растворе серной кислоты находятся положительный электрод из двуокиси свинца PbO_2 и отрицательный электрод из губчатого свинца. При соединении электродов проводником электроны движутся от свинца к двуокиси свинца, при этом на обоих электродах образуется сульфат свинца PbSO_4 . Напряжение на одной паре электродов составляет около 2,1 В. При подведении постоянного электрического тока к электродам разряженного аккумулятора на отрицательном электроде образуется свинец, на положительном – двуокись свинца. В результате аккумулятор заряжается и снова готов к работе.

Раствор кислоты очень хорошо проводит электрический ток за счет высокой подвижности протонов H^+ , поэтому свинцовые аккумуляторы могут давать очень большие токи разряда. Например, аккумулятор для легкового автомобиля обычно состоит из 6 последовательно соединенных элементов; при напряжении 12 В он может давать для работы стартера ток до 500-600 А при общей емкости 60 А*ч.

В год производится более 100 млн автомобильных аккумуляторов, на что расходуется около 2 млн т свинца.

В бытовых приборах и электронной технике применяются никель-гидридные и литий-ионные аккумуляторы, причем последние получают все более широкое распространение.