

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра общей химии и хроматографии

**К.В. Егорова
С.В. Курбатова**

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.
ЧАСТЬ III. ЭЛЕКТРОХИМИЯ**

Лабораторный практикум

Самара
Издательство «Универс-групп»
2006

*Печатается по решению Редакционно-издательского совета
Самарского государственного университета*

Егорова, К.В., Курбатова, С.В.

Физическая химия. Часть III. Электрохимия : лабораторный практикум / К.В. Егорова, С.В. Курбатова. – Самара : Изд-во «Универс-групп», 2006. – 108 с.

Методическое пособие составлено в соответствии с программой по физической химии для студентов специальности «химия». В пособии представлено описание лабораторных работ по электрохимии. Структура пособия включает в каждом разделе необходимое для выполнения лабораторных работ теоретическое введение и контрольные вопросы для самостоятельной проработки.

Пособие предназначено, прежде всего, для использования студентами, обучающимися по специальности 020101 (011000) – Химия и направлению 510500 – Химия при выполнении лабораторных работ, а также при подготовке к семинарским занятиям и коллоквиумам в качестве дополнительного материала к рекомендуемой в программах дисциплин обязательной и дополнительной учебной литературе.

Издаваемое пособие будет также полезно аспирантам, и преподавателям, начинающим педагогическую деятельность.

© Егорова К.В., Курбатова С.В., 2006

© Самарский государственный университет, 2006

ОГЛАВЛЕНИЕ

ГЛАВА 1. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	5
1. Равновесие в растворах электролитов. Электролитическая диссоциация	5
2. Метод активностей. Средняя ионная активность и коэффициент активности.....	8
3. Основные положения электростатической теории сильных электролитов Дебая и Хюккеля	10
4. Неравновесные явления в растворах электролитов. Законы Фарадея.....	14
5. Электрическая проводимость растворов электролитов	15
6. Числа переноса	19
ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ	23
Работа 1. Определение постоянной $K_{\text{дч}}$ измерительной ячейки и электрической проводимости дистиллированной воды.....	28
Работа 2. Электрическая проводимость растворов слабых электролитов. Проверка закона Оствальда.....	30
Работа 3. Электрическая проводимость растворов сильных электролитов	32
Работа 4. Определение растворимости и произведения растворимости труднорастворимого электролита	33
Работа 5. Кондуктометрическое титрование.....	34
Работа 6. Определение чисел переноса методом Гитторфа	36
Контрольные вопросы к главе 1	41
ГЛАВА 2. ГЕТЕРОГЕННОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	42
1. Термодинамика электродного равновесия. Формула Нернста	42
2. Образование и строение двойного электрического слоя	43
3. Классификация электродов	47
4. Электрохимические элементы и цепи	53
5. Классификация гальванических элементов	56
6. Измерение электродвижущей силы как метод физико-химического исследования.....	59
ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ	64
Работа 1. Измерение ЭДС гальванического элемента. Определение потенциалов отдельных электродов.....	66
Работа 2. Изучение термодинамики гальванического элемента.....	68
Работа 3. Определение константы нестойкости комплексного иона	69

Работа 4. Определение коэффициентов активности растворов соляной кислоты	71
Работа 5. Потенциометрическое определение рН раствора	72
Работа 6. Определение константы диссоциации слабой кислоты и константы гидролиза соли	73
Работа 7. Кислотно-основное потенциометрическое титрование	75
Работа 8. Окислительно-восстановительное потенциометрическое титрование	76
Контрольные вопросы к главе 2	78
ГЛАВА 3. КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	79
1. Электрохимическое перенапряжение. Теория замедленного разряда	80
2. Диффузионное перенапряжение	84
3. Напряжение разложения	87
4. Коррозия	90
ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ	95
Работа 1. Определение напряжения разложения	95
Работа 2. Определение скорости электрохимической коррозии металлов	96
Контрольные вопросы к главе 3	99
ЛИТЕРАТУРА	100
ПРИЛОЖЕНИЕ	101

Электрохимия – это раздел химической науки, в котором изучаются физико-химические свойства ионных систем, а также процессы и явления на границе раздела фаз с участием заряженных частиц (ионов и электронов). Электрохимия охватывает все формы взаимодействия между подвижными заряженными частицами в конденсированных фазах как в состоянии равновесия, так и при протекании реакций на границах раздела и в объеме фаз.

ГЛАВА 1. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

1. Равновесие в растворах электролитов. Электролитическая диссоциация

Электролиты – это вещества, способные проводить электрический ток с помощью ионов (проводники 2-го рода). К электролитам относятся вещества с ионной и полярной ковалентной связью в молекуле. Проводниками 2-го рода могут быть растворы, расплавы и газы.

Представление о том, что в растворах электролитов существуют в равновесных условиях свободные ионы, не сразу утвердилось в электрохимии. Еще в начале XIX века Фарадей указал на возможность диссоциации молекул на ионы; он, однако, ошибочно считал, что этот процесс происходит под влиянием электрического поля.

В пользу представлений о существовании ионов в растворах в равновесных условиях свидетельствуют следующие экспериментальные факты. При изучении свойств растворов были открыты так называемые коллигативные явления: осмос, криоскопия и эбулиоскопия, изменение давления пара над раствором по сравнению с чистым растворителем. Сравнение этих свойств для растворов электролитов и неэлектролитов натолкнуло на мысль о том, что число частиц в них неодинаково при одной и той же молярной концентрации. Введение в расчетные формулы поправочного коэффициента $i > 1$ для растворов электролитов позволило устранить это противоречие. Впервые такой поправочный – изотонический коэффициент был введен в употребление Вант-Гоффом:

$$i = 1 + \alpha (v - 1), \quad (1.1)$$

где α – степень диссоциации электролита и v – количество ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы электролита. Так, например, осмотическое давление растворов электролитов π может быть определено как

$$\pi = icRT$$

и в i раз больше осмотического давления растворов неэлектролитов. Таким образом, изотонический коэффициент показывает, во сколько раз действительная концентрация ионов в растворе больше молярной концентрации растворенного вещества.

Первая количественная теория диссоциации была сформулирована в 1887 г. шведским ученым С. Аррениусом. Он постулировал самопроизвольность процесса электролитической диссоциации молекул на ионы в равновесных условиях. Диссоциация характеризуется степенью диссоциации α и соответствующей константой диссоциации

$$K_{\text{дисс}} = K_g = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} \quad (1.2)$$

(закон разведения Оствальда). Предполагалось, что ионы в растворе ведут себя подобно молекулам идеального газа, не взаимодействуя друг с другом.

Представления Аррениуса имели очень большое значение для дальнейшего развития теории и практики растворов электролитов. Уравнения реакций, записанные в ионной форме, позволили вскрыть суть многих химических процессов. Так, Я. Бренстед и Г. Льюис объяснили суть протолитического равновесия и создали теорию кислот и оснований. После введения понятия о рН растворов (С. Серенсен) и буферном действии смесей электролитов получили развитие теории индикаторов, гидролиза, кислотно-основного катализа, комплексообразования, введение понятия о ПР труднорастворимых соединений позволило дать практические рекомендации для весового анализа и т. д.

В то же время теория Аррениуса имела ряд существенных недостатков. Так, теория справедливо констатировала факт образования ионов в растворе при распаде нейтральных молекул растворяемого вещества. Однако не был установлен механизм процесса диссоциации, а также не найден источник энергии для протекания этого процесса. Кроме того, не объяснено было существование противоположно заряженных частиц (ионов) и отсутствие их кулоновского взаимодействия. Другими словами, теория не объясняла причину термодинамической устойчивости растворов электролитов.

Как было установлено позднее, основной причиной самопроизвольно протекающего процесса диссоциации электролитов является взаимодействие ионов с полярными молекулами растворителя, т.е. ион-дипольное взаимодействие.

Существуют два основных механизма образования растворов. Во-первых, ионные соединения, например, твердый хлорид натрия, представ-

ляет собой кристалл, построенный из ионов Na^+ и Cl^- . При растворении $NaCl$ происходит разрушение кристалла за счет взаимодействия ионов с диполями растворителя. Энергию, необходимую для разрушения кристаллической решетки, можно рассчитать по формуле М. Борна:

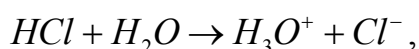
$$\Delta G = N_A \cdot A \cdot \frac{z_1 \cdot z_2 \cdot e_0^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r_0} \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right). \quad (1.3)$$

Здесь $z_1 e_0$ и $z_2 e_0$ есть абсолютные заряды ионов, находящихся на расстоянии r_0 ; A – константа Маделунга, зависящая от типа кристаллической решетки; n – константа, связанная со сжимаемостью кристалла. Величину ΔG следует сопоставить с суммарной энергией *сольватации ионов*:

$$-\Delta_s G = N_A \cdot \frac{z_i^2 \cdot e_0^2}{8\pi \epsilon_0 r_i} \cdot \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right), \quad (1.4)$$

где ϵ – диэлектрическая постоянная раствора. Энергия сольватации весьма значительна. Сравнительно небольшое различие энергии Гиббса, рассчитанной по уравнениям (1.3) и (1.4), соответствует энергии растворения вещества. Правильность такой модели образования растворов электролитов подтверждена расчетами, основанными на замкнутом термодинамическом цикле Борна – Габера.

По второму механизму раствор получается при растворении вещества, состоящего из нейтральных молекул. Так, например, при растворении в воде газообразного хлористого водорода получается раствор сильного электролита – соляной кислоты. Однако и здесь процесс сводится к *химическому взаимодействию* с молекулами воды



при котором протон переходит от молекулы HCl к молекуле H_2O с образованием иона гидроксония. Кроме того, образовавшиеся ионы H_3O^+ и Cl^- вступают в ион-дипольное взаимодействие с молекулами воды. Таким образом, энергия, необходимая для разрыва химической связи $H - Cl$ компенсируется энергией связывания протона с молекулой воды и энергией гидратации ионов H_3O^+ и Cl^- .

Термодинамическую устойчивость растворов электролитов обеспечивает существование сольватных оболочек ионов.

Теория Аррениуса оставляла открытым вопрос о ион-ионном взаимодействии в растворах, ионы представлялись как частицы идеального газа. Игнорирование взаимодействия между ионами в растворе приводило к на-

рушению многих количественных соотношений. Так, в частности, константы диссоциации не оставались постоянными и зависели от концентрации электролита. Степень диссоциации электролитов α сильно изменялась при добавлении постороннего электролита, а в концентрированных растворах она могла стать больше 1, что не имело физического смысла.

2. Метод активностей. Средняя ионная активность и коэффициент активности

Для приведения в соответствие теории с практикой и сохранения многих удобных соотношений, ранее полученных на основании теории Аррениуса, было предложено использовать вместо концентраций активности. Тогда все термодинамические соотношения, записанные в форме уравнений для идеальных растворов, но содержащие не концентрации, а активности, строго согласуются с результатами экспериментальных измерений. Г. Льюис и М. Рендалл предложили метод использования активностей вместо концентраций, что позволило формально учесть все многообразие взаимодействий в растворах без учета их физической природы.

В растворах электролитов одновременно присутствуют и катионы, и анионы растворенного вещества. Вводить в раствор ионы только одного сорта физически невозможно. Даже если бы такой процесс и был выполнен, то он вызвал бы значительный рост энергии раствора за счет введенного электрического заряда. Связь активностей отдельных ионов с активностью электролита в целом устанавливается, исходя из условия электронейтральности. Для этого вводятся понятия *средней ионной активности* и *среднего ионного коэффициента активности*. Если молекула электролита диссоциирует на ν_+ катионов и ν_- анионов, то средняя ионная активность электролита a_{\pm} равна:

$$a_{\pm} = \left(a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-} \right)^{\frac{1}{\nu}}, \quad (1.5)$$

где a_+ и a_- – активность катионов и анионов соответственно, ν – общее число ионов ($\nu = \nu_+ + \nu_-$).

Аналогично записывается средний ионный коэффициент активности электролита γ_{\pm} :

$$\gamma_{\pm} = \left(\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-} \right)^{\frac{1}{\nu}}. \quad (1.6)$$

Активность можно представить как произведение концентрации на коэффициент активности. Существуют три шкалы выражения активностей и концентраций: моляльность m (моляльная, или практическая шкала), молярность c (молярная шкала) и молярная доля x (рациональная шкала). В термодинамике растворов электролитов обычно используется моляльная шкала концентраций. Тогда

$$a_{\pm}(m) = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot L \cdot m, \quad (1.7)$$

где $L = (\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}$ – коэффициент, зависящий от валентного типа электролита. Так, для бинарного 1,1-зарядного электролита ($NaCl$, KNO_3 и др.)

$$a_{\pm}(m) = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m.$$

Для 1,2-зарядного электролита (Na_2CO_3 , K_2SO_4 и др.) $\nu_+ = 2$, $\nu_- = 1$, $\nu = 3$ и

$$m_{\pm} = 4^{\frac{1}{3}} \cdot m \text{ и } a_{\pm}(m) = 4^{\frac{1}{3}} \cdot \gamma_{\pm} \cdot m.$$

В молярной шкале $a_{\pm}(c) = L \cdot f_{\pm} \cdot c$. Между средними ионными коэффициентами активностей в моляльной (γ_{\pm}) и молярной (f_{\pm}) шкалах существует связь:

$$f_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot \left(\rho_0 \cdot \frac{m}{c} \right),$$

где ρ_0 – плотность чистого растворителя.

Чтобы определить среднюю ионную активность электролита, необходимо выбрать *стандартное состояние*. В термодинамике растворов электролитов обычно используют несимметричную систему стандартных состояний, в которой за стандартное состояние растворенного вещества принимается его состояние в гипотетическом одномоляльном растворе. В таком растворе $m_{\pm} = 1$, $\gamma_{\pm} = 1$ и $a_{\pm} = 1$ при всех температурах и давлениях. Однако на практике такое стандартное состояние не может быть реализовано. Оно представляет собой гипотетический раствор, в котором активности всех ионов равны единице, и одновременно отсутствует ион-ионное взаимодействие. Во всех концентрационных шкалах средние коэффициенты активности при бесконечном разбавлении раствора стремятся к единице, поскольку при этом ион-ионное взаимодействие стремится к нулю, и раствор приобретает идеальные свойства.

Г. Льюис и М. Рендалл ввели в употребление понятие ионной силы растворов I :

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i m_i z_i^2,$$

где m_i – молярная концентрация i -го иона; z_i – заряд иона. Они сформулировали эмпирическое правило *постоянства ионной силы*: в разбавленных растворах коэффициент активности сильного электролита одного и того же валентного типа одинаков для всех растворов с одной и той же ионной силой независимо от природы электролита. Это правило выполняется при концентрациях не более 0,02 М. При более высоких значениях ионной силы усложняется характер межионного взаимодействия и возникают отклонения от этого правила.

3. Основные положения электростатической теории сильных электролитов Дебая и Хюккеля

Метод активностей Г. Льюиса и М. Рендалла является формальным. Он правильно отражает количественные закономерности, однако не дает представления о природе взаимодействия частиц в растворах. Вопрос о распределении (ближний порядок растворов) и взаимодействии ионов в растворах электролитов был решен П. Дебаем и Э. Хюккелем (1923 г.).

В этой теории предполагалось, что электролит полностью диссоциирован ($\alpha=1$), а растворитель представляет собой непрерывную среду с диэлектрической постоянной ϵ . Все ионы рассматривались как точечные заряды, не имеющие объема. Среди множества ионов выбирается один – так называемый *центральный ион*, вокруг которого распределяются другие ионы. Характер этого распределения обусловлен, во-первых, полем центрального иона, напряженность которого убывает с расстоянием r от центрального иона, и, во-вторых, тепловым движением ионов. Поэтому, чем ближе к центральному иону, тем больше вероятность того, что там окажется ион противоположного знака. Центральный ион как бы окружен *ионной сферой*. Выбор центрального иона является условным, и каждый ион можно рассматривать в качестве центрального и в то же время входящего в состав ионной сферы других ионов.

Средняя плотность заряда ρ в какой-то точке связана со средней величиной потенциала ψ в этой точке уравнением Пуассона:

$$\nabla^2 \psi = -\frac{4\pi}{3} \cdot \rho, \quad (1.8)$$

где ∇^2 – оператор Лапласа $(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2})$. Плотность заряда ρ может быть найдена как сумма зарядов всех ионов в ионной сфере с учетом действия на них электрического поля центрального иона. Локальное количество ионов подчиняется статистике Больцмана. Тогда

$$\rho = \sum_i n_i \cdot z_i \cdot \bar{e} \cdot \exp\left(-z_i \cdot \bar{e} \cdot \psi / kT\right), \quad (1.9)$$

где n_i – число ионов в 1 см^3 раствора. Выражение $z_i \bar{e} \psi$ – представляет собой энергию, связанную с кулоновскими силами взаимодействия. Если подставить величину ρ в уравнение Пуассона, то полученное дифференциальное уравнение нельзя проинтегрировать. Поэтому экспоненты $\exp\left(-z_i \cdot \bar{e} \cdot \psi / kT\right)$ разлагают в ряд Маклорена

$$\left(e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \dots\right) \quad (1.10)$$

и используют только два первых члена разложения. Это справедливо лишь при условии $\frac{z_i \bar{e} \psi}{kT} \ll 1$, т. е. для разбавленных растворов, когда ионы находятся на больших расстояниях друг от друга.

Уравнение Пуассона можно представить в следующем виде

$$\nabla^2 \psi = \chi^2 \cdot \psi,$$

где $\chi^2 = \frac{4\pi \bar{e}^2}{\epsilon kT} \cdot \sum z_i^2 \cdot n_i$

Заменим число ионов n_i на молярную концентрацию m_i и затем сумму $\sum_i m_i z_i^2$ на $2I$. Найдем величину, обратную χ , $1/\chi$:

$$1/\chi = \sqrt{\frac{\epsilon kT 1000}{8\pi e^2 N_A \cdot I}}. \quad (1.11)$$

Величина $1/\chi$ имеет размерность длины, ее отождествляют с эффективным радиусом ионной сферы. Это такое расстояние от центрального иона, на котором плотность заряда уменьшается в $e \approx 2,7$ раз. Подставив числовые значения констант, найдем

$$\frac{1}{\chi} = 1,9885 \cdot 10^{-10} \sqrt{\frac{\varepsilon T}{I}} = r_{эфф}, \text{ м} \quad (1.12)$$

Радиус ионной сферы уменьшается с увеличением ионной силы раствора I , т. е. с концентрацией раствора. С увеличением температуры T и диэлектрической постоянной ε объем ионной сферы увеличивается.

Через величину χ определяется электростатический потенциал ψ :

$$\psi = \frac{z \cdot \bar{e}}{\varepsilon} \cdot \chi. \quad (1.13)$$

и затем энергия электростатического взаимодействия центрального иона с ионной сферой:

$$\Delta G_{эл} = \frac{N_A}{2} \cdot z \cdot \bar{e} \cdot \psi.$$

Различие между химическим потенциалом реального раствора электролита μ и химическим потенциалом идеального раствора $\mu_{ид}$ при тех же термодинамических параметрах обусловлено электростатическим взаимодействием, поэтому $\mu - \mu_{ид} = \Delta G_{эл}$, и соответственно

$$RT \cdot \ln \gamma_i = \Delta G_{эл}.$$

Для ионного коэффициента активности γ_i получим:

$$\ln \gamma_i = \frac{\Delta G_{эл}}{RT}.$$

Объединяя константы и переходя к десятичным логарифмам, можно записать формулу

$$\lg \gamma_i = -z_i^2 h \sqrt{I}. \quad (1.14)$$

Поскольку коэффициент активности отдельного иона нельзя измерить экспериментально, перейдем к среднему ионному коэффициенту активности

$$\lg \gamma_{\pm} = -|z_+ \cdot z_-| \cdot h \sqrt{I}, \quad (1.15)$$

где h - константа, зависящая лишь от природы растворителя и равная

$$h = \frac{1,825 \cdot 10^6}{(\varepsilon T)^{3/2}} \left(\frac{\text{л}}{\text{моль}} \right)^{1/2} \cdot K^{3/2}.$$

Окончательное выражение для среднего коэффициента активности (1.15) получило название *предельного закона Дебая-Хюккеля*. Для бинарного 1,1-

электролита $h = 0,5107$ в водном растворе при 298 К. Это с точностью до ~1% согласуется с эмпирическим значением.

Закон Дебая-Хюккеля подтверждает ранее выведенное правило ионной силы Льюиса-Рендалла, поскольку имеет место линейная зависимость $\lg \gamma_{\pm}$ от \sqrt{I} .

Закон Дебая-Хюккеля справедлив для узкой области концентраций растворов с ионной силой не превышающей 0,01. Для неводных растворов с низкой диэлектрической проницаемостью граница применимости еще ниже.

Для более концентрированных растворов в модели Дебая-Хюккеля становятся неприемлемыми следующие допущения:

1. По мере уменьшения размеров ионной сферы и уменьшения расстояния между ионами нельзя пренебрегать собственными размерами ионов.

2. Статистическое распределение Больцмана с дополнительным условием $z e \psi \ll kT$ и соответствующим математическим упрощением справедливо только для разбавленных растворов.

3. Диэлектрическая постоянная раствора ϵ уменьшается по сравнению с ϵ_0 чистого растворителя, т. к. диполи растворителя, находящегося между ионами, ориентируются по полю, создавая эффект диэлектрического насыщения.

4. Наряду с кулоновским ион-ионным взаимодействием необходимо учитывать другие виды взаимодействий, такие как образование ассоциатов, комплексов и др.

Для растворов с ионной силой до 0,1 применимо полуэмпирическое второе приближение теории Дебая-Хюккеля:

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-|z_+ \cdot z_-| \cdot h \sqrt{I}}{1 + B a \sqrt{I}} \quad (1.16)$$

Конечные размеры ионов учитываются с помощью константы «а», определяемые как средние расстояния при максимальном сближении ионов. Эту константу нельзя определить как сумму кристаллографических радиусов, поскольку ионы в растворе находятся в сольватированном состоянии. Поэтому константа «а» является эмпирической, и ее подбирают так, чтобы рассчитанные по уравнению (1.16) коэффициенты активности совпадали с опытными. По порядку величины она близка к размеру ионов (10^{-10} м). Коэффициент В вычисляется по уравнению:

$$B = \frac{5,03 \cdot 10^{11}}{(\epsilon T)^{1/2}} \cdot \rho_0^{1/2}, \text{м}^{-1} \cdot K^{1/2} \left(\frac{\text{л}}{\text{моль}} \right)^{1/2} \quad (1.17)$$

Коэффициент « B » мало изменяется с температурой и для воды при 25°C равен $0,3287 \cdot 10^{10}$.

Для растворов с большей ионной силой и концентрациями $m \approx 1 \div 2$ применимо *третье приближение*

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-|z_+ \cdot z_-| \cdot h \sqrt{I}}{1 + Ba \sqrt{I}} + bI \quad (1.18)$$

с третьим эмпирическим коэффициентом « b ». Слагаемое bI приводит к увеличению коэффициентов активности и к величинам, которые могут превысить единицу ($\gamma_{\pm} > 1$).

Теорию Дебая-Хюккеля можно применить и к слабым электролитам, если найти концентрацию ионов с помощью степени диссоциации α . Так, уравнение (1.15) для 1,1-электролитов в воде запишется

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,5107 \sqrt{\alpha \cdot c}.$$

Применимость теории Дебая – Хюккеля не ограничивается лишь вычислением коэффициентов активности. С ними можно связать различные термодинамические свойства растворов: молярную энтальпию и теплоемкость, константы равновесия, осмотические коэффициенты и др.

4. Неравновесные явления в растворах электролитов. Законы Фарадея

Рассмотренные выше закономерности относились к условиям термодинамического равновесия, когда параметры систем не изменялись во времени. Нарушить электрохимическое равновесие можно наложением на ячейку электрического поля, которое вызывает направленное перемещение заряженных частиц (электрический ток), а также путем изменения концентрации растворенного вещества. Кроме того, на поверхности электродов и в растворе могут происходить химические превращения реагирующих веществ. Такое взаимное превращение электрической и химической форм энергии называется *электролизом*.

Закономерности электрохимических реакций лежат в основе разработки технологий важнейших процессов, таких как электролиз и гальванотехника, создание источников тока (гальванических элементов и аккумуляторов), защита от коррозии и электрохимические методы анализа. В электрохимии реакции восстановления принято называть катодными, окисления – анодными. Соотношение между количеством электричества Q и массами прореагировавших веществ выражается *законами Фарадея*.

1-й закон. Масса m вещества, претерпевшего электрохимическое превращение, пропорциональна количеству пропущенного электричества Q (Кл):

$$m = k_3 Q, \quad (1.19)$$

где k_3 - электрохимический эквивалент, равный массе прореагировавшего вещества при пропускании единицы количества электричества, г/Кл.

2-й закон. При пропускании одного и того же количества электричества массы различных веществ, участвующих в электрохимических реакциях, пропорциональны их молярным массам эквивалентов ($M_{\text{экв}}$):

$$m_1 : m_2 = M_{\text{экв},1} : M_{\text{экв},2}.$$

Отношение $M_{\text{экв}}/k_3$ есть величина постоянная и равная *постоянной Фарадея* $F = 96484$ Кл/моль-экв. Таким образом, при пропускании F Кл электричества подвергается электрохимическому превращению 1 моль-экв любого вещества.

Оба закона Фарадея объединяются формулой

$$m = \frac{Q}{F} M_{\text{экв}} = \frac{It}{F} M_{\text{экв}}, \quad (1.20)$$

где I – сила тока, А и t – время, с.

На практике, как правило, наблюдаются отклонения от этих законов, возникающие вследствие протекания побочных электрохимических процессов, химических реакций или смешанной электрической проводимости. Эффективность электрохимического процесса оценивается *выходом по току*

$$B_T = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}}, \quad (1.21)$$

где $m_{\text{практ}}$ и $m_{\text{теор}}$ – масса практически полученного вещества и рассчитанного по закону Фарадея, соответственно. Немногие реакции, протекающие со 100% выходом по току, используются в кулонометрах – приборах, предназначенных для точного измерения количества электричества.

5. Электрическая проводимость растворов электролитов

Растворы электролитов, являющиеся проводниками 2-го рода, подчиняются закону Ома, согласно которому сопротивление R (Ом) обратно пропорционально проводимости L (Ом⁻¹ или См)

$$L = \frac{1}{R}$$

и равно

$$R = \rho \frac{l}{S} = (1/\kappa) \cdot \frac{l}{S}, \quad (1.22)$$

где ρ – удельное сопротивление, Ом·м; l – длина проводника или расстояние между электродами, м; S – поперечное сечение или площадь электродов, м², κ – удельная проводимость, Ом⁻¹·м⁻¹.

Удельная электрическая проводимость раствора (κ) – это проводимость объёма раствора, заключённого между двумя параллельными электродами с площадью каждого электрода 1 м² и расположенными на расстоянии 1 м друг от друга. Величина κ сложным образом зависит от концентрации раствора (рис. 1). Она определяется количеством ионов, переносящих электричество, и скоростью их перемещения в растворе.

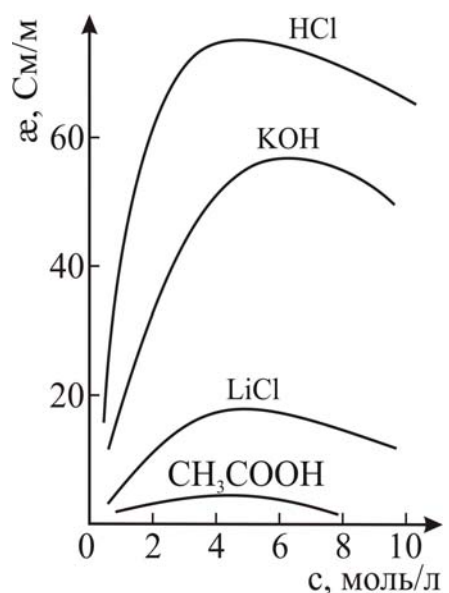


Рис. 1. Зависимость удельной электрической проводимости (κ) от концентрации и природы электролита

При $c \rightarrow 0$ величина κ стремится к проводимости чистой воды и обусловлена присутствием ионов H_3O^+ и OH^- ($\kappa(\text{H}_2\text{O}) \approx 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\text{ м}^{-1}$). С ростом концентрации электролита κ вначале увеличивается, что отвечает увеличению числа ионов в растворе, затем достигает максимума. Дальнейший рост концентрации электролита приводит к усилению ион-ионного взаимодействия и ассоциации ионов, что замедляет их движение и уменьшает величину κ . Кроме того, у слабых электролитов заметно снижается степень диссоциации.

Наряду с удельной проводимостью широко используется *молярная электрическая проводимость* λ . Она численно равна проводимости объёма V (м^3) раствора, заключённого между двумя электродами с расстоянием 1 м, при этом каждый электрод имеет такую площадь, чтобы в этом объёме содержался 1 моль-экв растворённого вещества. Между молярной и удельной проводимостью имеется соотношение

$$\lambda = \kappa V = \kappa \frac{1}{c}, \quad (1.23)$$

где λ – молярная проводимость, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 / \text{моль-экв}$; κ – удельная проводимость $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$; V – разведение раствора, $\text{м}^3 / \text{моль-экв}$; $c_{\text{эк}}$ – концентрация, $\text{моль-экв} / \text{м}^3$.

Если концентрация раствора выражена в моль-экв/л, а удельная проводимость κ в $\text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$, то

$$\lambda = \kappa \frac{10^3}{c}. \quad (1.24)$$

Для раствора бинарного электролита

$$\lambda = \alpha z F (U_+ + U_-), \quad (1.25)$$

где U_+ и U_- есть скорость движения ионов, м/с. Скорость перемещения ионов в электрическом поле с градиентом потенциала 1 В/м, называется *абсолютной скоростью движения*. После умножения на постоянную Фарадея F , получаем *молярную электрическую проводимость (подвижность) иона* λ_i .

Зависимость λ от разведения V представлена на рис.2.

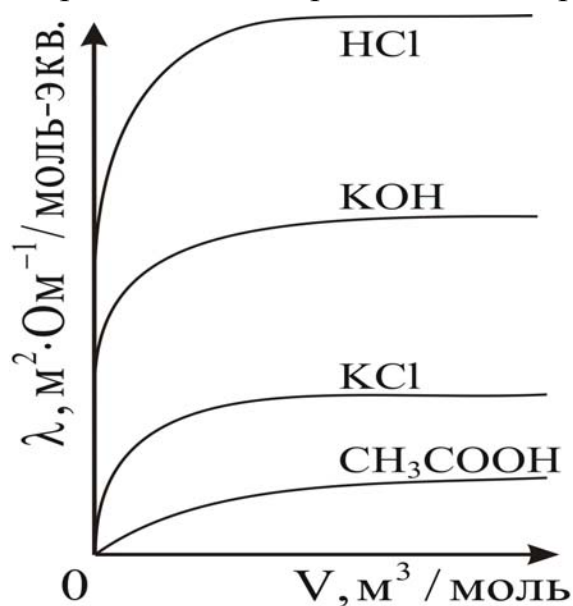


Рис.2. Зависимость молярной электрической проводимости λ от разведения V

С увеличением разведения величина λ возрастает и в области больших разведений стремится к предельному значению λ^∞ . Эта величина соответствует молярной проводимости гипотетического бесконечно разбавленного раствора, характеризующегося полной диссоциацией электролита и отсутствием электростатического взаимодействия между ионами. В общем случае молярная проводимость связана с подвижностью ионов соотношением

$$\lambda = \alpha z (\lambda_+ + \lambda_-) \quad (1.26)$$

и для бесконечно разбавленных растворов, когда $\alpha \rightarrow 1$, получаем уравнение

$$\lambda^\infty = z (\lambda^\infty_+ + \lambda^\infty_-) = z \lambda^\infty_+ + z \lambda^\infty_- \quad (1.27)$$

Это уравнение известно как *предельный закон Кольрауша* или закон независимости движения ионов. Предельная молярная проводимость λ^∞_i является специфической величиной для данного вида ионов. С повышением температуры проводимость возрастает согласно уравнению

$$\lambda_i = \lambda_{25} [1 + a(t - 25)],$$

где a – температурный коэффициент проводимости. Поэтому для измерения электрической проводимости необходимо тщательное термостатирование.

Используя уравнения (1.26) и (1.27), нетрудно определить экспериментально степень диссоциации слабого электролита

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^\infty} \quad (1.28)$$

Для разбавленных растворов сильных 1,1-зарядных электролитов получена эмпирическая формула Кольрауша

$$\lambda = \lambda^\infty - a\sqrt{c} \quad (1.29)$$

Из линейной зависимости λ от \sqrt{c} можно получить коэффициент « a » как тангенс угла наклона прямой, а также величину λ^∞ путём экстраполяции прямой на $\sqrt{c} \rightarrow 0$.

Эмпирическая формула Кольрауша была подтверждена Дебаем и Онзагером, исходя из основных положений электростатической теории растворов. Так, зависимость молярной электрической проводимости от концентрации выражается уравнением Онзагера:

$$\lambda = \lambda^\infty - (A + B\lambda^\infty)\sqrt{c} \quad (1.30)$$

Здесь A и B – константы, полученные с учётом электрофоретического и релаксационного торможения ионов и зависящие от диэлектрической постоянной ε , вязкости η_0 растворителя и температуры:

$$A = \frac{82,4}{(\varepsilon T)^{1/2} \eta_0}, \quad (1.31)$$

$$B = \frac{8,20 \cdot 10^5}{(\varepsilon T)^{3/2}}. \quad (1.32)$$

Уравнение (1.30) хорошо согласуется с экспериментальными данными для разбавленных растворов с концентрацией не более $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Для более концентрированных растворов используется полуэмпирическое уравнение Шидловского:

$$\lambda^\infty = \frac{\lambda + A\sqrt{c}}{1 - B\sqrt{c}} + bc, \quad (1.33)$$

где b – эмпирический коэффициент.

Особый случай представляет электрическая проводимость неводных растворов. Большинство растворителей характеризуется меньшей диэлектрической постоянной, чем вода ($\varepsilon_{H_2O} = 78,25$ при 25°C). Кроме того, неводные растворители обладают большей вязкостью η_0 , что сопровождается снижением подвижности иона. Для растворов со слабосольватированными ионами хорошо выполняется эмпирическое правило Писаржевского-Вальдена

$$\lambda^\infty \cdot \eta_0 = \text{const}, \quad (1.34)$$

где η_0 – динамическая вязкость растворителя.

В неводных растворах наблюдаются процессы комплексообразования (ассоциация ионов), поэтому зависимость электрической проводимости раствора от концентрации имеет более сложный характер. Измерения электрической проводимости позволяют рассчитать константы ионной ассоциации.

6. Числа переноса

Как следует из закона Кольрауша (1.27), молярная проводимость электролита λ определяется суммой подвижностей катиона и аниона. Каждый вид ионов переносит определенное количество электричества, зависящее от заряда и концентрации ионов и скорости их движения (миграции)

в электрическом поле. Доля участия данного вида ионов в переносе электричества определяется числом переноса t_i :

$$t_i = \frac{Q_i}{Q} \quad (1.35)$$

Сумма чисел переноса всех видов ионов равна единице. Для бинарного электролита при соблюдении условия электронейтральности раствора можно записать

$$t_i = \frac{U_i}{U_+ + U_-} = \frac{\lambda_i}{\lambda_+ + \lambda_-}, \quad (1.36)$$

где U_i – скорость движения иона. Числа переноса являются функцией концентрации и температуры. Если в уравнение (1.36) подставить величины λ_i^∞ , то получаются предельные числа переноса

$$t_i = \frac{\lambda_i^\infty}{\lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty} = \frac{\lambda_i}{\lambda^\infty}, \quad (1.37)$$

где знаменатель рассчитывается по закону Кольрауша. Числа переноса зависят от природы электролита в целом и не являются характеристикой только данного вида ионов.

Существует несколько методов экспериментального определения чисел переноса. Все они связаны с наложением постоянного напряжения при помощи двух электродов, катионы начинают двигаться к катоду (отрицательный электрод), анионы – к аноду (положительный электрод).

Метод движущейся границы. В этом методе наблюдают за движением границы раздела между исследуемым MA и индикаторным KA растворами при пропускании постоянного тока (рис.3).

Растворы двух солей MA и KA , имеющих общий анион, помещены в узкий вертикальный сосуд и образуют четкую границу ab . При пропускании Q кулонов электричества граница переместится в положение $a'b'$. При этом будет перенесено такое количество ионов M^+ , которое содержится в объеме V между границей ab и $a'b'$. Число переноса рассчитывается по формуле:

$$t_{M^+} = \frac{C_{MA} \cdot V \cdot F}{Q}. \quad (1.38)$$

В методе используется различие в показателях преломления исследуемого и индикаторного растворов, и положение границы регистрируется специальной оптической системой.

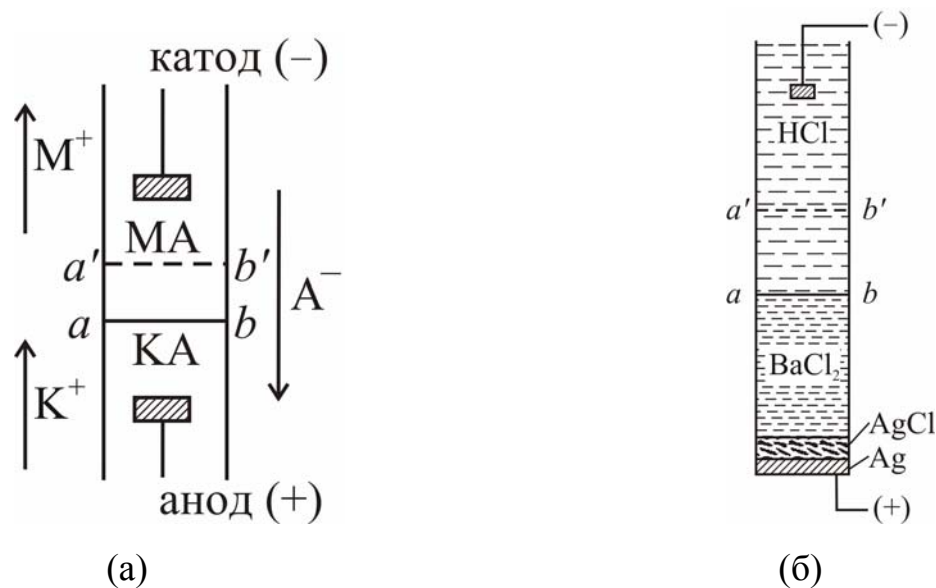
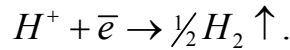


Рис. 3. Определение чисел переноса методом движущейся границы: общая схема (а) и прибор для определения t_{K^+} и t_{Cl^-} в растворе KCl (б)

Метод Гитторфа. Числа переноса определяются с помощью электрохимической ячейки, состоящей из электролита и двух электродов. При пропускании постоянного тока наблюдается изменение содержания электролита непосредственно около каждого из электродов. Это связано с движением ионов в электрическом поле (миграция): катионы движутся к катоду, анионы – к аноду в соответствии с их подвижностями λ_+ и λ_- . У поверхности электродов возникает избыток соответствующих зарядов, в результате чего через некоторое время перемещение ионов в растворе прекращается. Если ионы вступают в электрохимические реакции на границах электрод-раствор, то это может стать второй причиной изменения содержания электролита в приэлектродном пространстве. На практике могут возникать различные варианты, связанные с природой электролита и материалом электродов. В каждом конкретном случае необходимо составлять материальный и электрический баланс. Общее количество пропущенного электричества Q определяют обычно с помощью кулонометра, включенного последовательно с ячейкой.

Рассмотрим метод Гитторфа на примере определения чисел переноса в растворе серной кислоты с платиновыми электродами. Через электрохимическую ячейку пропустим 1 фарадей электричества (1F). Ионы, находящиеся в растворе, одновременно переносят электричество и участвуют в электрохимических реакциях. В *катодном пространстве* идет электрохимическая реакция восстановления

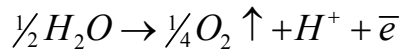


Разряжается и соответственно убывает 1 \mathcal{Z} -экв ионов H^+ . Вместе с этим в катодное пространство войдет t_+ \mathcal{Z} -экв ионов H^+ и уйдет из него t_- \mathcal{Z} -экв ионов SO_4^{2-} . Материальный баланс по ионам H^+ составит убыль

$$(1 - t_+) = t_- \text{ } \mathcal{Z}\text{-экв,}$$

убыль ионов SO_4^{2-} составит также t_- \mathcal{Z} -экв. Таким образом, в целом содержание H_2SO_4 в катодном пространстве уменьшилось на t_- \mathcal{Z} -экв, вследствие чего произошло его защелачивание.

В *анодном пространстве* из-за протекания электрохимической реакции окисления



в электролите появится 1 \mathcal{Z} -экв ионов H^+ . В то же время из анолита уйдет t_+ \mathcal{Z} -экв ионов H^+ и войдет в него t_- \mathcal{Z} -экв ионов SO_4^{2-} . Увеличение содержания ионов H^+ составит $(1 - t_+) = t_-$ \mathcal{Z} -экв, содержание ионов SO_4^{2-} также увеличилось на t_- \mathcal{Z} -экв. Таким образом, в целом содержание H_2SO_4 в анодном пространстве увеличилось на t_- \mathcal{Z} -экв, произошло его закисление.

Если через ячейку пропустить не 1 фарадей, а Q кулонов электричества, то изменение содержания кислоты составит

$$\Delta n_i = t_i \cdot \frac{Q}{96484} \text{ } \mathcal{Z}\text{-экв} \quad (1.39)$$

Числа переноса определяются соответственно

$$t_- = \frac{\Delta n_k}{\Delta n} \quad (1.40a)$$

и

$$t_+ = \frac{\Delta n_a}{\Delta n}, \quad (1.40b)$$

где Δn – общее изменение содержания кислоты у обоих электродов, а Δn_k и Δn_a – изменение содержания кислоты в \mathcal{Z} -экв в катодном и анодном пространстве, соответственно.

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ РАСТВОРОВ

Определение электрической проводимости растворов электролитов практически сводится к измерению их сопротивления электрическому току. Принципиально измерение сопротивления растворов может быть проведено как с помощью постоянного, так и переменного тока. На практике преимущественное распространение получили методы, основанные на применении переменного тока высокой частоты. Использование переменного тока позволяет избежать электролиза, влекущего за собой изменение концентрации электролита и поляризации электродов, а также уменьшить влияние тормозящих электрофоретического и релаксационного эффектов. Кроме того, электрохимическую ячейку можно моделировать лишь омическим сопротивлением R_x , практически сведя к нулю ее емкостную составляющую.

Измерение электрической проводимости растворов электролитов с помощью моста переменного тока высокой частоты (мост Кольрауша)

Мост переменного тока Ч. Уитстона с осциллографическим индикатором нуля предназначен для точного измерения электропроводности. При применении к растворам этот мост носит название моста Ф. Кольрауша. Схема установки для измерения сопротивления растворов электролитов с использованием звукового генератора ЗГ и осциллографического нуля-индикатора 0 представлена на рис. 4.

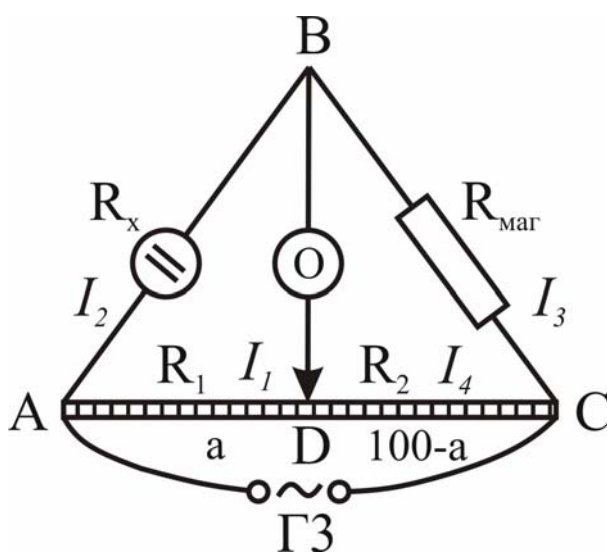


Рис.4. Схема моста переменного тока для измерения электрической проводимости раствора (мост Кольрауша)

Ток от источника напряжения - звукового генератора, дойдя до точки А, разветвляется к точкам В и D и через точку С возвращается к источнику. Сопротивление участков цепи АВ, ВС, AD и DC соответственно равны R_x (сопротивление ячейки с исследуемым раствором), $R_{\text{маг}}$ (известное сопротивление на магазине сопротивлений), R_1 и R_2 – сопротивления участков AD и DC реохорда AC, пропорциональные их длине «а» и «100 – а» (см).

Если в диагональ моста BD включить «индикатор нуля» тока 0 (осциллограф), он покажет отсутствие тока тогда, когда падение напряжения на участках АВ и AD и соответственно ВС и DC будут одинаковы. Это значит, что при балансе моста $I_1 R_1 = I_3 R_x$ и $I_2 R_2 = I_4 R_{\text{маг}}$, где I_1, I_2, I_3, I_4 - силы токов, протекающих через соответствующие сопротивления R_1, R_2, R_x и $R_{\text{маг}}$. Так как $I_1 = I_2$ и $I_3 = I_4$, при делении первого равенства на второе получаем $\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_x}{R_{\text{маг}}}$.

Учитывая, что сечение измерительной проволоки реохорда AC по всей длине одинаково и сопротивление его отрезков пропорционально их длине, имеем

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{AD}{DC} = \frac{a}{100 - a},$$

тогда

$$R_x = R_{\text{маг}} \frac{R_1}{R_2} = R_{\text{маг}} \frac{a}{100 - a}.$$

Таким образом, чтобы определить сопротивление исследуемого раствора R_x в измерительной ячейке, необходимо путем подбора найти на магазине сопротивлений значение $R_{\text{маг}}$, соизмеримое с величиной R_x ; затем с помощью движка реохорда D следует найти точку компенсации, в которой нулевой прибор 0 покажет отсутствие тока в диагонали BD (этому соответствует превращение в прямую линию синусоиды на экране осциллографа). Желательно, чтобы точка компенсации находилась в средней части реохорда, это повышает точность определения R_x .

Источником переменного тока обычно является звуковой генератор, позволяющий подавать на ячейку напряжение необходимой частоты. В качестве нуль-индикатора используют электронный осциллограф. При выполнении работы с помощью этого метода необходимо внимательно изучить инструкции по работе с приборами, собрать установку по схеме на рис.4, показать преподавателю или лаборанту. При выполнении работы строго соблюдать правила включения и выключения приборов.

Инструкция по работе со звуковым генератором

Звуковой генератор конструктивно выполнен в виде прибора настольного типа. Для удобства пользования прибором все ручки управления выведены на переднюю панель. В середине передней панели помещена шкала установки частоты. Слева от шкалы расположен индикатор выходного напряжения - стрелочный вольтметр. Справа от шкалы расположены ступенчатые регуляторы выходного напряжения. По обе стороны шкалы расположены: справа - тумблер для включения внутренней нагрузки; слева - переключатель для включения сети. Внизу слева направо расположены:

1. Предохранитель на 3 А.
2. Переключатель «множитель частоты».
3. Ручка плавной регулировки выходного напряжения.
4. Переключатель выходного сопротивления на 4 положения: на 50,200,500,5000 Ом.
5. Выходные клеммы «выход».

Перед включением и выключением звукового генератора из сети необходимо сделать следующее:

1. Ступенчатые регуляторы выходного напряжения поставить в нулевое положение.
2. Напряжение звуковой частоты снять на мост с выходных клемм (1,4.) (Первая клемма обозначается «ст», номера остальных считать по часовой стрелке).
3. Переключатель выходного сопротивления поставить в крайнее левое положение, что будет соответствовать 50-омному сопротивлению.
4. Регулятор плавного изменения выходного напряжения переключить в крайнее левое (нулевое) положение.
5. Переключатель внутренней нагрузки поставить в положение «выключено». После этого включить шнур питания в сеть и переключателем включить прибор. При этом должна загореться сигнальная лампочка. Дать прибору прогреться 2-3 мин., после чего плавным регулятором выходного напряжения установить на вольтметре 12-14 В. Затем задать нужную частоту переменного тока, для чего переключатель «множитель частоты» установить на положение 10, а шкалу «установка частоты» установить на положение «100 ГЦ». Перемножив величину частоты на множитель, получим на выходе напряжение звуковой частоты с частотой колебания в 1000 ГЦ. Все измерения проводить на этой частоте.

Не следует без надобности крутить ручки прибора!

После всего вышеуказанного произвести определение сопротивления растворов.

Инструкция по работе с осциллографом

Основой катодного осциллографа является электронно-лучевая трубка. Поток электронов, испускаемый катодом, проходит через фокусирующее устройство и далее, попадая на экран, покрытый флюоресцирующим веществом, вызывает свечение последнего. На экране появляется светящаяся точка. После фокусирования поток электронов проходит между двумя парами отклоняющих пластин (вертикальные и горизонтальные). Напряжение, приложенное к горизонтальным и вертикальным пластинам, вызывает смещение точки соответственно вдоль горизонтальной или вертикальной оси. Если приложить к вертикальным пластинам переменное напряжение с частотой более 10 Гц, на экране появится вертикальная прямая. Если в это время приложить равное или кратное по частоте напряжение к горизонтальным пластинам, на экране появится синусоидальная кривая (развертка). Амплитуда синусоиды тем больше, чем сильнее отличается падение напряжения в ветвях АВ и AD и соответственно ВС в DC, т.е. чем больше ток в диагонали моста BD (смотреть на передней панели осциллографа).

Осциллограф включают в сеть на 220 В и устанавливают выключатель «сеть» в положение «включено». Через короткое время на экране появляется светящийся штрих, четкость которого можно установить регулировкой «фокуса» и «яркости». Штрих может быть превращен в горизонтальную линию поворотом ручки «усиление» на панели слева внизу.

Затем движок реохорда в точке D соединяется с «выходом» осциллографа (клемма «выход» внизу слева) с помощью экранированного кабеля с совмещенными «входом» и «выходом» («выход» – длинный конец). На экране появляется синусоида. Вращением рычажков «амплитуда синхронизации» и «частота» плавно добиваются того, чтобы изображение синусоиды на экране стало неподвижным.

При работе осциллографа положение следующих переключателей должно быть постоянным: «сеть» – на «вкл», «делитель» – в положении «1:1», «род синхр.» в положении «внутр», «калибровка амплитуды» – на 0, «метки» – в положении «выкл», «развертка» – между 300 и 100, «род работы» – в положении «непрерывно».

Настройка синусоиды производится регуляторами: «яркость», «фокус», «смещение Y», «смещение X», «усиление», «частота плавно», «синхронизация».

После окончания работы сначала у прибора выключается тумблер «сеть», а затем вилка из розетки сети.

Измерение электрической проводимости с помощью кондуктометра ОК 102/1

Кондуктометр типа ОК 102/1 предназначен для непосредственного измерения электрической проводимости жидкостей и растворов. Принцип работы кондуктометра основан на том, что электрическая схема переменного тока и специальное устройство электронного блока обеспечивают непосредственный отсчет электрической проводимости $L = \frac{1}{R_x}$ в единицах

«сименс» (Ом^{-1}) в широкой области пределов измерений от 500 $\mu\text{кS}$ (микросименс) до 500 mS (миллисименс). Для повышения частоты тока с повышением электропроводности в прибор встроен генератор частоты с автоматическим переключением на необходимую частоту переменного тока. Генератор обеспечивает частоту 80 Гц и 3 кГц. Измерения с помощью кондуктометра сводятся к тому, что в испытуемый раствор погружается измерительная ячейка (колоколообразный сосуд с платинированными платиновыми кольцами по окружности сосуда) и измеряется непосредственно общая проводимость раствора L .

При измерении электрической проводимости необходимо соблюдать следующий порядок работы с прибором:

1. Перед включением прибора в сеть проверить заземление прибора, целостность проводов и вилок, контакт с прибором.

2. Включить прибор в сеть и нажать красную кнопку. Время прогрева 5 минут.

3. Для того, чтобы обеспечить калибровку перед измерением, поставить переключатель прибора измерений «Range» в положении 500 mS , затем нажать черную кнопку «Cal». Потенциометром «Calibration» стрелку прибора установить на красную метку. То же самое повторить в положении 500 $\mu\text{кS}$ переключателя предела измерений, при этом стрелка прибора должна сама установиться на красную метку. В противном случае обратиться к преподавателю или лаборанту.

4. Разъем колоколообразного электрода соединить с экранированным коаксиальным разъемом (крайний слева снизу) на задней панели прибора. Экранированный отвод служит для исключения мешающих электрических полей.

5. Для непосредственного измерения электрической проводимости погрузить колоколообразный электрод (измерительную ячейку) до выступа в исследуемый раствор. Следить за тем, чтобы все три платиновых кольца электрода полностью покрывались жидкостью. В момент измерения подбирается такой предел чувствительности, чтобы показания прибора

отсчитывались в средней части шкалы. В процессе измерений раствор осторожно перемешивать, вертикально перемещая электрод. Исходное положение переключателя пределов измерения до и после измерения должно быть 500 mS.

6. После окончания измерений «загрубить» прибор (500 mS), выключить нажатием красной кнопки (гаснет осветительная лампочка в верхнем левом углу передней панели), а затем из розетки сети. Колоколообразный электрод тщательно промыть сначала водопроводной, а затем дистиллированной водой и снова залить последней.

Требуется очень осторожное обращение с ячейкой!

Измерение электрической проводимости с помощью портативного кондуктометра

Портативный микропроцессорный кондуктометр предназначен для проведения высокоточных измерений электрической проводимости растворов в диапазоне от 0 до 200 mS/см.

1. Нажать кнопку ON/OFF для включения прибора.
2. Сполоснуть датчик исследуемым раствором, затем погрузить его в раствор. Осторожно перемешать, постукивая кончиком датчика о дно сосуда для удаления пузырьков воздуха. Электрод должен быть погружён в раствор примерно на 8 см. Измерения проводить, начиная с дистиллированной воды и разбавленных растворов.
3. Выбрать необходимый интервал измерений с помощью кнопок, начиная с минимальной чувствительности. Подождать некоторое время для установления равновесия.
4. Значение электрической проводимости отсчитывается на экране.

Работа 1. Определение постоянной $K_{яч}$ измерительной ячейки и электрической проводимости дистиллированной воды

Ячейки для измерения электрической проводимости могут быть самой различной формы. Одна из них представлена на рис. 5.

В стеклянный сосуд объемом несколько см³ впаяны два платиновых электрода. Для уменьшения поляризации их предварительно платинируют, что увеличивает истинную поверхность электродов по сравнению с геометрической и за счет этого резко снижается плотность тока.

По закону Ома сопротивление любого проводника описывается соотношением

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

Измерив сопротивление исследуемого раствора R_x , можно рассчитать удельную электрическую проводимость этого раствора κ ($\text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$):

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{R_x S} = \frac{K_{\text{яч}}}{R_x}, \quad (1.41)$$

где ρ – удельное сопротивление раствора, $\text{Ом}\cdot\text{см}$; l – расстояние между электродами, см ; S – поверхность электродов, см^2 ; $K_{\text{яч}}=l/S$ – постоянная сосуда, позволяющая учесть характеристики l и S данного сосуда.

При измерении электрической проводимости любой жидкости или раствора по любому из приведенных выше методов необходимо знать постоянную $K_{\text{яч}}$, с которой производят измерения. Значение постоянной $K_{\text{яч}}$ определяется из уравнения

$$\kappa_{\text{KCl}} = K_{\text{яч}} / R_{\text{KCl}} \quad (1.42)$$

по измеренному сопротивлению R_{KCl} для любого стандартного раствора хлорида калия с известной удельной проводимостью κ_{KCl} . Значения κ_{KCl} для стандартных растворов KCl при различных температурах приведены в табл. 5 Приложения.

Сосуд с платиновыми электродами тщательно ополаскивают дистиллированной водой и раствором KCl, затем термостатируют 10-15 минут при комнатной температуре вместе с исследуемым раствором и приступают к измерению сопротивления R_{KCl} . Измерения проводят не менее трех раз. Объем исследуемого раствора должен быть таким, чтобы уровень раствора в сосуде был выше платиновых пластинок не менее, чем на 1 см. Определив $K_{\text{яч}}$ данного сосуда, можно использовать его для нахождения удельной электрической проводимости любого другого раствора. Как в начале работы, так и при переходе к другому раствору, ячейка с электродами тщательно промывается водопроводной, а затем дистиллированной водой.

При малых концентрациях электролитов необходимо учитывать электрическую проводимость самой воды. Для обычной дистиллированной воды, содержащей CO_2 за счет контакта с воздухом, удельная электрическая проводимость при 25°C $\kappa(\text{H}_2\text{O})$ равна $10^{-6} \text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$. Для точного определения электрической проводимости электролита необходимо из удельной

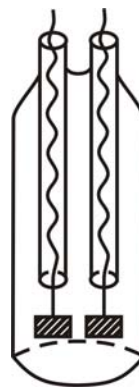


Рис.5. Ячейка для измерения электрической проводимости растворов

электрической проводимости раствора κ_p вычесть электрическую проводимость воды $\kappa(H_2O)$:

$$\kappa_{эл} = \kappa_p - \kappa(H_2O). \quad (1.43)$$

Перед измерением электрической проводимости воды $\kappa(H_2O)$ ячейку с электродами тщательно отмывают от хлорида калия водопроводной водой, ополаскивают дистиллированной водой 2-3 раза. Затем наливают необходимый объем свежеперегнанной или прокипяченной дистиллированной воды и измеряют несколько раз её сопротивление $R(H_2O)$. По формуле рассчитывают удельную проводимость воды

$$\kappa(H_2O) = K_{яч} / R_{(H_2O)}.$$

Работа 2. Электрическая проводимость растворов слабых электролитов. Проверка закона Оствальда

Цель работы: методом измерения электрической проводимости растворов с помощью моста Кольрауша рассчитать константу диссоциации слабого электролита и показать, что она не зависит от разбавления раствора.

Для бинарного слабого электролита по закону Оствальда константа диссоциации выражается уравнением

$$K_{дисс} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}, \quad (1.44)$$

где α – степень диссоциации электролита.

Известно (уравнение 1.28), что степень диссоциации электролита выражается через электрическую проводимость следующим образом:

$$\alpha = \lambda_v / \lambda^\infty,$$

где λ_v – молярная проводимость раствора при данном разведении V ; λ^∞ – предельная эквивалентная электрическая проводимость электролита при бесконечном разбавлении раствора. Измерив для каждого раствора электролита данной концентрации среднее значение R_x и рассчитав удельную электрическую проводимость κ_p , можно определить λ :

$$\lambda = \kappa_p \cdot V \cdot 10^3 \quad (1.45)$$

Согласно предельному закону Кольрауша рассчитывают $\lambda^\infty = \lambda_{+}^\infty + \lambda_{-}^\infty$ с учетом температуры раствора:

$$\lambda_{i}^\infty = \lambda_{25}^\infty [1 + a(t - 25)],$$

где a – константа, взятая из таблицы 1 Приложения.

Определив значение степени диссоциации α для 4-5 растворов электролита различной концентрации и подставив их в уравнение 1.44 для константы диссоциации, рассчитывают значение $K_{дисс}$ для взятых растворов. Постоянство полученных (в пределах ошибок опыта в сравнении с табличными данными) величин $K_{дисс}$ доказывает правильность закона разведения Оствальда.

Проверить закон Оствальда можно и графическим способом. Для слабых электролитов с малой величиной $\alpha \ll 1$ можно пренебречь ею в знаменателе уравнения (1.44), тогда $K_{дисс} = \alpha^2 c$. Заменив α отношением электрической проводимости, получим: $K_{дисс} = \frac{\lambda^2 c}{(\lambda^\infty)^2}$.

После логарифмирования и преобразования последняя формула примет вид:

$$\lg \lambda = \lg \left(\lambda^\infty \sqrt{K_{дисс}} \right) - \frac{1}{2} \lg c.$$

Согласно полученному соотношению для слабых электролитов между логарифмом эквивалентной электрической проводимости $\lg \lambda$ и логарифмом концентрации раствора существует линейная зависимость. Угловой коэффициент прямой должен быть равен $-\frac{1}{2}$, если $K_{дисс}$ не зависит от разбавления. При экстраполяции прямой на $\lg c = 0$ на оси ординат отсекается отрезок, равный $\lg(\lambda^\infty \sqrt{K_{дисс}})$. Определив λ^∞ из справочных данных, можно рассчитать $K_{дисс}$ электролита.

Выполнение работы

1. Приготовить исходный 0,1 н раствор слабого электролита по заданию преподавателя (уксусная, бензойная кислоты, гидроксид аммония и др.).
2. Путем разбавления из исходного раствора приготовить растворы 0,05; 0,025; 0,01; 0,005; 0,0025 н концентраций.
3. Измерить сопротивление стандартного раствора КСІ известной концентрации.
4. Измерить сопротивление воды, из которой приготовлены исследуемые растворы.
5. Измерить сопротивление исследуемых растворов слабого электролита, начиная с наиболее разбавленного. Измерения сопротивления R_1 , R_2 и R_3 произвести при трех разных близких сопротивлениях $R_{\text{мар}}$.
6. Результаты измерений сопротивлений свести в таблицу.

Концентрация С, г-экв/л	lgc	R _x , Ом	R _{x, ср} , Ом	α, Ом ⁻¹ см ⁻¹	λ _v , Ом ⁻¹ см ² г-экв ⁻¹	lg λ _v	K _{дисс}
0 (для воды)		R ₁ R ₂ R ₃					
0,01 (для KCl)		R ₁ R ₂ R ₃					
0,05 (иссл.р-р)		R ₁ R ₂ R ₃					
и т.д.							

7. Построить график в координатах lg λ_v-lgc и рассчитать K_{дисс}.
8. Произвести статистическую обработку полученных величин K_{дисс} и представить результат в соответствии с общей формулой $x = \bar{x} \pm \Delta \bar{x}$ при статистической надежности P=0,90 или P=0,95 (по указанию преподавателя). Рассчитать ошибку опыта. Написать вывод о выполнении закона Оствальда.

Работа 3. Электрическая проводимость растворов сильных электролитов

Цель работы: с помощью кондуктометра изучить зависимость эквивалентной электрической проводимости λ растворов сильного электролита от концентрации и графическим методом найти λ[∞] и константу «а» в уравнении Кольрауша $\lambda = \lambda^{\infty} - a\sqrt{c}$ (1.29).

Выполнение работы

1. Приготовить исходный 0,1 н раствор сильного электролита по заданию преподавателя (HCl, NaCl, KCl, NaNO₃, KNO₃ и т.п.).
2. Последовательным разбавлением исходного раствора приготовить 5-6 растворов с концентрациями в пределах 0,05 - 0,001 н.
3. Измерить проводимость 1/R растворов и дистиллированной воды. При вычислении α растворов, соизмеримой с электрической проводимостью α(H₂O), из их электрической проводимости вычитается проводимость воды.
4. Определить постоянную сосуда K_{яч}.
5. Рассчитать для всех растворов удельную α и молярную λ_v проводимости.
6. Рассчитать теоретическое значение λ[∞] пользуясь справочными данными для λ₊[∞] и λ₋[∞] с учетом температуры опыта.

7. Результаты измерений и расчетов свести в таблицу.

Концентрация c , г-ЭКВ/л	\sqrt{c}	R_x , Ом	R_x ср, Ом	κ , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	λ_V , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^2\text{г-ЭКВ}^{-1}$	λ^∞ $\text{Ом}^{-1}\text{см}^2\text{г-ЭКВ}^{-1}$
0 (для воды)		$R_1 R_2 R_3$				
0,05		$R_1 R_2 R_3$				
и т.д.		$R_1 R_2 R_3$				

8. Построить график в координатах $\lambda_V - \sqrt{c}$. Полученную прямую экстраполировать на $\sqrt{c} = 0$, по отсеченному отрезку на оси ординат найти λ^∞ . По тангенсу угла наклона определить постоянную «а».

9. Сделать вывод по работе о зависимости λ раствора от концентрации. Написать уравнение Кольрауша в явном виде с численными значениями констант.

10. Сравнить рассчитанное и экспериментальное значения λ^∞ .

Работа 4. Определение растворимости и произведения растворимости труднорастворимого электролита

Произведением растворимости называется произведение ионных активностей труднорастворимых соединений (солей, оснований). При отсутствии в растворе посторонних ионов произведение активностей можно заменить произведением концентрации:

$$PP = a_+^{v_+} a_-^{v_-} = c_+^{v_+} c_-^{v_-} = c_{\pm}^{(v_+ + v_-)}.$$

Для бинарных электролитов, распадающихся при диссоциации на два иона, произведение растворимости равно $PP = c_{\pm}^2$.

Для определения произведения растворимости соли методом электрической проводимости нужно взять хорошо очищенную дистиллированную воду. Растворимость труднорастворимых солей определяется измерением удельной электрической проводимости насыщенного раствора данной соли при постоянной температуре. Измеренная удельная электрическая проводимость раствора, за вычетом удельной электрической проводимости воды, представляет собой удельную электрическую проводимость электролита

$$\kappa_{\text{эл}} = \kappa_{\text{р-р}} - \kappa_{(\text{H}_2\text{O})}$$

Растворимость труднорастворимого электролита (концентрация раствора $c_{\text{эл}}$) определяется из эквивалентной электрической проводимости

$$\lambda_V = \alpha_{\text{эл}} V = (\alpha_{\text{p-ра}} - \alpha_{\text{H}_2\text{O}}) 10^3 / c_{\text{эл}},$$

где λ_V вследствие малой растворимости электролита можно принять равной молярной электрической проводимости при бесконечном разведении λ^∞ . Тогда

$$c_{\text{эл}} = (\alpha_{\text{p-ра}} - \alpha_{\text{(H}_2\text{O})}) 10^3 / \lambda^\infty$$

Значение λ^∞ находят по справочным данным для λ^∞_+ и λ^∞_- с учетом зависимости подвижностей отдельных ионов от температуры.

Выполнение работы

Соль хорошо растереть в ступке. Небольшое количество истертого порошка перенести в коническую колбу, 5-6 раз промыть горячей дистиллированной водой. Отмытый таким образом от примесей растворимых солей осадок труднорастворимой соли залить свежей порцией дистиллированной воды и выдержать в термостате до полного осветления раствора. Прозрачный раствор налить в сосуд для определения электрической проводимости и измерить сопротивление раствора. Затем произвести второе наполнение сосуда и повторно измерить сопротивление исследуемого раствора. Если не получается хорошего совпадения с первым значением, произвести третье измерение. Взять среднее значение сопротивлений раствора и произвести расчет растворимости (концентрации $c_{\text{эл}}$) и произведения растворимости (ПР). Полученное значение ПР сравнить со справочным.

Работа 5. Кондуктометрическое титрование

Цель работы: методом измерения электрической проводимости с использованием кондуктометра определить концентрацию неизвестного раствора.

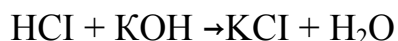
Кондуктометрия – это метод исследования, основанный на измерении электрической проводимости растворов. Метод позволяет автоматизировать контроль производства, связанного с растворами электролитов, с определением качества воды и других жидких сред. При помощи кондуктометрии можно определить с высокой точностью ряд физико-химических параметров электролитов, таких, как степень и константа диссоциации, произведение растворимости труднорастворимых соединений.

Кондуктометрия имеет большое практическое значение как аналитический метод. Он особенно удобен для титрования окрашенных и мутных

растворов, а также для титрования очень слабых кислот слабыми основаниями, когда индикаторы не могут указать точку эквивалентности.

Методом кондуктометрического титрования может быть найдена точка эквивалентности в реакциях кислотно-основного взаимодействия, в реакциях осаждения труднорастворимых соединений, а также в окислительно-восстановительных реакциях по точке перегиба на графике зависимости L электрической проводимости ($1/R$) исследуемого раствора от объема V титранта.

Изменение электрической проводимости раствора при кондуктометрическом титровании связано с тем, что в ходе реакции образуются малодиссоциированные или малорастворимые соединения. Чувствительность кондуктометрического титрования зависит от разности в подвижностях связываемых и появляющихся ионов, причем она будет тем выше, чем больше эта разность. Так, в связи с тем, что подвижности ионов H_3O^+ и OH^- значительно превышают подвижности других ионов, кондуктометрическое титрование наиболее целесообразно применять для кислотно-основного титрования. На рис. 6а показана кривая титрования раствора сильной кислоты раствором сильного основания, например:



в результате чего более подвижные ионы H_3O^+ замещаются в растворе менее подвижными ионами калия. По достижении эквивалентной точки «b», где электрическая проводимость имеет минимальное значение, снова наступает увеличение электрической проводимости, так как в раствор дополнительно продолжают поступать ионы K^+ и OH^- . Иной вид имеют кривые

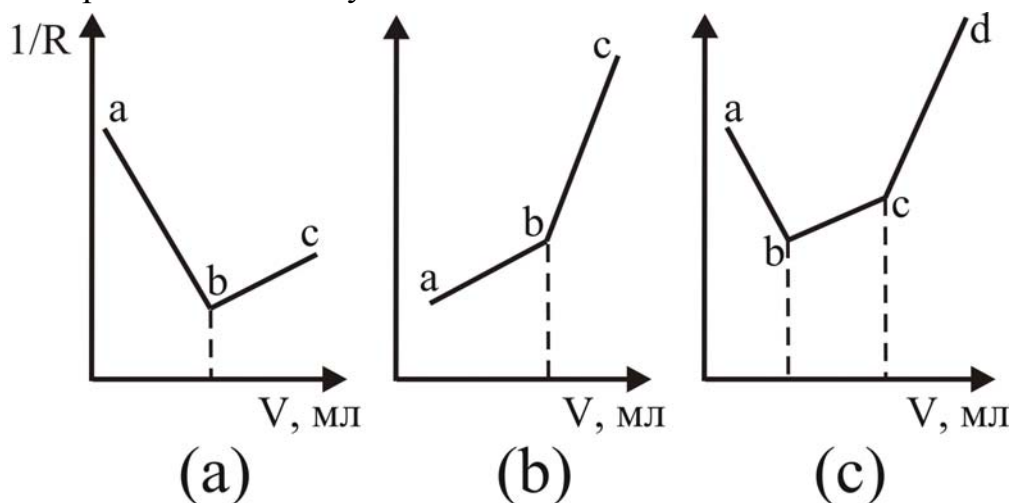


Рис. 6. Кривые кондуктометрического титрования сильной кислоты (а), слабой кислоты (б), смеси сильной и слабой кислот (с) раствором сильного основания

кондуктометрического титрования растворов слабой кислоты (рис.6б), смеси сильной и слабой кислот (рис.6с) раствором сильного основания. При титровании смеси кислот имеются две точки эквивалентности: «b» – для сильной и «с» – для слабой кислоты, соответственно.

Выполнение работы

Титрование проводят в сосуде для измерения электрической проводимости. Сосуд с ячейкой и исследуемым раствором (30-40 мл) помещают в термостат. Титрование проводят два раза. В первый раз титрующий раствор добавляют по 0,5 мл. После каждого прибавления титранта исследуемый раствор в сосуде перемешивают и через некоторое время (2-3 мин), необходимое для охлаждения раствора до температуры термостата (реакция нейтрализации идет с большим выделением тепла), измеряют его электрическую проводимость. Титрование проводят до тех пор, пока понижение электрической проводимости ($1/R$) раствора не сменится его повышением по мере добавления титранта. Найдя таким образом приблизительно область перегиба, титрование повторяют, но в области, близкой к точке эквивалентности, титрант добавляют уже маленькими дозами, по 0,1-0,2 мл раствора. По полученным данным строят график зависимости электрической проводимости от V (мл) прибавленного титранта.

Две полученные прямые линии продолжают до взаимного пересечения. Точка их пересечения, или точка перегиба, будет отвечать точке эквивалентности. Необходимо учесть, что объем раствора в сосуде по мере титрования не должен практически меняться. Для этого необходимо титрующий раствор брать с концентрацией во много раз большей, чем концентрация исследуемого раствора. Концентрация исследуемого раствора рассчитывается по известному уравнению:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2.$$

Работа 6. Определение чисел переноса методом Гитторфа

Цель работы: методом Гитторфа определить числа переноса ионов H^+ и SO_4^{2-} в растворе H_2SO_4 с платиновыми электродами.

Согласно уравнениям (1.40а) и (1.40б), числа переноса катионов и анионов равны соответственно:

$$t_+ = \frac{\Delta n_k}{\Delta n}$$

и

$$t_- = \frac{\Delta n_a}{\Delta n},$$

где Δn – общее изменение концентрации электролита у обоих электродов, Δn_k и Δn_a – изменение содержания кислоты в z -экв в катодном и анодном пространствах. Поэтому для определения чисел переноса находят:

- а) общее количество перенесенного ионами электричества Q через электролитическую ячейку (или общее изменение содержания электролита Δn);
- б) изменение количества электролита в приэлектродных пространствах Δn_k и Δn_a .

Общее количество прошедшего через электролит электричества определяют с помощью кулонометра, который включается в цепь последовательно с прибором для определения чисел переноса. В этом случае через оба прибора проходит одно и то же количество электричества; в них, согласно закону Фарадея, происходит превращение одинакового количества электролита.

Схема установки для определения чисел переноса представлена на рис. 7.

Процессы, протекающие в растворе H_2SO_4 при пропускании электричества рассмотрены в п. 6 главы 1.

При пропускании через систему Q кулонов электричества убыль кислоты в катодном пространстве составит $\Delta n_k = t_- Q/F$ (z -экв). Это же значение можно найти по результатам титрования кислоты из стакана 2 раствором щелочи до и после пропускания тока через систему:

$$\Delta n_k = (V_1 - V_2) \cdot g \cdot c \cdot 10^{-3} / 10 \text{ (} z\text{-экв),}$$

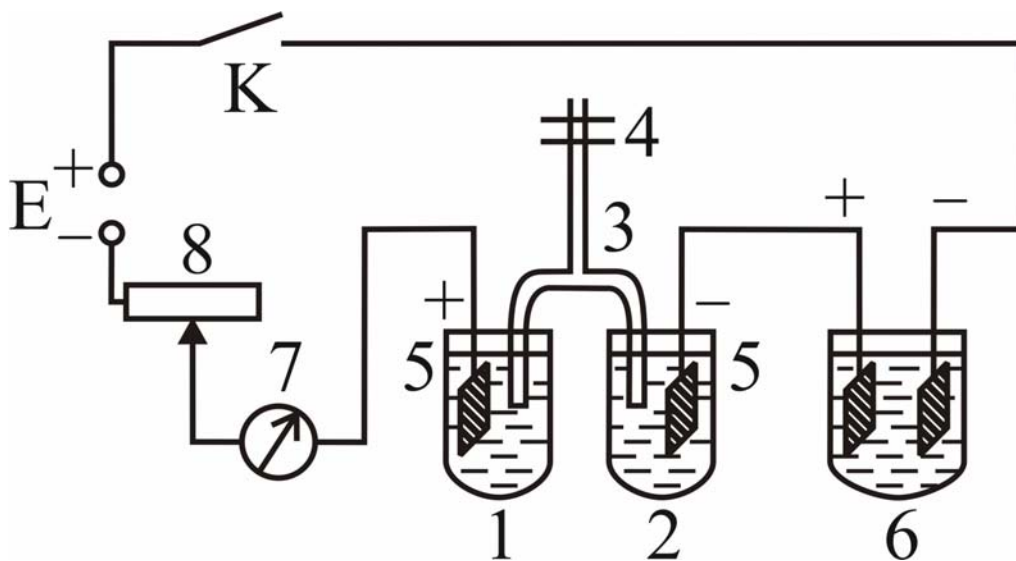


Рис.7. Схема установки для определения чисел переноса ионов H^+ и SO_4^{2-} .

1,2 – стаканы с раствором H_2SO_4 ; 3 – сифон; 4 – трехходовой кран; 5 – свинцовые электроды; 6 – кулонометр (сосуд с раствором $CuSO_4$ с медными электродами); 7 – миллиамперметр; 8 – реостат; К – ключ для замыкания цепи; Е – источник постоянного тока

где V_1 и V_2 – средние объемы щелочи, пошедшие на титрование аликвоты в 10 мл кислоты до и после электролиза; g – вес кислоты в электродном пространстве; c – концентрация раствора щелочи (z -экв/л). Провести не менее двух параллельных титрований. Аналогичные расчёты проводятся для анодного пространства 1.

Общее изменение (z -экв) количества кислоты в анодном и катодном пространствах можно определить с помощью кулонометра. При пропускании того же количества Q кулонов электричества на катоде выделится согласно закону Фарадея Δn z -экв меди :

$$\Delta n_k = m/31,77 (z\text{-экв}),$$

где m – масса выделившейся меди в граммах; 31,77 – масса 1 z -экв меди. Числа переноса далее рассчитывают так:

$$t_{SO_4^{2-}} = \frac{\Delta n_a}{\Delta n}$$

и

$$t_{SO_4^{2-}} = \frac{\Delta n_k}{\Delta n} \text{ и затем } t_{H^+} = 1 - t_{SO_4^{2-}}$$

Выполнение работы

1. Во взвешенные стаканы 1 и 2 наливают раствор H_2SO_4 заданной концентрации, соединяют стаканы сифоном, который заполняют раствором H_2SO_4 с помощью груши.

2. Свинцовые пластины зачищают наждачной бумагой, промывают дистиллированной водой и сушат фильтровальной бумагой. В стаканы с кислотой свинцовые электроды опускаются перед подключением всей системы к источнику тока. При попадании выделяющихся газов из стаканов с серной кислотой в кран сифона возможен разрыв цепи. Во избежание этого свинцовые электроды необходимо располагать как можно дальше от концов сифона.

3. Титруют раствор H_2SO_4 растворами щелочи с индикатором с точностью до 0,02 мл. Затем титрование повторяют по окончании электролиза. Изменение концентрации H_2SO_4 в процессе электролиза небольшое, поэтому титрование должно быть тщательным.

4. В сосуд кулонометра наливают раствор, содержащий в 100 мл воды 15 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 5 мл концентрированной H_2SO_4 и 5 мл этилового спирта.

5. Медный катод кулонометра зачищают наждачной бумагой, промывают дистиллированной водой, сушат фильтровальной бумагой и взвешивают с точностью до 0,01 г.

6. Определяют площадь S той части катода, которая будет опущена в раствор кулонометра. Оптимальная плотность тока для получения плотного осадка меди из раствора $i = 10 \text{ мА/см}^2$. Рассчитать силу тока, который должен быть пропущен через всю систему $I = i \cdot S(\text{мА})$. Подобрать площадь катода так, чтобы величина I была в пределах 70-80 мА (учесть площадь электрода с двух сторон).

7. Собирают всю схему согласно рис.7, проверяют правильность подключения катода кулонометра к отрицательному полюсу, полностью вводят реостат и включают источник тока (или замыкают ключ К).

С помощью реостата или регулятора напряжения у источника тока осторожно доводят силу тока по показаниям миллиамперметра до необходимого значения. Время электролиза 1,5 -2 часа.

8. После окончания электролиза отключают источник тока, открывают кран сифона и дают стечь содержимому сифона в оба стакана. Осторожно вынимают сифон и свинцовые электроды, давая стечь с них раствору кислоты. Определяют вес кислоты в обоих стаканах по разности веса стакана с кислотой и пустого стакана с точностью до 0,01 г.

9. Катод кулонометра вынимают, ополаскивают дистиллированной водой, сушат осторожно фильтровальной бумагой, а затем в сушильном шкафу и взвешивают.

10. Результаты измерений оформляют следующим образом:

Время электролиза:

начало –

конец –

продолжительность – t , с

сила тока – I , мА

площадь катода кулонометра – S , см^2

концентрация раствора щелочи – c , н

вес анодного слоя –

вес катодного слоя –

11. Результаты титрования оформляются в виде таблицы

№ пробы	Объём раствора щелочи на 10 мл пробы кислоты, мл.		
	до электролиза	после электролиза	
		анодный слой	катодный слой
1			
2			
3			

12. Определяют количество электричества Q (общего) по закону Фарадея, исходя из следующих данных:

вес медного катода, g

до электролиза – ,

после электролиза –

вес осажденной меди, g

Q , Кл

13. Вычисляют числа переноса, $t_{SO_4^{2-}}$ по анодному и катодному слою.

14. Рассчитывают по уравнениям (1.37) теоретические значения чисел переноса по справочным данным (λ_{H^+} и $\lambda_{SO_4^{2-}}$) и сравнивают с полученными экспериментально.

15. Делаются выводы по работе.

Контрольные вопросы к главе 1

1. Что означает термин «энергия кристаллической решетки»? Напишите уравнения Борна и Капустинского для ее расчета.
2. Что означает термин «энергия сольватации»?
3. В чем заключается метод активностей?
4. Что представляет собой коэффициент активности, каков его физический смысл?
5. Какое состояние растворов электролитов называют стандартным?
6. Приведите уравнения, связывающие средний ионный коэффициент активности с ионной силой раствора согласно трем приближениям теории Дебая-Хюккеля. Как выглядят графики этих зависимостей?
7. Поясните термин «радиус ионной сферы», от чего зависит его величина?
8. В чем состоит закон разведения Оствальда?
9. Что означают термины «удельная» и «эквивалентная» электрическая проводимость, каково соотношение этих величин? Как зависят эти величины от концентрации раствора?
10. Можно ли для определения электрической проводимости растворов пользоваться постоянным током?
11. Что означают термины «абсолютная скорость движения» и «подвижность» ионов?
12. Что означает термин «числа переноса», каковы экспериментальные методы их определения? Зависят ли числа переноса от концентрации и температуры раствора?
13. Для чего проводят платинирование электродов?
14. Почему сопротивление магазина рекомендуется подбирать таким образом, чтобы точка компенсации находилась в средней части реохорда?
15. Как читаются законы Фарадея? Каков смысл постоянной Фарадея? Почему наблюдаются отклонения от закона Фарадея?

ГЛАВА 2. ГЕТЕРОГЕННОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

1. Термодинамика электродного равновесия. Формула Нернста

При контакте электрода с электролитом происходит обмен заряженными частицами (ионы и электроны) между двумя фазами. Свободная энергия Гиббса такой открытой электрохимической системы равна

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i z_i F \varphi dn_i,$$

где z_i – заряд частиц i сорта, φ – электрический потенциал той части системы, в которой находятся частицы i сорта. Частная производная величины G по числу моль i – компонента

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_i \neq n_j} = \mu_{\varepsilon,i} \quad (2.1)$$

равна электрохимическому потенциалу $\mu_{\varepsilon,i}$. *Электрохимический потенциал* соответствует работе переноса 1 моль заряженных частиц из бесконечности в вакууме внутрь данной фазы и равен

$$\mu_{\varepsilon,i} = \mu_i + z_i F \varphi. \quad (2.2)$$

Равновесие на границе раздела электрод-раствор характеризуется равенством электрохимических потенциалов металла в кристаллической решетке и ионов металла в растворе:

$$\mu_{\varepsilon,M} = \mu_{\varepsilon,P}. \quad (2.3)$$

Воспользовавшись уравнением (2.3) и расписав химические потенциалы μ_i , получим

$$\mu_M^0 + RT \ln a_M + zF \varphi_M = \mu_{M^{z+}}^0 + RT \ln a_{M^{z+}} + zF \varphi_P.$$

Поскольку активность металла в твёрдой фазе (a_M) равна 1, второе слагаемое в левой части равенства обращается в нуль.

Электродный потенциал есть скачок потенциала на границе раздела фаз, поэтому

$$\varphi = \varphi_M - \varphi_P = \frac{\mu_P^0 - \mu_M^0}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}$$

Полученное выражение запишем в виде формулы Нернста

$$\varphi = \varphi_{M^{z+}, M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \quad (2.4)$$

В формуле (2.4) $\varphi_{M^{z+}, M}^0$ есть стандартный потенциал электрода, который можно определить экспериментально, создав стандартные термодинамические условия. Формула Нернста может быть представлена в общем виде для любых обратимых электродных реакций

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}, \quad (2.5)$$

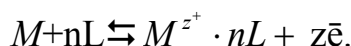
где n – количество электронов, участвующих в реакции, a_{Ox} и a_{Red} – окисленная и восстановленная формы веществ, участвующих в электродной реакции.

2. Образование и строение двойного электрического слоя

Переход электрона из металла на находящуюся в растворе частицу или обратный процесс – переход электрона с частицы на электрод протекает на границе фаз и зависит от того, как построена эта граница. Поэтому знание строения границы раздела фаз имеет большое значение при изучении кинетики и механизма электрохимических реакций.

На границе раздела фаз происходит пространственное разделение зарядов противоположного знака с образованием скачка потенциала и так называемого *двойного электрического слоя*.

Возникновение двойного электрического слоя может быть связано с различными процессами. Первой причиной является *обмен заряженными частицами* (ионы и электроны) между электродом и раствором. При погружении металла в раствор на границе фаз одновременно протекают две реакции: окисление металла $M \rightarrow M^{z+} + z\bar{e}$ и их взаимодействие с молекулами растворителя L (сольватация ионов) $M^{z+} + nL \rightarrow M^{z+} \cdot nL$. Суммарная реакция запишется в виде обратимой реакции



Каждая реакция имеет свою энергетическую характеристику: для первой – это работа выхода катиона U_M , зависящая от природы металла, для второй – энергия сольватации ионов U_{solv} , которая зависит от природы иона и растворителя. Соотношение между U_M и U_{solv} определяет начальное направление процесса. Если $U_{solv} > U_M$, то начальный процесс будет за-

ключаться в преимущественном переходе металла в раствор (прямая реакция). По мере накопления в растворе сольватированных ионов начинает протекать обратная реакция. В результате протекания этих реакций металл приобретает отрицательный, а раствор – положительный электрический заряд. Через определенное время устанавливается электрохимическое динамическое равновесие, которое характеризуется равенством скоростей прямой и обратной реакций. Скорости электрохимических реакций характеризуются плотностью тока, поэтому для равновесия можно записать $i_{ок} = i_{восст} = i^0$, где i^0 – плотность тока обмена. При установившемся равновесии формируется двойной электрический слой, которому соответствует скачок потенциала и *равновесный электродный потенциал*. При соотношении $U_{solv} < U_M$ все реакции протекают в противоположном направлении, при этом поверхность электрода заряжается положительно, а раствор отрицательно.

Второй причиной образования двойного электрического слоя является *адсорбция ионов или нейтральных полярных молекул* из раствора, называемых поверхностно-активными веществами (ПАВ). Вследствие энергетически неравноценного состояния частиц на поверхности электрода и в объеме раствора их равновесная концентрация изменяется по мере приближения к границе раздела фаз. Если концентрация частиц увеличивается по мере приближения к поверхности, то адсорбция называется положительной, если убывает, то адсорбция называется отрицательной. Положительная адсорбция ионов может быть чисто электростатической (например, катионы притягиваются к отрицательно заряженной поверхности металла) или специфической, обусловленной более сложными (ковалентными и др.) силами взаимодействия. При специфической адсорбции возможно взаимодействие одноименных зарядов (например, анионы адсорбируются на отрицательной поверхности), что приводит к увеличению скачка потенциала на фазовой границе. В другом случае возможна избыточная адсорбция катионов, когда их суммарный заряд превышает электрический заряд поверхности электрода. Это приводит к перезарядке поверхности электрода и прилегающему к нему слою раствора и, таким образом, к *перезарядке двойного электрического слоя* в целом.

Положительная адсорбция нейтральных полярных молекул может быть обусловлена «выталкиванием» их из объема на поверхность электрода. Так ведут себя гидрофобные органические вещества в водных растворах. Поверхность электрода приобретает электрический заряд вследствие *ориентированной адсорбции диполей вещества*. Так, положительные концы диполей прикрепляются к поверхности электрода, а их отрицательные

концы направлены в сторону раствора. К такой заряженной поверхности из раствора притягиваются катионы. Этим обусловлено возникновение потенциала $\varphi > 0$, при противоположной ориентации диполей на поверхности электрода $\varphi < 0$. Образование двойного электрического слоя практически всегда связано с адсорбцией на границе электрод-раствор ионов и полярных молекул. В настоящее время разработано большое число разнообразных методов исследования двойного электрического слоя, из которых наиболее информативным является метод электрокапиллярных кривых.

Модельные представления *строения двойного электрического слоя* на границе электрод-раствор развивались в течение длительного времени. Первая работа относится к 1853 г., когда Г. Гельмгольц предложил *модель плоского конденсатора*. Согласно теории Гельмгольца к слою зарядов на металле жестко притянуты ионы противоположного знака, так что двойной слой представляет собой плоский конденсатор с очень малым расстоянием δ_r между его обкладками, порядка 10^{-10} м. Однако такое представление об ионной обкладке, находящейся в растворе, противоречило экспериментальным фактам зависимости свойств двойного электрического слоя от концентрации и температуры раствора.

В 1910 г. Ж. Гуи и независимо от него в 1913 г. Д. Чапмен предложили *теорию диффузного слоя*. В теории Гуи-Чапмена ионы рассматривались как математические точки, которые находятся под действием теплового движения и одновременно притягиваются заряженной поверхностью электрода. Ионы могут подходить к поверхности на бесконечно малое расстояние, по мере удаления от поверхности электрода концентрация их убывает по экспоненциальному закону. Поэтому толщина диффузного слоя теоретически бесконечна, но практически вводят некоторую эффективную толщину λ , аналогичную эффективному радиусу ионной сферы в теории Дебая-Хюккеля. На расстоянии λ плотность электрического заряда уменьшается в $e \approx 2,7$ раз. Однако эта теория не объясняла явления перезарядки двойного электрического слоя.

В 1924 г. О. Штерн предложил модель, сочетающую основные представления Гельмгольца и Гуи-Чапмена. Он создал теорию, до некоторой степени аналогичную второму приближению теории Дебая-Хюккеля, учтя собственные размеры ионов. Вместе с этим были учтены силы неэлектростатического взаимодействия ионов с металлом, что позволило интерпретировать явления, связанные со специфической адсорбцией ионов. В *теории Штерна* предполагалось, что двойной электрический слой состоит из двух частей – плотного и диффузного, которые мысленно можно разделить

плоскостью, параллельной поверхности электрода. На рис. 8 схематически показано распределение потенциала в двойном электрическом слое при отсутствии специфической адсорбции. Слой Гельмгольца отделен от диффузного слоя пунктирной линией. Толщина плотного слоя δ_{Γ} (слой Гельмгольца) равна радиусу гидратированных ионов ($\sim 3 \div 4 \text{ \AA}$), изменение потенциала с увеличением расстояния от электрода здесь линейное и обозначено как ψ -потенциал. В диффузном слое изменение потенциала экспоненциальное и равно ψ_1 – потенциалу, величина которого измеряется на границе двух слоев – слоя Гельмгольца и Гуи.

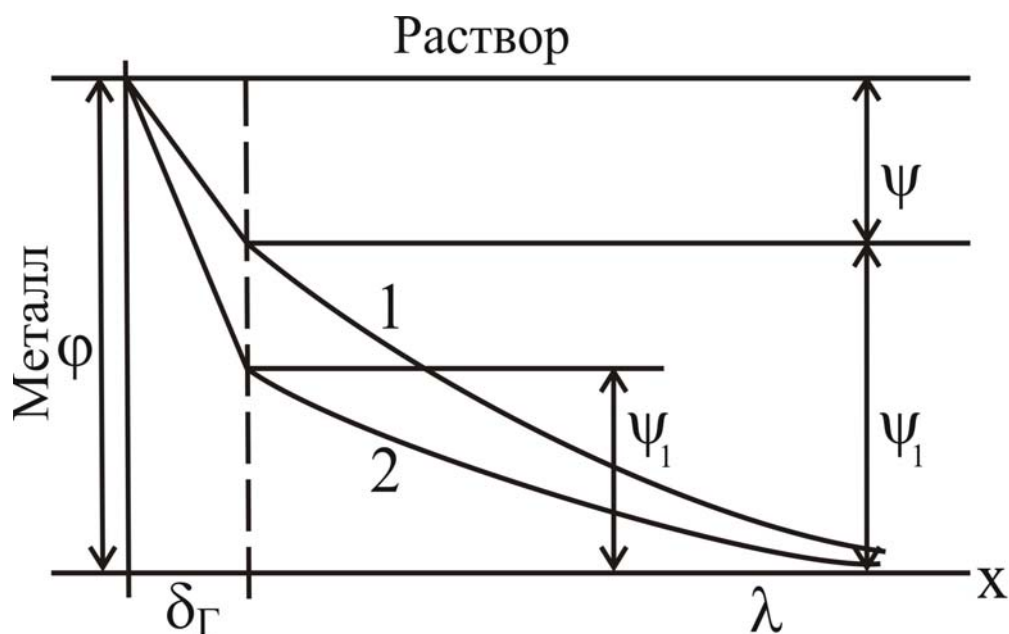


Рис. 8. Распределение потенциала в двойном электрическом слое модели Штерна

Потенциал электрода в целом равен

$$\varphi = \psi + \psi_1. \quad (2.6)$$

Распределение потенциала в двойном электрическом слое зависит от концентрации раствора m , температуры и диэлектрической постоянной ε . Кривые 1 и 2 соответствуют таким экспериментальным условиям: $m_1 < m_2$, $T_1 > T_2$ и $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$. Сравнение показывает, что при условиях, соответствующих кривой 1, толщина $\lambda_1 > \lambda_2$ и потенциал ψ_1 возрастает. Двойной электрический слой диффузно «размывается».

Наличие специфически адсорбированных ионов (ПАВ) также изменяет строение двойного электрического слоя. Ионы ПАВ входят внутрь плотного слоя Гельмгольца. Адсорбция ионов, одноименно заряженных с

поверхностью электрода, увеличивает скачок потенциала, адсорбция ионов противоположного знака уменьшает заряд поверхности вплоть до ее перезарядки. Распределение зарядов становится другим во всем двойном электрическом слое, при этом ψ_1 - потенциал изменяется не только по величине, но и меняет свой знак на противоположный (рис.9).

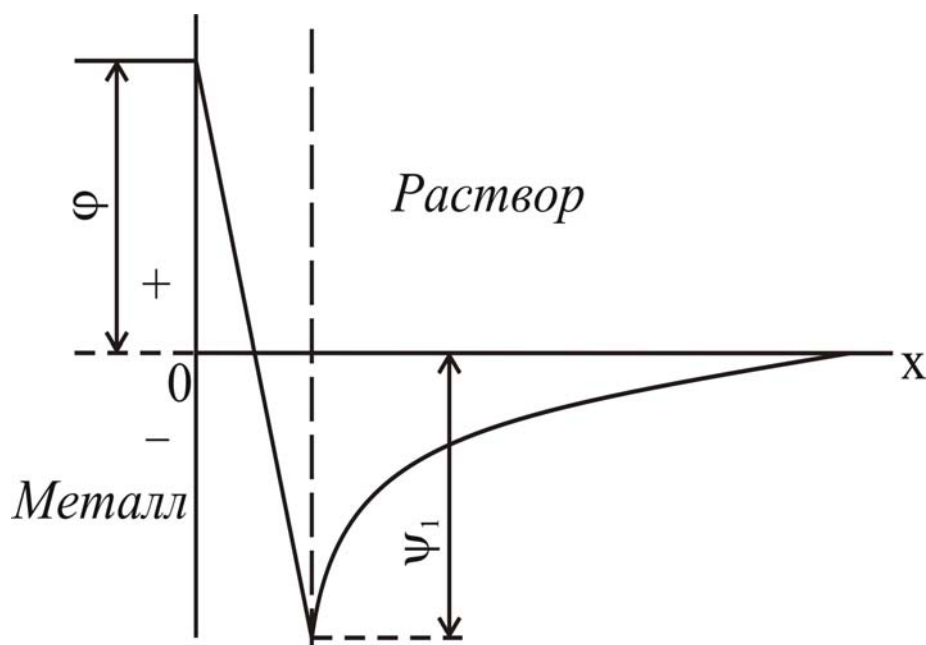


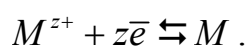
Рис.9. Распределение потенциала при перезарядке двойного электрического слоя в модели Штерна

Несмотря на то, что модель Штерна носит обобщающий характер и соответствует любым экспериментальным условиям, две первые модели являются реальными, действующими в определенных условиях. Так, в двух предельных случаях, а именно, когда концентрация раствора стремится к нулю, модель Штерна приближается к модели Гуи-Чапмена, и наоборот, при концентрировании раствора двойной электрический слой сжимается и его модель приближается к модели Гельмгольца.

3. Классификация электродов

Электроды классифицируют в соответствии с типом электрохимических реакций, идущих на фазовой границе электрод-раствор.

Электроды первого рода – это металлические электроды, обратимые относительно катионов данного металла. Фазовое равновесие схематически записывается как $M^{z+} | M$. Потенциалопределяющей реакцией является



Электродный потенциал рассчитывается по формуле Нернста (2.4)

$$\varphi = \varphi_{M^{z+}, M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}$$

К электродам первого рода можно отнести *амальгамные электроды*, в которых амальгама металла находится в равновесии с раствором, содержащим ионы этого металла: $M^{z+} | M(Hg)$. Уравнение электродной реакции



В такой системе может изменяться активность как восстановленной, так и окисленной форм, при этом потенциал рассчитывается как

$$\varphi = \varphi_{M^{z+}, M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_{M(Hg)}}. \quad (2.7)$$

Амальгамные электроды широко используются в технике.

Электроды второго рода. Металл покрыт слоем его труднорастворимого соединения, а раствор содержит анионы, входящие в состав труднорастворимого соединения: $M, MA | A^{z-}$. Электрод обратим относительно аниона согласно суммарному уравнению реакции



Окисленной формой является труднорастворимое соединение MA , а восстановленная форма представлена металлом M и анионом A^{z-} . Таким образом, уравнение Нернста имеет вид

$$\varphi = \varphi_{M^{z+}, MA, A^{z-}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{MA}}{a_M \cdot a_{A^{z-}}} = \varphi_{M, MA, A^{z-}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{A^{z-}}. \quad (2.8)$$

Активность твердых фаз MA и M принимаются равными единице.

Потенциал электрода второго рода можно рассчитать, используя произведение растворимости ПР труднорастворимого соединения, рассматривая его как электрод первого рода:

$$\varphi = \varphi_{M^{z+}, M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}.$$

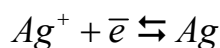
Активность $a_{M^{z+}}$ находится из ПР:

$$a_{M^{z+}} = \frac{ПР}{a_{A^{z-}}},$$

тогда

$$\varphi = \varphi_{M^{z+}, M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln PP - \frac{RT}{zF} \ln a_{A^{z-}} = \varphi_{M, MA, A^{z-}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{A^{z-}}.$$

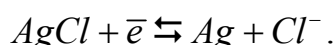
В лабораторной практике используется *хлорсеребряный электрод* $Ag, AgCl | Cl^-$. В этой системе протекает электрохимическая реакция



и химическая реакция



суммарное уравнение реакции



Величина электродного потенциала определяется по уравнению

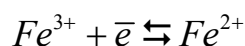
$$\varphi = \varphi_{Ag, AgCl, Cl^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}. \quad (2.9)$$

В практике чаще всего используются насыщенные растворы KCl , реже – 1 н и 0,1 н растворы KCl .

Аналогичным образом можно рассмотреть каломельный электрод $Hg, Hg_2Cl_2 | Cl^-$ и ртутно-оксидный электрод $Hg, HgO | OH^-$.

Все электроды второго рода неполяризуемые, имеют устойчивый потенциал при прохождении через них электрического тока и поэтому используются как электроды сравнения при потенциометрических измерениях.

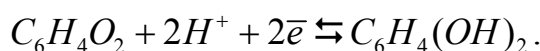
В *окислительно-восстановительных электродах* инертный металл (Pt) играет роль электрического контакта, а потенциал определяется отношением активностей окисленной и восстановленной форм вещества. Например, для редокс-системы Fe^{3+}/Fe^{2+} (Pt)



потенциал равен

$$\varphi = \varphi_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}.$$

Редокс-системой, в которой происходит превращение органических веществ, служит хингидронный электрод. Платиновая проволока опускается в насыщенный раствор хингидрона, который представляет собой эквимольную смесь хинона (X) и гидрохинона (ГХ). Хинон восстанавливается при участии ионов H^+ до гидрохинона:



Уравнение Нернста для этого электрода записывается в соответствии с (2.5)

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{H^+}^2 \cdot a_X}{a_{ГХ}}.$$

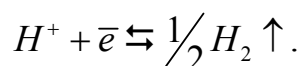
Отношение $a_X/a_{ГХ}$ постоянно и равно единице, поэтому при $T=298$ К

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = 0,6992 - 0,059 pH \quad (2.10)$$

Хингидронный электрод используется для измерения рН растворов с величиной не более 8 ед. рН. В щелочных растворах изменяется соотношение $a_X/a_{ГХ}$ и нарушается линейная зависимость потенциала электрода φ от рН.

Газовые электроды

Водородный электрод. Платиновая пластинка, покрытая чернью, опускается в раствор и на нее подается газообразный водород. В кислой среде в системе $H^+ | H_2, Pt$ устанавливается равновесие



Потенциал электрода, согласно уравнению (2.5), рассчитывается

$$\varphi = \varphi_{H^+, H_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{1/2}},$$

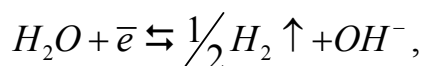
где P_{H_2} - парциальное давление водорода. Стандартный потенциал водородного электрода при всех температурах условно принят за нуль и используется для создания условной шкалы потенциалов (шкала н.в.э.). При $P_{H_2}=1$ электрод можно использовать для измерения рН раствора

$$\varphi = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

и при $T=298$ К

$$\varphi = -0,059 pH. \quad (2.11)$$

В щелочной среде в системе $H_2O, OH^- | H_2, Pt$ устанавливается равновесие



которому соответствует потенциал

$$\varphi = \varphi_{OH^-, H_2}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{OH^-} \cdot P_{H_2}^{1/2}$$

или при $P_{H_2} = 1$

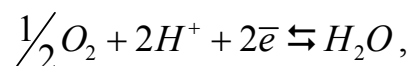
$$\varphi = \varphi_{OH^-, H_2}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{OH^-}$$

При стандартной температуре $T=298$ К

$$\varphi = -0,828 - 0,059 pH. \quad (2.12)$$

Водородный электрод можно применять для измерения рН в практически неограниченном интервале рН.

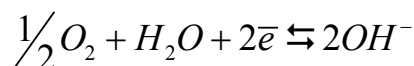
Кислородный электрод по устройству аналогичен водородному. В кислой среде система $H_2O, H^+ | O_2, Pt$ характеризуется равновесием



которому соответствует потенциал

$$\varphi = \varphi_{H^+, O_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{H^+}^2 \cdot P_{O_2}^{1/2}. \quad (2.13)$$

В щелочной среде системе $H_2O, OH^- | O_2, Pt$ соответствует равновесие



и потенциал

$$\varphi = \varphi_{OH^-, O_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{O_2}^{1/2}}{a_{OH^-}^2}. \quad (2.14)$$

Потенциал кислородного электрода зависит от рН раствора, однако для измерения рН его не используют, поскольку все металлы под действием кислорода окисляются и представляют собой металлоксидные электроды.

В водородном и кислородном электродах концентрация H_2O принята за константу, и величина K_{H_2O} входит в величину стандартных потенциалов, чем обусловлено их различие в щелочной и кислой средах.

Ионселективные электроды

Ионселективные электроды чувствительны к определенному виду ионов. К ним относится в первую очередь стеклянный электрод. Он представляет собой мембрану из специального стекла с повышенным содержа-

нием ионов щелочных металлов, которые обмениваются на ионы H^+ , находящиеся в анализируемом растворе (рис. 10).

На границах стекла с внутренним и внешним растворами возникают различные потенциалы, разность которых является потенциалом стеклянного электрода. При одинаковых активностях обоих растворов возникает потенциал асимметрии, отличный от нуля и зависящий от состава стекла и технологии изготовления стеклянного шарика. Потенциал асимметрии является индивидуальной характеристикой электрода, поэтому перед использованием электрода требуется предварительная его калибровка по стандартным буферным растворам. Потенциал стеклянного электрода записывается аналогично формуле Нернста

$$\varphi_{СТ} = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+,x} = \varphi^0 - 0,059 pH \quad (2.15)$$

Линейная зависимость $\varphi_{СТ}$ от рН соблюдается от 0 до 12-13 единиц при соответствующем подборе состава стекла. В сильно щелочных растворах стеклянный электрод меняет катионную функцию и его можно использовать как индикаторный ионселективный электрод на ионы аммония, лития, натрия, калия, серебра и др.

В настоящее время разработано большое число ионселективных электродов, таких как твердые и жидкие иониты, монокристаллы солей, гетерогенные (осадочные) мембраны. Они применяются, в частности, для быстрого клинического анализа на глюкозу, мочевины, аминокислоты и другие метаболиты. Такие электроды называются ферментными электродами или электрохимическими сенсорами. Явления полупроницаемости мембран играют огромную роль в биологических системах.

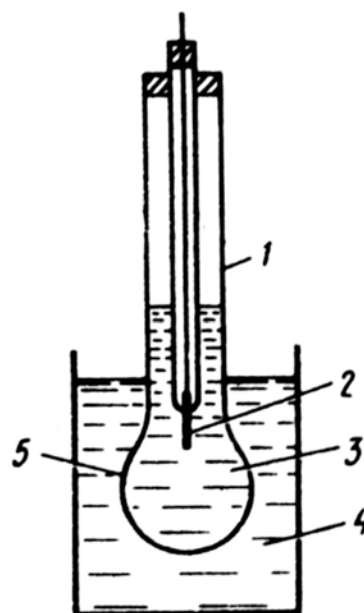


Рис. 10. Стеклянный электрод:
1 – стеклянная трубка с мембраной; 5;
2 – платина; 3 – внутренний стандартный раствор; 4 – внешний исследуемый раствор

4. Электрохимические элементы и цепи

Электрохимическая цепь представляет собой систему, состоящую из различных фаз, через границы раздела которых переходят заряженные частицы. При этом на границах раздела фаз возникают скачки потенциала. Электродвижущая сила (ЭДС) электрохимической цепи определяется как суммарный результат всех процессов, происходящих на границах раздела фаз.

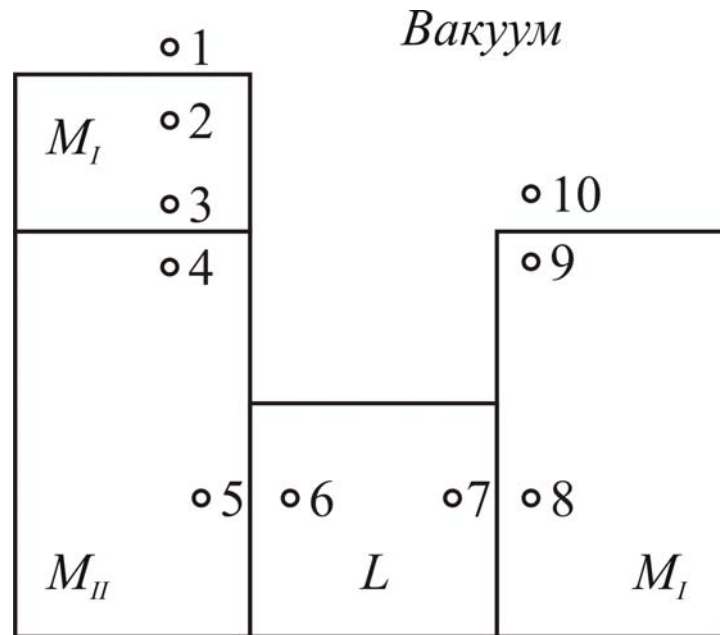


Рис. 11. Схема правильно разомкнутой электрохимической цепи

Представленная на рис. 11 электрохимическая система является правильно разомкнутой цепью, на концах которой находится один и тот же металл M_I . В такой цепи возникают скачки потенциалов на границах раздела вакуум – M_I (точки 1–2); M_I – M_{II} (точки 3–4), M_{II} – раствор L (точки 5–6); раствор L – M_I (точки 7–8), M_I – вакуум (точки 9–10), где M – металл. Между точками 1 и 2, а также 9 и 10 возникают так называемые *поверхностные потенциалы* χ , отвечающие работе переноса элементарного заряда из глубины фазы в точку в вакууме, расположенную в непосредственной близости к поверхности (10^{-4} см). Потенциалы χ (1–2) и χ (9–10) одинаковы по величине, но противоположны по знаку. Скачки потенциала между двумя точками, расположенными внутри двух фаз, называются *гальвани-потенциалами*. В цепи, представленной на рис. 11, *гальвани-потенциалы* возникают между точками 3–4; 5–6 и 7–8. ЭДС этой цепи представляет собой сумму скачков потенциала:

$$E = \chi_{BM_1} + \varphi_{M_1M_{II}} + \varphi_{M_{II}L} + \varphi_{LM_1} + \chi_{M_1B}$$

Поскольку $\chi_{BM_1} = -\chi_{M_1B}$, то

$$E = \varphi_{M_1M_{II}} + \varphi_{M_{II}L} + \varphi_{LM_1} = \varphi_{M_1M_{II}} + \varphi_{LM_1} - \varphi_{LM_{II}} \quad (2.19)$$

Скачок потенциала на границе двух металлов M_1 / M_{II} (точки 3–4) называется *вольта-потенциалом*. Теоретически его можно вычислить, если известна работа выхода электрона W^e из контактирующих металлов:

$$\varphi_{M_1M_{II}} = \frac{W_{M_1}^e - W_{M_{II}}^e}{e}.$$

Экспериментальное определение работы выхода возможно из опытов термоэлектронной эмиссии электронов.

Гальвани-потенциалы на границе металла и раствора (точки 5–6 и 7–8) измерить нельзя, так как нельзя определить разность потенциалов в точках, расположенных в различных фазах, поскольку невозможно определить или рассчитать абсолютное значение химического потенциала, входящего в величину электрохимического потенциала $\mu_{эx}$ (Уравнение 2.2). Поэтому за электродный потенциал принимается ЭДС правильно разомкнутой цепи, составленной из данного электрода и стандартного водородного электрода, находящегося при $a_{H^+} = 1$ и давлении газа $P = 1$ атм ($1,01310^5$ Па). ЭДС такой цепи $M | Pt, H_2 | L | M$ соответствует электродному потенциалу в условной шкале нормального водородного электрода (н.в.э.), и обозначается φ_{LM} .

ЭДС электрохимической системы может быть легко измерена экспериментально как разность потенциалов двух электродов

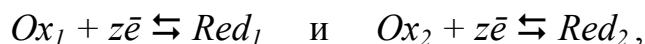
$$E = \varphi_+ - \varphi_- \quad (2.20)$$

ЭДС цепи соответствует разности потенциалов положительного и отрицательного электродов и всегда больше нуля ($E > 0$), при этом работа гальванического элемента положительна ($A > 0$ и $\Delta G < 0$).

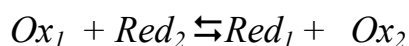
Электрохимические цепи (пары, гальванические элементы) называются *обратимыми*, если они составлены из *обратимых электродов*. Для таких электродов можно записать окислительно-восстановительное равновесие в виде



При перемене направления электрического тока, проходящего через систему, изменяется лишь направление реакции на противоположное. Для электрохимической цепи, состоящей из двух электродов, будем иметь, соответственно, две реакции



и общая реакция в электрохимической цепи будет



Обратимые электроды и цепи могут находиться в равновесном состоянии, если через них протекают бесконечно малые токи (разность потенциалов на концах цепи E скомпенсирована разностью потенциалов от внешнего источника тока).

На рис. 11 была представлена схема, состоящая из двух электродов и одного раствора L . Если электрохимическая цепь содержит два раствора L_I и L_{II} , чем-либо отличающихся один от другого, то на границе этих растворов происходят неравновесные процессы диффузии и возникает *диффузионный потенциал* φ_D . Причиной возникновения диффузионного потенциала является наличие градиента концентрации растворов, а также различие подвижностей ионов λ_+^∞ и λ_-^∞ , составляющих электролит.

Для расчета φ_D на границе двух растворов одного и того же электролита с различной активностью ($a_1 > a_2$) Планком и Гендерсоном была предложена формула

$$\varphi_D = \frac{RT}{nF} \frac{\lambda_-^\infty - \lambda_+^\infty}{\lambda_-^\infty + \lambda_+^\infty} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

В общем же случае, когда контактируют несколько различных по природе и концентрации электролитов, расчет φ_D затруднителен, поэтому при экспериментальном определении ЭДС его обычно устраняют при помощи так называемого солевого мостика, соединяющего эти растворы. Он содержит концентрированный раствор электролита, подвижности ионов которого приблизительно одинаковы (KCl , KNO_3 , NH_4NO_3).

При схематической записи электрохимических систем принято соблюдать основные правила: слева располагается электрод, имеющий более отрицательный потенциал φ_- , справа – положительный электрод φ_+ ; растворы отделяются одной вертикальной пунктирной линией, если они контактируют друг с другом, и двумя сплошными линиями, если между растворами находится солевой мостик и диффузионный потенциал устранен. Пример записи таких систем

(-) Pt, H₂ | HCl ; Cu²⁺ | Cu (+) или (-) Zn | Zn²⁺ || Ag⁺ | Ag (+)
ЭДС цепи рассчитывается по уравнению

$$E = \varphi_+ - \varphi_- \pm (\varphi_d). \quad (2.21)$$

Если диффузионный потенциал не устраняется, то его следует учитывать в уравнении (2.21) со знаком (+) или (-). Выбор знака зависит от направления электрического поля на границе двух растворов и электрического поля, которое создают два электрода. При совпадении направления полей берется знак (+), при несовпадении – знак (-).

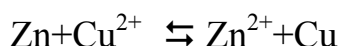
5. Классификация гальванических элементов

Электрохимические цепи классифицируются: 1) по типу токообразующего процесса и 2) по наличию или отсутствию в цепи фазовой границы между растворами (соответственно цепи с переносом и без переноса ионов).

В химических цепях электрическая энергия создается в ходе химической реакции, которая осуществляется как две пространственно разделенные электрохимические полуреакции, протекающие на двух электродах. Примером такой цепи является элемент Даниеля-Якоби. Он представляет собой два электрода, медного и цинкового, опущенных в растворы CuSO₄ и ZnSO₄ и соединенных между собой солевым мостиком. Схема элемента:



Общую реакцию в элементе



можно представить как сумму реакции окисления $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\bar{e}$, протекающей на отрицательном цинковом электроде, и реакции восстановления $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$, протекающей на положительном медном электроде. Электродвижущая сила E такой цепи рассчитывается по уравнению Нернста:

$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} - \left(\varphi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} \right) = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}, \quad (2.22)$$

где E^0 – стандартная электродвижущая сила элемента, равная разности стандартных потенциалов электродов.

С другой стороны, изменение энергии Гиббса ΔG для общего процесса можно записать по уравнению изотермы химической реакции Вант-Гоффа

$$\Delta G = -RT \ln K_{\text{равн}} + RT \sum_i \nu_i \ln a_i = \Delta G^0 + RT \sum_i \nu_i \ln a_i,$$

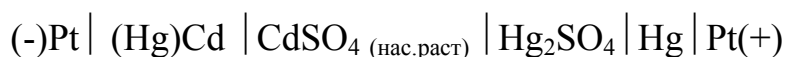
где a_i активность всех участников цепи. Так как $\Delta G = -nFE$, разность потенциалов на концах цепи

$$E = \frac{RT}{2F} \ln K_{\text{равн}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Zn}} a_{\text{Cu}^{2+}}} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}.$$

Активность твердых фаз a_{Zn} и a_{Cu} постоянна и условно принята за единицу. Таким образом, стандартную электродвижущую силу любой электрохимической цепи можно выразить через константу равновесия

$$E^0 = \frac{RT}{2F} \ln K_{\text{равн}} = -\frac{\Delta G^0}{nF} \quad (2.23)$$

Элемент Вестона (рис. 12) представляет собой *химическую цепь без переноса*.



Левый электрод обратим по отношению к ионам Cd^{2+} : $\text{Cd} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2\bar{e}$, а правый – по отношению к SO_4^{2-} ионам: $\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$

Общая реакция, протекающая в элементе, записывается в виде:



Основываясь на этой реакции, получают уравнение для электродви-

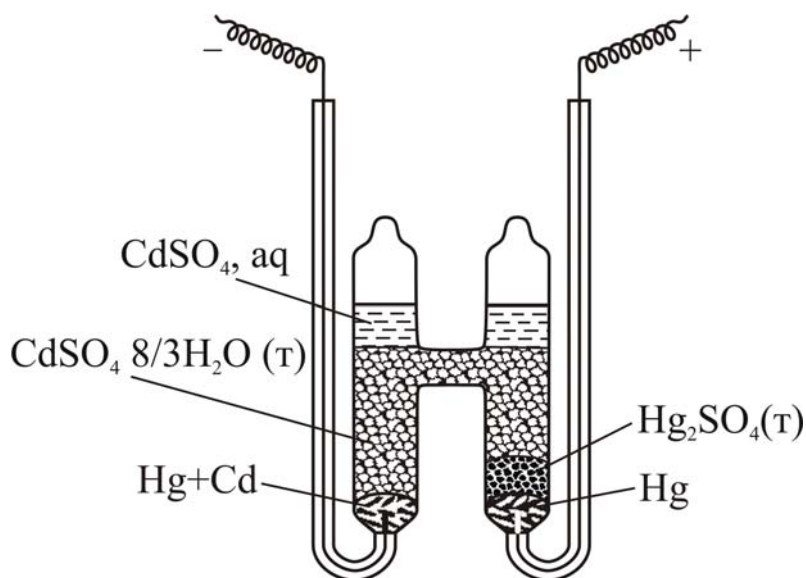


Рис. 12. Схема элемента Вестона

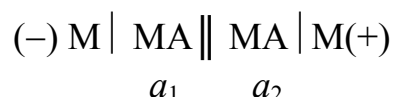
жущей силы E :

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{Ca^{2+}} a_{SO_4^{2-}} = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\pm CaSO_4}.$$

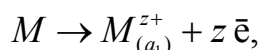
ЭДС этого элемента отличается большой стабильностью и малым температурным коэффициентом $E = 1,0183 - 4,6 \cdot 10^{-5} (t - 20^\circ)$, поэтому элемент Вестона используется как стандарт (эталон) при потенциометрических измерениях.

В концентрационных цепях используются электроды, одинаковые по химической природе, но отличающиеся только концентрацией компонентов. Источником электрической энергии является разность энергии Гиббса ΔG , обусловленная неодинаковыми активностями компонентов в растворе. В результате работы таких цепей происходит выравнивание активностей.

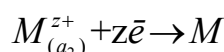
В концентрационных цепях с переносом происходит прямой перенос ионов через жидкостную границу из раствора с большей активностью a_2 в раствор с меньшей активностью a_1 . Цепь с солевым мостиком записывается:



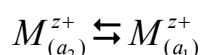
На левом электроде идет процесс окисления



на правом электроде идет восстановление:



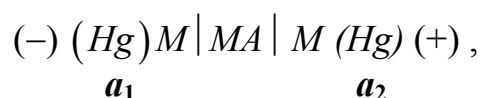
В итоге общий процесс в элементе записывается так:



и

$$E = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_2 - \left(\varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_1 \right) = \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} \quad (2.24)$$

В концентрационных цепях без переноса жидкостная граница отсутствует. Так, в цепи, построенной из двух амальгамных электродов с разной активностью металла в амальгаме, используется один и тот же раствор. Схема цепи записывается

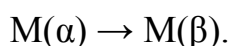


причем $a_1 > a_2$. Е такой цепи рассчитывается как разность потенциалов двух амальгамных электродов:

$$E = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_2} - \left(\varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_1} \right) = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}, \quad (2.25)$$

К концентрационным цепям без переноса относятся также цепи с двумя газовыми электродами с разным давлением газа, погруженными в один раствор. В выражении для Е в концентрационных цепях всех видов отсутствует стандартная величина E^0 .

В физических цепях источником электрической энергии служит процесс перехода электрода из одного физического состояния в другое. При этом окисление вещества происходит на электроде, находящемся в неустойчивом (метастабильном) состоянии, восстановление – на электроде в устойчивом состоянии. Так, в аллотропических цепях общая реакция заключается в переносе металла от метастабильной (α) модификации к устойчивой (β):



Электрохимический процесс в таких цепях протекает необратимо.

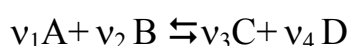
6. Измерение электродвижущей силы как метод физико-химического исследования

Электродвижущая сила гальванического элемента, находящегося в равновесных условиях, связана со свободной энергией Гиббса уравнением $E = -\frac{\Delta G}{nF}$. Поэтому электрохимический метод широко применяется для получения термодинамических характеристик различных химических процессов. К достоинствам метода относится его простота и точность, а также возможность изучения процессов для высоких температур при использовании в качестве электролитов расплавов солей.

Методом измерения ЭДС можно решить самые разнообразные практические вопросы.

Изучение термодинамики гальванического элемента

Представим суммарную химическую реакцию, протекающую в гальваническом элементе, в виде



Термодинамические характеристики для такой реакции рассчитываются по уравнению Гиббса-Гельмгольца

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$$

Максимальная электрическая (полезная) работа соответствует убыли энергии Гиббса при $P=\text{const}$ и $T=\text{const}$

$$A_{\text{max, эл}} = \Delta_r G_{p,T} = -nFE \quad (2.26)$$

Здесь n – количество электронов, участвующих в электродных реакциях.

Энтропия реакции находится из соотношения

$$\Delta_r S = -\frac{\partial(\Delta_r G)_p}{\partial T} = \frac{\partial(nFE)_p}{\partial T} = nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p, \quad (2.27)$$

где $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ есть температурный коэффициент ЭДС. Его величина определяется экспериментально по измерению ЭДС при различных температурах. По опытным данным строят график зависимости E от T , тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс будет равен $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$. Температурный коэффициент ЭДС может быть положительным или отрицательным в зависимости от природы гальванического элемента и протекающего в нем процесса.

После подстановки найденных значений $\Delta_r G$ и $\Delta_r S$ в уравнение Гиббса-Гельмгольца определяется тепловой эффект реакции

$$\Delta_r H = -nFE + TnF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \quad (2.28)$$

и, соответственно, для E

$$E = -\frac{\Delta_r H}{nF} + T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

Из уравнений (2.26) и (2.28) видно, что электрическая работа $A_{\text{max, эл}}$ не равна тепловому эффекту реакции $\Delta_r H$, поэтому она может быть получена от элемента, работающего как с нагреванием, так и с охлаждением. Метод ЭДС применяется для определения термодинамических характеристик химических реакций и самых разных по природе и кинетическим закономерностям процессов. Часто электрохимический метод имеет существенные преимущества перед термохимическим.

Определение констант равновесия реакций

Из уравнения изотермы Вант-Гоффа известно, что стандартная энергия Гиббса $\Delta_r G^0$ связана с константой равновесия реакции $K_{\text{равн}}$

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_{\text{равн}} \quad (2.29)$$

С другой стороны

$$\Delta_r G^0 = -nFE^0 \quad (2.30)$$

Объединив уравнения (2.29) и (2.30), получим выражение для константы равновесия любой реакции, протекающей в гальваническом элементе и представленной как суммарная для двух электродных реакций:

$$\ln K_{\text{равн}} = \frac{nFE^0}{RT} \quad (2.31)$$

В зависимости от того, какого типа химическая реакция протекает в гальваническом элементе, константу равновесия $K_{\text{равн}}$ можно рассматривать как $K_{\text{дисс}}$ слабой кислоты, константу нестойкости комплексного соединения, произведение растворимости малорастворимого соединения и др.

Так, при определении константы нестойкости $K_{\text{н}}$ выражение (2.31) примет вид:

$$\ln K_{\text{н}} = -\frac{nF(\varphi_1^0 - \varphi_2^0)}{RT}, \quad (2.32)$$

где φ_1^0 — стандартный электродный потенциал металла, погруженного в раствор простых ионов, φ_2^0 — стандартный потенциал этого же металла, погруженного в раствор его комплексной соли.

Произведение растворимости труднорастворимых соединений (солей, оксидов и оснований) описывается формулой

$$\ln PP = -\frac{nF(\varphi_1^0 - \varphi_2^0)}{RT}, \quad (2.33)$$

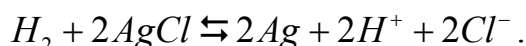
где φ_1^0 — стандартный потенциал металла, входящего в состав малорастворимого соединения, опущенного в раствор его простых ионов; φ_2^0 — стандартный потенциал электрода 2-го рода, составленного из этого же металла и его малорастворимого соединения, например, AgCl, Ag₂O, Hg₂Cl₂, Hg₂SO₄, HgO.

Определение средних ионных коэффициентов активности растворов электролитов

Рассмотрим электрохимическую цепь без переноса ионов (отсутствует диффузионный потенциал). Цепь составлена из электрода первого рода, обратимого по отношению к катиону, и электрода второго рода, обратимого по отношению к аниону исследуемого электролита. Так, при определении γ_{\pm} соляной кислоты составляется цепь



В такой цепи протекает суммарная реакция



ЭДС цепи рассчитывается

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}.$$

Учитывая, что средняя ионная активность бинарного 1,1-зарядного электролита

$$a_{\pm} = \sqrt{a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}}$$

и

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m,$$

получаем

$$E = E^0 - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm} \cdot m = E^0 - \frac{2RT}{F} \ln m - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}.$$

Это уравнение перепишем в виде

$$E + \frac{2RT}{F} \ln m = E^0 - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}.$$

По результатам измерений E для растворов различной концентрации кислоты строят график в координатах $\left[E + \frac{2RT}{F} \ln m \right]$ от \sqrt{m} (рис. 13).

При малых концентрациях растворов до $m \leq 0,01$ в соответствии с первым приближением теории Дебая-Хюккеля $\ln \gamma_{\pm}$ пропорционален \sqrt{I} , или для 1,1-электролитов соответственно \sqrt{m} . При $m \rightarrow 0$ коэффициент актив-

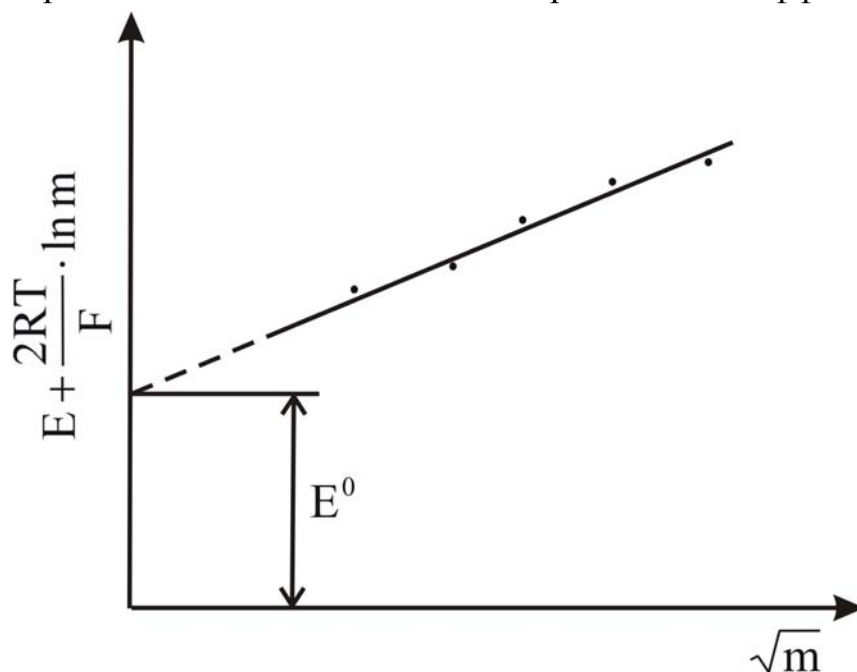


Рис. 13. Определение E^0 и средних ионных коэффициентов γ_{\pm} электролита
ности $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$, следовательно, при экстраполяции прямой на ось ординат получаем отрезок, равный E^0 . Определив численное значение E^0 , находим коэффициенты активности γ_{\pm} для растворов любой концентрации:

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{E^0 - \left[E + \frac{2RT}{F} \ln m \right]}{2RT/E} \quad (2.34)$$

При определении коэффициентов активности растворов электролитов другой химической природы состав электрохимических цепей должен варьироваться.

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИХ СИЛ

Для измерения электродвижущих сил E гальванических элементов используются компенсационный и некомпенсационный методы. Компенсационный метод Поггендорфа заключается в том, что ток от исследуемого гальванического элемента (рис. 14) компенсируется встречным постоянным током от другого источника с большей ЭДС (аккумулятора), соединённого с исследуемым элементом одноимёнными полюсами. В момент компенсации при измерении ЭДС через гальванический элемент проходят токи не более 10^{-8} А, что обеспечивает практически равновесные условия для протекания реакций в элементе и определение максимальной величины E .

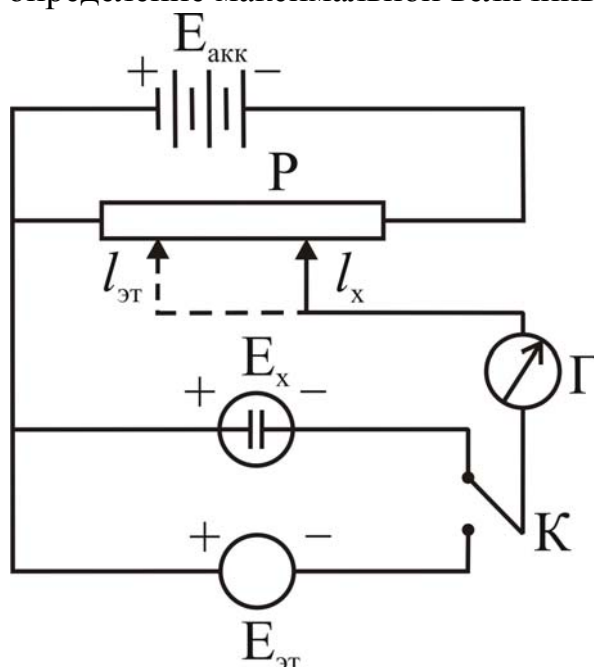


Рис. 14. Схема измерения ЭДС компенсационным методом

Вначале при помощи ключа K включают эталонный элемент (элемент Вестона) с разностью потенциалов $E_{\text{эт}}$. Перемещая контакт на реохорде P , находят точку компенсации $E_{\text{эт}}$ разностью потенциалов от $E_{\text{акк}}$ ($l_{\text{эт}}$); при этом стрелка чувствительного 0-гальванометра не должна отклоняться от нулевого положения.

Затем при помощи ключа K переключают цепь на измерение исследуемой разности потенциалов E_x и вновь перемещением контакта на реохорде P находят точку компенсации l_x . Момент компенсации означает, что

падение напряжения на участке $l_{эм.}$ равно $E_{эм.}$ элемента Вестона, а на участке l_x – значению ЭДС исследуемого элемента E_x . Тогда

$$E_x = E_{эм.} \frac{l_x}{l_{эм.}}$$

На основе рассмотренного принципа компенсации созданы приборы для измерения ЭДС, называемые потенциометрами. На практике обычно применяют выпускаемые промышленностью высокоомные компенсационные или ламповые потенциометры постоянного тока разных классов точности.

Для измерения ЭДС некомпенсационным методом используются катодные вольтметры с очень высоким внутренним сопротивлением ($R > 10^{12}$ Ом). Кроме того, можно использовать цифровые вольтметры и рН-метры, отградуированные в единицах мВ. Часто некомпенсационный метод используется для потенциометрического титрования.

В лабораторных условиях для измерения ЭДС используются высокоомные потенциометры постоянного тока типа ППТВ-I, Р-307, Р-375, ПП-63. Точность измерений составляет 10^{-5} В.

Последовательность измерения ЭДС с помощью потенциометра ППТВ-I:

1. Присоединить к соответствующим клеммам на передней панели потенциометра вспомогательную батарею ВБ (аккумулятор или сухой элемент на 1,5 В), 0-гальванометр Г, нормальный элемент Вестона («н.э.») и исследуемый элемент Х.

2. Установить на потенциометре точку компенсации для ЭДС нормального элемента Е. Для этого предварительно рассчитывают по формуле

$$E = 1,0183 - 4,6 \cdot 10^{-5}(t - 20^\circ)$$

значение ЭДС элемента Вестона при температуре опыта и затем устанавливают переключателем четвертый знак. Ставят переключатель цепи П в положение «н. э.». Поворотом ручек четырехдекадного магазина сопротивлений («грубо-точно») и кратковременным нажатием кнопки ключа К (сначала «50000» Ом – добавочное сопротивление при замыкании цепи, а затем «0») добиться точного устойчивого нулевого показания гальванометра Г. Кнопка «КЗ» служит для успокоения стрелки гальванометра.

3. Поставить переключатель П в положение Х и поворотом рычагов декадных реостатов аналогично установить точку компенсации исследуемого элемента E_x . Измеряемую разность потенциалов E_x находят сумми-

рованием произведений чисел в окошках декадных реостатов на соответствующие множители.

При измерении ЭДС необходимо:

1. Замыкать цепь ключом К на короткое время, так как при длительной работе элемента его ЭДС изменяется вследствие поляризации электродов; длительное включение нормального элемента может привести к его порче.

2. Следить за тем, чтобы клеммы электродов не соприкасались с растворами.

3. После каждого измерения ЭДС исследуемого элемента проверять постоянство ЭДС аккумулятора по нормальному элементу. Колебание показаний при проверке ЭДС аккумулятора указывает на плохой контакт цепи. Систематическое изменение этой величины свидетельствует о том, что аккумулятор разрядился и его следует заменить.

4. При отсутствии компенсации необходимо проверить правильность включения испытуемого элемента и контакты в местах соединений.

5. При отсутствии тока в цепи элемента нужно проверять все контакты и состояние проводников. Контакт обычно нарушается в месте соединения растворов с электролитическим мостиком из-за образования воздушного пузырька.

Работа 1. Измерение ЭДС гальванического элемента. Определение потенциалов отдельных электродов

Цель работы: измерить ЭДС химической и концентрационной цепи, определить электродный потенциал исследуемого металла.

Для измерения ЭДС любого гальванического элемента собирают цепь из электродов, указанных преподавателем. Примеры химических и концентрационных элементов приведены ниже в таблице, в которую по мере выполнения работы заносят исходные данные, результаты измерений и последующих расчетов.

Элемент, $t^{\circ} =$	$E_{\text{измерен}},$ В	$E_{\text{теорет}},$ В	φ электрода эксперим, В	φ электрода теорет, В	ошибка
1. Химический (-) Zn ZnSO ₄ CuSO ₄ Cu (+) c=1н c=1н					
2. Химический (-) Zn ZnSO ₄ KCl AgCl, Ag(+) 1н нас					
3. Концентрационный (-) Cu CuSO ₄ CuSO ₄ Cu (+) c=0,01н c=1н					

Для определения электродного потенциала исследуемого металла в качестве электрода сравнения используют хлорсеребряный электроды в насыщенном растворе KCl с учетом зависимости его от температуры.

Теоретические значения электродных потенциалов металлов и ЭДС цепей рассчитывают по уравнению Нернста с учетом коэффициентов активностей и температуры растворов. Коэффициенты активности ионов берут из справочников или рассчитывают через ионную силу раствора по теории Дебая Хюккеля. При определении экспериментального значения электродного потенциала исследуемого металла из измеренного значения ЭДС цепи

$$E_x = \varphi_+ - \varphi_-$$

вычитают потенциал электрода сравнения (с учетом зависимости его от t°). При этом в зависимости от знака φ_x используют формулы:

$$E_x = \varphi_x - \varphi_{xc} \text{ при } \varphi_x > \varphi_{xc} \text{ или } E_x = \varphi_{xc} - \varphi_x \text{ при } \varphi_{xc} > \varphi_x$$

Выполнение работы

Для приготовления исследуемых электродов (полуэлементов) в стеклянный стаканчик на 50 мл наливают такие объемы соответствующих растворов солей, чтобы кончики используемого солевого мостика погружались примерно на 1 см. Металлические электроды при этом тщательно зачищают наждачной бумагой, промывают дистиллированной водой, сушат фильтровальной бумагой и опускают в стаканчик с растворами солей не более чем на 1 см за 5 мин до измерения ЭДС. Предварительно, пользуясь справочной таблицей для стандартных потенциалов (для химических це-

пей) или значениями активностей растворов (для концентрационных цепей), определяют знак потенциала каждого электрода по отношению ко второму. Подключают цепь к потенциометру согласно знакам электродов и проводят измерения ЭДС. Если значение E_x на потенциометре не изменяется в течение 5 мин., записывают это значение ЭДС в таблицу. Измерения проводят согласно правилам, изложенным в предыдущем пункте.

Элемент Вестона требует очень осторожного обращения. Его нельзя наклонять, переворачивать и держать около включенных нагревательных приборов!

Работа 2. Изучение термодинамики гальванического элемента

Цель работы: определить термодинамические характеристики реакции, протекающей в гальваническом элементе.

По заданию преподавателя составляют гальванический элемент, для которого записывают электродные реакции, а также суммарную реакцию, протекающую в элементе. Для общей реакции на основании опытных данных рассчитывают термодинамические характеристики. Выбирают температурный интервал. Он должен быть сравнительно небольшим (не более 25 К), чтобы можно было принять условие для теплоемкости $C_p = \text{const}$. Тогда величины $\Delta_r H$ и $\Delta_r S$ могут быть найдены как средние для заданного температурного интервала.

На основании полученных экспериментальных данных следует рассчитать:

- 1) изменение изобарно-изотермического потенциала реакции $\Delta_r G$ (2.26);
- 2) температурный коэффициент ЭДС элемента $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$;
- 3) изменение энтропии $\Delta_r S$ (2.27) и тепловой эффект реакции $\Delta_r H$ (2.28)

Полученные данные заносят в таблицу.

№ п/п	T, К	E, В	$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$, В/К	$\Delta_r G$, Дж/моль	$\Delta_r S$, Дж/моль·К	$\Delta_r H$, Дж/моль

По значениям $\Delta_r H$, $\Delta_r S$ и $\Delta_r G$ делают вывод об эндотермическом или экзотермическом характере реакции и о направлении самопроизвольно протекающего процесса.

Выполнение работы

Собирают схему для измерения ЭДС с помощью потенциометра. Готовят исследуемый химический элемент так же, как в работе 1. Помещают его в воздушный или водяной термостат и присоединяют электроды к соответствующим полюсам на потенциометре.

Температура контролируется обычным термометром с точностью до 1°C. Заданную температуру поддерживают в течение 10-15 мин. в процессе измерения ЭДС.

Значение ЭДС за это время не должно изменяться более, чем на 0,0005 В.

Измерения ЭДС проводят при 4-5 значениях температуры, начиная с комнатной и повышая ее через каждые 15-20 мин ~ на 5°C.

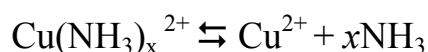
Работа 3 .Определение константы нестойкости комплексного иона

Цель работы: определить методом измерения ЭДС гальванического элемента состав и константу нестойкости медно-аммиачного комплексного иона.

При растворении комплексное соединение диссоциирует на комплексный ион и ион внешней сферы. При исследовании комплексных соединений определяют состав комплексного иона и константу нестойкости при известном составе комплексного иона.

Обозначим число аддендов в медно-аммиачном комплексном ионе через x .

Диссоциация комплексного иона



характеризуется константой нестойкости

$$K_n = \frac{a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a_{\text{NH}_3}^x}{a_k} \quad (2.35)$$

Потенциал медного электрода определяется активностью ионов Cu^{2+} :

$$\varphi = \varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}$$

Значение $a_{Cu^{2+}}$ находим из уравнения (2.35), выразив через K_n , и подставим в уравнение Нернста. Тогда

$$\varphi = \varphi_{Cu^{2+}, Cu}^0 + \frac{RT}{2F} \ln K_n + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_\kappa}{a_{NH_3}^x}. \quad (2.36)$$

Приготовив растворы с одинаковой активностью комплексообразующего иона Cu^{2+} , но с различной активностью аммиака, получаем для потенциалов медного электрода (при 25°):

$$\varphi_1 = \varphi_{Cu^{2+}, Cu}^0 + 0,0296 \lg K_n + 0,0296 \lg \frac{a_\kappa}{a_{NH_3(1)}^x}$$

и

$$\varphi_2 = \varphi_{Cu^{2+}, Cu}^0 + 0,0296 \lg K_n + 0,0296 \lg \frac{a_\kappa}{a_{NH_3(2)}^x},$$

откуда

$$E = \varphi_1 - \varphi_2 = 0,0296 \lg \frac{a_{NH_3(2)}^x}{a_{NH_3(1)}^x} = 0,0296x \lg \frac{a_{NH_3(2)}}{a_{NH_3(1)}}.$$

Таким образом

$$x = \frac{E}{0,0296 \lg \left(\frac{a_{NH_3(2)}}{a_{NH_3(1)}} \right)}. \quad (2.37)$$

Измерив ЭДС концентрационной цепи как разность потенциалов φ_1 и φ_2 , находим значение координационного числа x . Затем составляем элемент из медного электрода в растворе, содержащем комплексный ион, и хлорсеребряного насыщенного электрода, ЭДС такого элемента при 25°С равна:

$$E = \varphi_{xc} - \varphi_{Cu^{2+}, Cu}^0 - 0,0296 \lg K_n - 0,0296 \lg \frac{a_\kappa}{a_{NH_3}^x}.$$

Тогда

$$\lg K_n = \frac{\varphi_{xc} - \varphi_{Cu^{2+}, Cu}^0 - E}{0,0296} - \lg \frac{a_\kappa}{a_{NH_3}^x}. \quad (2.38)$$

Для расчета x и K_n необходимо знать активности растворенных веществ.

Выполнение работы

Составляют концентрационный элемент из двух медных электродов. Предварительно очищенные, промытые и высушенные медные пластинки опускаются в стаканчики с растворами, соединенными солевым мостиком. Раствор в 1 стаканчике содержит 5 мл 0,01 М раствора CuSO_4 и 45 мл 0,1 М раствора NH_4OH . Во втором стаканчике 5 мл 0,01 М раствора CuSO_4 и 45 мл 0,15 М раствора NH_4OH . Медные электроды подключают к соответствующим полюсам на потенциометре и измеряют разность потенциалов $E = \varphi_1 - \varphi_2$ с точностью до 0,5 мВ. Определяют по значению E величину x (2.37).

Вторую электрохимическую цепь для определения K_n составляют с любым из двух ранее использованных медных электродов (залит в стаканчик свежий раствор и заново подготовив медную пластинку) и хлорсеребряным электродом. Измеряют ЭДС этой цепи. Все расчеты проводят с учетом температуры опыта. Для определения активности растворенных веществ рассчитывают коэффициенты активности через ионную силу растворов по уравнению Дебая-Хюккеля.

Работа 4. Определение коэффициентов активности растворов соляной кислоты

Цель работы: определить средний ионный коэффициент активности раствора соляной кислоты по зависимости ЭДС цепи от концентрации раствора. Методика определения коэффициентов активности электролитов подробно описана в п.6 главы 2.

Активности и коэффициенты активности определяют посредством измерений ЭДС электрохимической цепи без переноса:



В данной лабораторной работе используется хингидронный электрод, обратимый по отношению к ионам H^+ .

Выполнение работы

Готовят 4-5 растворов соляной кислоты с концентрациями от $m=0,1$ до $m=0,001$. Составляют цепь из хингидронного электрода (опускают платиновый электрод в стаканчик поочередно с каждым из исследуемых растворов соляной кислоты) и электрода сравнения (хлорсеребряный). Измеряют ЭДС цепи с помощью потенциометра с точностью до 0,0005 В для всех приготовленных растворов HCl и строят график, откладывая на оси

ординат величину $E+0,1182lgm_{HCl}$, а на оси абсцисс $\sqrt{m_{HCl}}$ (рис.13). Получив линейную зависимость, продолжают ее до пересечения с осью ординат при $\sqrt{m_{HCl}}=0$, находят значение E° . Подставив значение E° в уравнение (2.34), определяют $\gamma_{\pm HCl}$ для растворов разной концентрации.

Исследуемый элемент должен быть термостатирован, расчет производят с учетом температура опыта.

Работа 5. Потенциометрическое определение рН раствора

Цель работы: с помощью хингидронного электрода определить рН исследуемого раствора.

Потенциометрический метод исследования основан на измерении ЭДС гальванического элемента, в котором потенциал одного из электродов (индикаторного) зависит от активности определяемого иона. К таким электродам, обратимым по H^+ -ионам, относятся водородный, хингидронный и стеклянный. Электродом сравнения служат каломельный или хлорсеребряный электроды.

Потенциометрические измерения используют для определения рН (водородного показателя) раствора, ионного произведения воды, констант гидролиза солей и констант диссоциации кислот и оснований а также для кислотно-основного титрования.

Согласно условиям равновесия на окислительно-восстановительном хингидронном электроде, его можно применять для измерения рН до 8 единиц, т.е. в кислых и нейтральных средах.

Для определения рН раствора собирают цепь:



Здесь справа изображен хингидронный, а слева хлорсеребряный электроды. ЭДС такой цепи равна

$$E_x = \varphi_{x_2} - \varphi_{x_1} = \varphi_{x_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - \varphi_{x_1} = \varphi_{x_2}^0 - \frac{2,3RT}{F} pH - \varphi_{x_1},$$

откуда

$$pH = \frac{\varphi_{x_2}^0 - \varphi_{x_1} - E_x}{2,3 \frac{RT}{F}} \quad (2.39)$$

Здесь $\varphi_{\text{ХГ}}^{\circ}$ -стандартный потенциал хингидронного электрода; $\varphi_{\text{ХС}}$ - электродный потенциал насыщенного хлорсеребряного электрода; E_x - измеренное значение ЭДС исследуемой цепи.

Значения $\varphi_{\text{ХС}}$ при t° С опыта берут из справочных таблиц, $\varphi_{\text{ХГ}}^{\circ}$ рассчитывают по формуле $\varphi_{\text{ХГ}}^{\circ} = 0,6992 - 7,4 \cdot 10^{-4} (t - 25^{\circ}\text{C})$.

Выполнение работы

Вначале измеряют рН раствора с известной концентрацией или буферным раствором. Хингидронный электрод готовят следующим образом: в стаканчик с исследуемым раствором добавляют с кончика стеклянной палочки небольшое количество порошка хингидрона при помешивании до насыщения раствора (на поверхности раствора плавают небольшой избыток порошка). Погружают в полученный раствор платиновый электрод. Приготовленный таким образом хингидронный электрод с помощью солевого мостика соединяют с электродом сравнения. Подсоединяют электроды к соответствующим клеммам X на потенциометре и производят измерение ЭДС. Опыт повторяют два раза со свежей порцией раствора. Значение ЭДС в параллельных опытах не должно отличаться более, чем на 0,0005 В.

По измеренному значению E_x рассчитывают рН раствора и при сходимых результатах получают контрольный раствор. Результаты заносят в рабочую тетрадь.

Работа 6. Определение константы диссоциации слабой кислоты и константы гидролиза соли

Цель работы: потенциометрическим методом определить константу диссоциации слабой кислоты, константу и степень гидролиза соли.

Для слабой кислоты ($\alpha \ll 1$) 1,1-типа константа диссоциации выражается упрощенным уравнением $K_{\text{дисс}} = \alpha^2 c$. Концентрация ионов водорода в растворе такой кислоты связана со степенью диссоциации соотношением

$$[H^+] = \alpha c = \sqrt{K_{\text{дисс}} c}$$

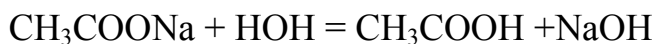
После логарифмирования рН раствора выразится так:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{дисс}} - \frac{1}{2} \lg c,$$

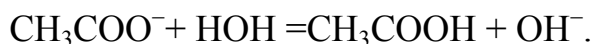
где $\text{p}K_{\text{дисс}} = -\lg K_{\text{дисс}}$, c – концентрация кислоты.

Строят график зависимости рН от концентрации раствора ($\lg \sqrt{c}$). Получают прямую, продолжение которой до пересечения с осью ординат даст отрезок, равный $\frac{1}{2} pK_{\text{дисс}}$. Затем рассчитывают $K_{\text{дисс}}$ слабой кислоты.

Рассмотрим далее гидролиз солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием:



или



Для достаточно разбавленных растворов можно считать, что соль полностью диссоциирована и концентрация воды постоянна, тогда

$$K_h = K_{\text{дисс}} c_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}. \quad (2.42)$$

Выразим концентрацию OH^- – ионов через ионное произведение воды $[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]}$ и подставим в уравнение (2.42):

$$K_h = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{H}^+] [\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дисс}}}. \quad (2.43)$$

Таким образом, K_h можно рассчитать, взяв табличные данные для ионного произведения воды и измеренное значение $K_{\text{дисс}}$ при температуре опыта.

Раствор соли слабой кислоты и сильного основания в результате гидролиза оказывается щелочным. Отношение концентрации образовавшегося OH^- – иона к начальной концентрации соли C_c называется степенью гидролиза:

$$\beta = \frac{[\text{OH}^-]}{C_c} \quad (2.44)$$

Определив рН раствора и найдя соответствующую концентрацию OH^- – ионов по уравнению $p\text{OH} = pK_{\text{H}_2\text{O}} - p\text{H}$, нетрудно рассчитать величину β .

Выполнение работы

Готовят две серии 4-5 растворов слабой кислоты и ее соли с концентрацией в пределах 0,01 - 0,5 н. Затем потенциометрическим методом с помощью хингидронного и хлорсеребряного электродов измеряют рН этих

растворов. По результатам измерений строят график $\text{pH} - \lg \sqrt{c}$ для растворов кислоты и определяют $K_{\text{дисс}}$. Затем по уравнениям (2.43) и (2.44) рассчитывают величины констант K_{h} и степени гидролиза β . Находят средние значения для исследуемого интервала концентраций растворов соли.

Работа 7. Кислотно-основное потенциометрическое титрование

Цель работы: определить концентрацию исследуемого раствора методом потенциометрического титрования с помощью хингидронного электрода.

Метод потенциометрического титрования применяется для определения общей концентрации кислот, оснований, галогенидов и т.д. Нахождение эквивалентной точки основано на резком изменении потенциала индикаторного электрода вблизи точки эквивалентности. В зависимости от типа реакции, лежащей в основе титрования, выбирают соответствующий индикаторный электрод.

В кислотно-основном титровании в качестве индикаторного электрода используют хингидронный или стеклянный электроды. При потенциометрическом титровании вычисляют потенциал индикаторного электрода и затем строят кривую титрования в координатах потенциал – объем титранта V (рис.15а) при титровании водных растворов сильных и слабых кислот раствором сильного основания. По перегибу кривой титрования определяют точку эквивалентности. Объемы V_1 и V_2 соответствуют точкам эквивалентности смеси сильной и слабой кислот или первой и второй ступеням диссоциации двухосновной кислоты. По объемам титранта, соответствующим точкам эквивалентности, рассчитывают концентрацию титруемого раствора. Более точно точку эквивалентности определяют по дифференциальной кривой титрования (кривая 3', рис.15 б), когда график строится в координатах

$$\Delta\varphi/\Delta V - V$$

Выполнение работы

Собирают электрохимическую цепь из хингидронного и хлорсеребряного электродов, соединяют солевым мостиком, подключают к потенциометру для измерения ЭДС цепи компенсационным методом. В сосуд наливают 15-20 мл исследуемого раствора, в который при непрерывном помешивании и при термостатировании добавляют из бюретки по 0,5 мл титранта. Через 1-3 минуты после каждого приливания измеряют ЭДС це-

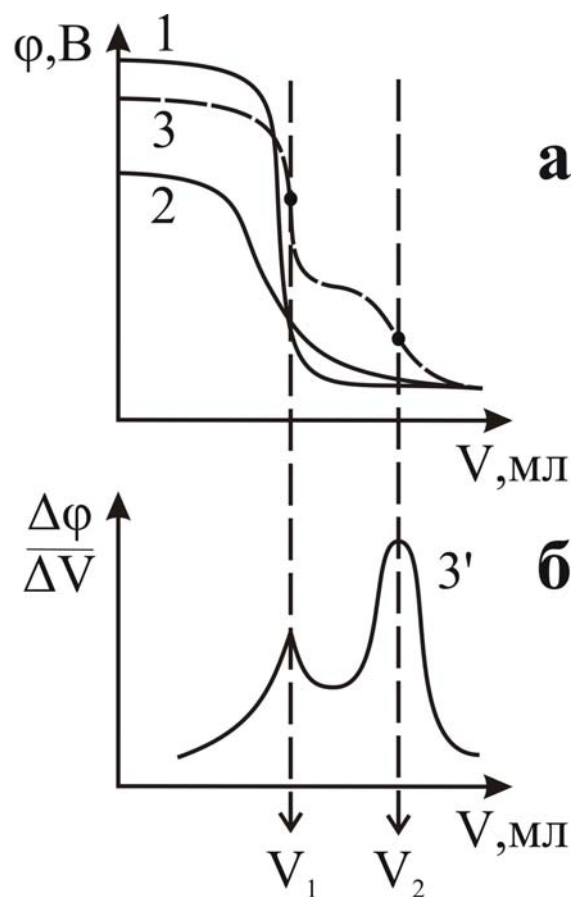


Рис. 15. Кривые потенциметрического титрования водных растворов сильной кислоты (1), слабой кислоты(2) и смеси сильной и слабой кислот(3 и 3') раствором сильного основания

пи. Скачок кривой титрования находят графически. Титрование повторяют, приливая в области скачка потенциала по 0,1 мл титранта. По результатам более точного (повторного) титрования строят график в координатах $\varphi - V$ или $\Delta\varphi/\Delta V - V$ и находят точку эквивалентности.

Примечание. Если в процессе титрования невозможно скомпенсировать E_x , следует на потенциометре поменять полюса на противоположные.

Работа 8. Окислительно-восстановительное потенциметрическое титрование

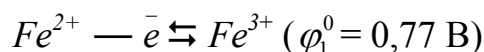
Цель работы: определить концентрацию Fe^{2+} в растворе методом потенциметрического титрования.

При окислительно-восстановительном потенциметрическом титровании в качестве индикаторного электрода применяют инертный гладкий

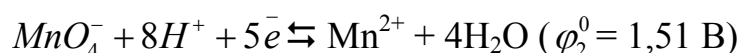
платиновый электрод, на котором в растворе устанавливается окислительно-восстановительный потенциал

$$\varphi_{Ox,Red} = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$

В ходе титрования участвуют две окислительно-восстановительные системы, а именно титруемого вещества (1) и титранта (2):



и



Величина скачка потенциала и точность определения эквивалентной точки тем больше, чем больше разность стандартных потенциалов двух окислительно-восстановительных процессов, сопряженно протекающих в растворе.

Практика показывает, что разность $\varphi_1^0 - \varphi_2^0$ должна быть не менее 0,3 В. По точке перегиба на кривой титрования находят точку эквивалентности.

Выполнение работы

Составляют гальванический элемент из платинового и хлорсеребряного электродов. В сосуд вносят 15мл титруемого раствора, содержащего ионы Fe^{2+} , в виде подкисленного раствора соли Мора.

По стандартным потенциалам $\varphi_{Fe^{3+},Fe^{2+}}^0$ и потенциалу хлорсеребряного электрода определяют полярность элемента и подключают его к потенциометру. Далее измеряют ЭДС в процессе титрования. Титруют раствором $KMnO_4$ известной концентрации. Порядок титрования и построения кривой тот же самый, что в предыдущей работе. По результатам титрования строят график в координатах $\varphi - V_{KMnO_4}$ или $\frac{\Delta\varphi}{\Delta V_{KMnO_4}} - V_{KMnO_4}$ и определяют точку эквивалентности.

Контрольные вопросы к главе 2

1. Каковы условия равновесия в гетерогенной электрохимической системе?
2. Чем определяется специфика электрохимических процессов?
3. Перечислите возможные причины возникновения скачка потенциала на границе фаз.
4. Каково строение двойного электрического слоя по Гельмгольцу, Гуи-Чапмену, Штерну? Начертите график изменения концентрации ионов, а также потенциала электрода как функцию расстояния от поверхности электрода для трех названных моделей.
5. Для какой из областей – термодинамики или кинетики электрохимических процессов – необходимы представления о строении двойного электрического слоя?
6. От каких факторов зависит толщина диффузной части двойного электрического слоя?
7. Что представляют собой электрокапиллярные явления и поверхностное натяжение?
8. Расскажите о классификации электродов, их применимости.
9. Каковы правила схематической записи электрохимического элемента? Что означает термин «ЭДС»?
10. Расскажите о классификации гальванических элементов, что такое топливный элемент?
11. Вследствие чего возникает диффузионный потенциал? Как его можно рассчитать или элиминировать?
12. Какую электрическую работу можно получить от гальванического элемента? Когда элемент работает с нагреванием, когда с охлаждением?
13. Как можно использовать гальванический элемент для расчета физико-химических свойств систем?
14. Можно ли ЭДС гальванического элемента измерять при помощи вольтметра? На чем основан метод компенсации?
15. Какую роль выполняют стандартные электроды сравнения? Назовите их.
16. Для чего применяется элемент Вестона? Каково его устройство?

ГЛАВА 3. КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Электрохимические системы при прохождении электрического тока переходят из равновесного состояния в неравновесное. Электрический ток связан с протеканием электродного процесса (фарадеевский ток) и с заряджением двойного электрического слоя (ток заряджения). Мерой скорости электродного процесса и электрохимических реакций служит плотность тока $i = I/S$, где I – сила тока и S – площадь электрода. Прохождение тока сопровождается изменением величины электродного потенциала, или *поляризацией электрода*. Разность между потенциалом поляризованного электрода φ и его равновесным значением φ_p называется *перенапряжением*:

$$\eta = \varphi - \varphi_p \quad (3.1)$$

Если до пропускания электрического тока потенциал электрода не был равновесным вследствие одновременного протекания нескольких электрохимических реакций (т. н. стационарный потенциал), то измеряется *поляризация электрода*

$$\Delta\varphi = \varphi - \varphi_{непол} \quad (3.2)$$

Для анодных процессов $\eta_a > 0$, для катодных $\eta_k < 0$.

Функциональная зависимость i от η называется *поляризационной характеристикой*. Задача электрохимической кинетики заключается в установлении общих закономерностей, которым подчиняются поляризационные характеристики, для сознательного регулирования скорости электродных процессов.

Электрохимическая реакция идет на границе раздела фаз и является гетерогенной, поэтому любой электродный процесс имеет ряд последовательных стадий: 1) транспорт реагирующего вещества (массоперенос) из объема раствора к поверхности электрода или образовавшегося в результате электродной реакции вещества от электрода в раствор; 2) собственно электрохимическая стадия, связанная с переносом ионов и электронов через границу раздела фаз (стадия разряда-ионизации); 3) химические реакции, протекающие в объеме раствора или на поверхности электрода, например, реакции десольватации, электролитической диссоциации, разрушения комплексов, адсорбции частиц; 4) фазовые превращения (образование или разрушение кристаллической решетки твердых веществ, выделе-

ние газа). Последовательность стадий может варьироваться в зависимости от природы конкретного электродного процесса.

Каждая из стадий характеризуется своими кинетическими возможностями. Скорость электродного процесса определяется скоростью наиболее медленной, так называемой *лимитирующей* стадией. Именно эта стадия определяет величину перенапряжения процесса. Данная стадия оказывается лимитирующей лишь в определенных условиях, и изменение этих условий может привести к смене лимитирующей стадии. Таким образом, чтобы управлять скоростью лимитирующих стадий и, соответственно, скоростью электродного процесса в целом, необходимо определить природу лимитирующей стадии и знать закономерности, которым она подчиняется. Эту задачу позволяют решить поляризационные характеристики, по их аналитическому и графическому представлению можно сделать выводы о кинетике электрохимического процесса.

1. Электрохимическое перенапряжение. Теория замедленного разряда

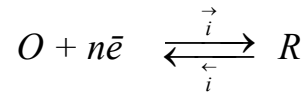
Стадия перехода заряженных частиц (электронов и ионов) через границу электрод-раствор (стадия разряда - ионизации) определяет специфику электродных процессов, в частности, изменение энергии активации процесса под влиянием электродного потенциала и зависимости скорости электродного процесса в целом от потенциала электрода (напряжения на электрохимической ячейке). Стадия разряда-ионизации любого электродного процесса протекает с конечной скоростью и при небольших поляризациях электрода может стать лимитирующей стадией. Кинетические закономерности такого процесса рассматриваются в теории замедленного разряда. Первое самое общее эмпирическое уравнение было получено И. Тафелем (1905 г.) при изучении выделения водорода из кислых водных растворов:

$$\eta = a + b \lg i, \quad (3.3)$$

где a и b – константы. Поляризационные кривые в полулогарифмических координатах $\eta - \lg i$ представляют собой прямые, из которых определяются тафелевские константы a и b .

Позднее, в 1930 г. М. Фольмер и Т. Эрдей-Груз сформулировали основные положения теории замедленного разряда и дали обстоятельную интерпретацию уравнения Тафеля. В 1933г. А.Н. Фрумкин усовершенствовал теорию, учтя влияние строения двойного электрического слоя на электрохимическую кинетику.

Предположим, что скорость электродного процесса типа



определяется стадией разряда-ионизации. В этих условиях суммарная скорость процесса равна разности скоростей (выраженных через плотность тока i) прямой (катодной) и обратной (анодной) реакции:

$$i = \vec{i} - \overset{\leftarrow}{i}.$$

При равновесном потенциале φ_p

$$\vec{i} = \overset{\leftarrow}{i} = i_0, \quad (3.4)$$

где i_0 называется *плотностью тока обмена*.

Для скоростей прямого и обратного процессов на основе теории абсолютных скоростей можно записать выражения

$$i_{кат} = nFk_1C_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{кат}^\ddagger}{RT}\right) = k_1' C_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{кат}^\ddagger}{RT}\right) \quad (3.5a)$$

и

$$i_{анод} = nFk_2C_R \exp\left(-\frac{\Delta G_{анод}^\ddagger}{RT}\right) = k_2' C_R \exp\left(-\frac{\Delta G_{анод}^\ddagger}{RT}\right) \quad (3.5б)$$

Здесь k_1 и k_2 – константы скорости прямой (катодной) и обратной (анодной) реакций; $\Delta G_{кат}^\ddagger$ и $\Delta G_{анод}^\ddagger$ – стандартные свободные энергии активации образования активированного состояния.

В дальнейшем мы будем рассматривать кинетику электродного процесса, в котором анодной реакцией является окисление металла $M \rightarrow M^{n+} + n\bar{e}$ и катодной – восстановление ионов металла $M^{n+} + n\bar{e} \rightarrow M$. Следует учесть, что электрохимическая реакция протекает только при непосредственном контакте реагирующих частиц с электродом, так как переход электронов на значительных расстояниях маловероятен. Поэтому реакционноспособными могут быть только те частицы, которые находятся на расстоянии δ на границе между плотным и диффузионным слоем двойного электрического слоя с падением потенциала ψ .

Для расчета энергии активации рассмотрим зависимость потенциальной энергии системы от обобщенной координаты реакции, в данном случае расстояния от поверхности электрода (рис.16).

Величина $\Delta G_{\text{анод}}^{\neq}$ представляет собой потенциальную энергию промежуточного состояния (точка А) относительно нулевого уровня начального состояния (min на кривой 1, точка В), а $\Delta G_{\text{кат}}^{\neq}$ – то же, но относительно нулевого уровня конечного состояния (min на кривой 2, точка С). В электрохимических реакциях энергетический эффект ΔG равен в основном энергии электрического поля, в данном случае

$$\Delta G = -nF\psi = -nF(\varphi - \psi_1).$$

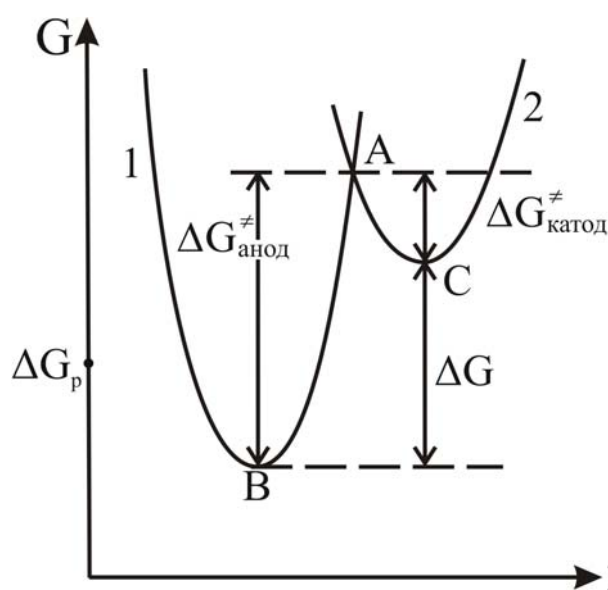


Рис. 16. Зависимость потенциальной энергии реагирующего вещества (1) и продукта реакции (2) от обобщенной координаты реакции

Энергии нулевых уровней для анодного (точка В) и катодного (точка С) процессов обозначим $\Delta G_{0,\text{анод}}^{\neq}$ и $\Delta G_{0,\text{кат}}^{\neq}$, соответственно. Тогда энергия активации для катодной реакции запишется

$$\Delta G_{\text{кат}}^{\neq} = \Delta G_{0,\text{кат}}^{\neq} - \alpha(\Delta G) = \Delta G_{0,\text{кат}}^{\neq} + \alpha nF(\varphi - \psi_1)$$

и для анодной реакции

$$\Delta G_{\text{анод}}^{\neq} = \Delta G_{0,\text{анод}}^{\neq} + \beta(\Delta G) = \Delta G_{0,\text{анод}}^{\neq} - (1 - \alpha)nF(\varphi - \psi_1)$$

Здесь α и β – коэффициенты переноса, удовлетворяющие условию $\alpha + \beta = 1$ или $\beta = 1 - \alpha$, часто $\alpha = \beta = 0,5$. Величина $\varphi - \psi_1 = \psi$, стоящая в скобках, соответствует падению потенциала в слое Гельмгольца. Таким

образом, энергия активации электрохимических реакций зависит от потенциала электрода φ и строения двойного электрического слоя, что, как отмечалось выше, обуславливает специфику таких реакций.

Подставим выражения для энергий активации в уравнения (3.5а) и (3.5б) и, объединив k'_1 и k'_2 с частью экспоненты для нулевых уровней, получим

$$i_{кат} = K_1 C_0 \exp\left(-\frac{\alpha n F (\varphi - \psi_1)}{RT}\right) \quad (3.6а)$$

и

$$i_{анод} = K_2 C_R \exp\left(\frac{(1 - \alpha) n F (\varphi - \psi_1)}{RT}\right) \quad (3.6б)$$

Уравнения (3.6а) и (3.6б) носят название *уравнений Фольмера – Фрумкина* для катодного и анодного процессов. Из этих соотношений видно, что на скорость электродного процесса существенное влияние оказывает строение двойного электрического слоя. Величина ψ_1 -потенциала, как следует из модели Штерна (глава 2, п.2), зависит от многих факторов и влияет на кинетику электрохимических реакций.

Соотношения (3.6а) и (3.6б) можно упростить, приняв $\psi_1 = 0$, что является реальным случаем модели Штерна двойного электрического слоя в концентрированных растворах при отсутствии специфической адсорбции ПАВ на электроде:

$$i_{кат} = K_1 C_0 \exp\left(-\frac{\alpha n F \varphi}{RT}\right) \quad (3.7а)$$

и

$$i_{анод} = K_2 C_R \exp\left(\frac{(1 - \alpha) n F \varphi}{RT}\right). \quad (3.7б)$$

Уравнения (3.7а) и (3.7б) были получены Фольмером и носят название *уравнений Фальмера*. Позднее они были модифицированы А.Н. Фрумкиным и представлены более информативными уравнениями (3.6а) и (3.6б).

И, наконец, выразив потенциал электрода φ через перенапряжение процесса ($\varphi = \eta - \varphi_p$), получим еще один вариант этих уравнений:

$$i_{кат} = i_0 \exp\left(-\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) \quad (3.8а)$$

и

$$i_{\text{анод}} = i_0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right). \quad (3.86)$$

Прологарифмировав последние уравнения, можно найти величину η и получить представленное выше (3.3) уравнение Тафеля ($\eta = a + b \lg i$), для которого в явном виде могут быть выражены эмпирические константы a и b .

Так, для катодного процесса $a = \frac{2,3RT}{\alpha nF} \lg i_0$ и $b = -\frac{2,3RT}{\alpha nF}$. Для анодного процесса α заменяется величиной $(1-\alpha)$ и константа b положительна. В общем виде уравнение Тафеля записывается

$$\eta = a \pm b \lg i. \quad (3.9)$$

Кинетика электродных реакций в условиях лимитирующей электрохимической стадии хорошо описывается уравнениями (3.6) – (3.8), когда скоростью обратной реакции можно пренебречь. Это условие выполняется при больших перенапряжениях процесса или при больших отклонениях потенциала поляризованного электрода от его равновесного значения φ_p . При небольших перенапряжениях и, соответственно, малых плотностях тока

$$\eta = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{i}{i_0}. \quad (3.10)$$

Из этого уравнения следует, что перенапряжение η тем меньше, чем больше ток обмена i_0 . Поэтому электроды сравнения изготавливают на основе систем с большой величиной i_0 (электроды второго рода), которые являются практически неполяризуемыми при пропускании тока.

Признаком лимитирующей электрохимической стадии является экспоненциальная зависимость в координатах $i - \varphi(\eta)$ (уравнения (3.6) и (3.8)) и линейная в полулогарифмических координатах $\varphi(\eta) - \lg i$ (3.9).

2. Диффузионное перенапряжение

Как указывалось выше, при изменении условий протекания электродного процесса природа лимитирующей стадии может меняться. Так, при сравнительно небольших перенапряжениях η лимитирующей стадией является электрохимическая стадия разряда – ионизации (глава 3, п.1). При увеличении перенапряжения, т.е. при больших отклонениях от равновесного потенциала φ_p , замедленной стадией становится диффузионная (мас-

соперенос). В этих условиях все остальные стадии общего электродного процесса протекают без каких-либо кинетических затруднений.

Транспорт реагирующих веществ осуществляется по разным механизмам: 1) *молекулярной диффузии*, возникающей при наличии градиента концентрации; 2) *миграции* заряженных частиц в электрическом поле; 3) *конвекции* – перемещения вещества с потоком движущейся жидкости.

Основным механизмом переноса вещества является молекулярная диффузия.

Концентрация реагирующих веществ у поверхности электрода падает, а концентрация продуктов реакции растет вследствие протекания электрохимической реакции разряда - ионизации. Количество вещества, переносимое через единицу площади в единицу времени, т.е. *поток диффузии* $dm/d\tau$, определяется первым законом Фика по формуле

$$\frac{dm}{d\tau} = D \frac{dC}{dx}.$$

Если градиент концентрации не изменяется во времени, т.е. $\frac{dc}{dx} = const$, то такая диффузия называется *стационарной молекулярной диффузией*.

Поскольку переносятся заряженные частицы, то скорость диффузии определится в электрических единицах

$$i = nF \frac{dm}{d\tau} = nFD \frac{dC}{dx}. \quad (3.11)$$

Градиент концентрации можно представить как разность объемной концентрации раствора C_0 и поверхностной концентрации C_s , отнесенной к толщине т.н. диффузного слоя δ , в котором это изменение наблюдается (не путать с толщиной диффузионного слоя λ в двойном электрическом слое!). Тогда уравнение для плотности тока примет вид

$$i = nFD \frac{C_0 - C_s}{\delta}. \quad (3.12).$$

При больших плотностях поляризующего тока (больших перенапряжениях процесса) скорость электрохимической стадии возрастает настолько, что все находящиеся вблизи поверхности электрода частицы разряжаются. Тогда поверхностная концентрация C_s становится равной нулю, и плотность тока достигает своего предела. Поскольку предельный ток связан с диффузионными ограничениями, его называют *диффузионным*:

$$i_0 = nFD C_0 / \delta. \quad (3.13)$$

Из этого уравнения следует, что величина предельного тока прямо пропорциональна объемной концентрации раствора. Для определения потенциала поляризованного и неполяризованного равновесных электродов используют уравнение Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_s,$$

$$\varphi_p = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_0.$$

Разность этих потенциалов даст перенапряжение диффузии для общего электродного процесса:

$$\eta = \varphi - \varphi_p = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_s}{C_0}. \quad (3.14)$$

Делением уравнения (3.12) на (3.13) находят отношение

$$C_s / C_0 = 1 - i / i_0.$$

После подстановки этого выражения в уравнение (3.14) получают уравнение поляризационной кривой для диффузионной кинетики:

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_0} \right). \quad (3.15)$$

Иногда перенапряжение диффузии называют концентрационной поляризацией. Таким образом, *признаком лимитирующей диффузионной стадии* является наличие предельного тока на поляризационной кривой $i(I) - \varphi(\eta)$. Следует отметить, что предельный ток будет соответствовать законам стационарной молекулярной диффузии (уравнение 3.13) лишь тогда, когда устранен второй механизм массопереноса – миграция. Это достигается введением в исследуемый раствор большого избытка индифферентного электролита, не вступающего в электрохимические реакции.

Закономерности диффузионной кинетики положены в основу полярографического метода. Полярографический метод был предложен чешским ученым Я. Гейровским, лауреатом Нобелевской премии. Полярография широко используется как высокочувствительный аналитический и исследовательский метод. Для получения поляризационных кривых (вольтамперных кривых, или полярограмм) используют рабочий ртутный капельный электрод и стандартный хлорсеребряный (каломельный) электрод.

Типичная зависимость тока от напряжения E , подаваемого на электрохимическую ячейку с исследуемым раствором, представлена на рис.17.

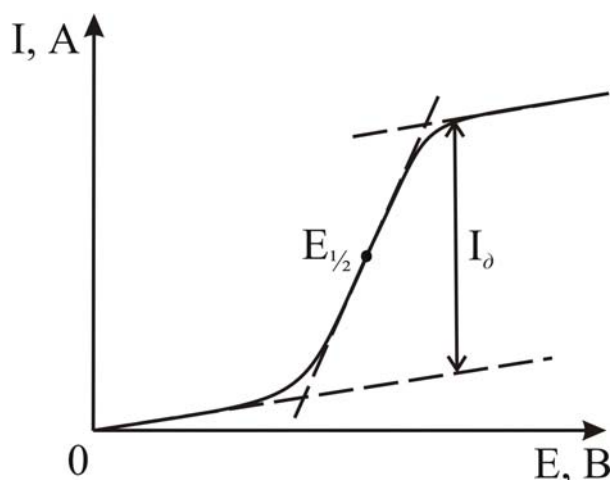


Рис. 17. Типичная полярограмма $I - E$

Концентрацию определяемого вещества в растворе находят по предельному току I_{δ} , который является количественной характеристикой анализируемого раствора. Применительно к полярографии уравнение (3.13) выражается формулой Ильковича:

$$I_{\delta} = 605n C_0 D^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6},$$

где m - масса ртутной капли; τ - время ее образования; D - коэффициент диффузии исследуемого иона в растворе.

Качественной характеристикой ионов является потенциал полуволны $\varphi_{1/2} (E_{1/2})$ при $I = 1/2 I_{\delta}$, которому соответствует точка перегиба на полярограмме. Полученный потенциал полуволны сравнивают с табличным значением в т.н. полярографическом спектре, который представляет собой набор потенциалов для определенного полярографического фона, содержащего индифферентный электролит. В последнее время ртутный электрод заменяют твердым платиновым, угольным или электродами из композиционных материалов.

3. Напряжение разложения

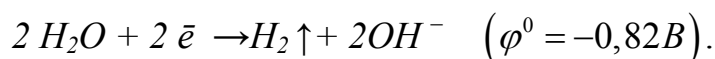
При пропускании электрического тока через ячейку электрохимический процесс начнется лишь при достижении на электродах определенных значений потенциалов. Минимальная величина внешнего напряжения, при котором электролиз начинает идти с заметной скоростью, называется *напряжением разложения* (U_{np}). Величина напряжения разложения опреде-

ляется экспериментально и в каждом конкретном случае зависит от природы электролита, электрода и растворителя.

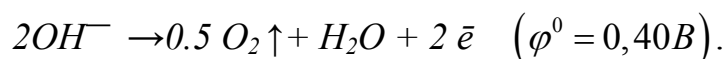
Рассмотрим несколько примеров электрохимических процессов, имеющих место в промышленном электролизе. Электролиз с *инертными электродами*, такими, как платина, свинец, сталь. При электролизе водных растворов сильных оснований (NaOH, KOH и др.) на катоде термодинамически возможно протекание двух реакций восстановления



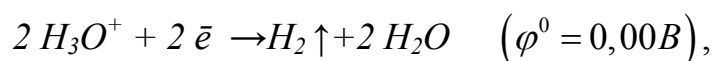
и



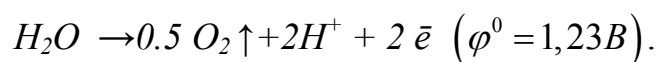
Реально идет вторая реакция восстановления воды с выделением водорода, поскольку ей соответствует низкий потенциал, который достигается намного раньше при катодной поляризации. Щелочные металлы из водных растворов электролизом получить невозможно. На аноде окисляются OH^- -ионы с образованием газообразного кислорода



При электролизе кислородосодержащих кислот (H_2SO_4 , HNO_3 и др.) на катоде восстанавливаются ионы гидроксония



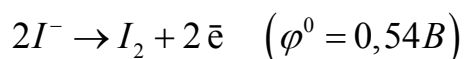
а на аноде окисляется вода



Окисление ионов SO_4^{2-} нереально, поскольку эта реакция требует высоких положительных потенциалов при анодной поляризации электрода. Такие же процессы идут при электролизе сильных электролитов, таких как Na_2SO_4 , K_3PO_4 , KNO_3 и др.

Таким образом, во всех рассмотренных примерах на электродах идут одинаковые реакции выделения водорода H_2 на катоде и выделение кислорода O_2 на аноде. Суммарным процессом, идущим в электролизере, является электрохимическое разложение растворителя H_2O .

При электролизе галогенсодержащих кислот на аноде окисляются анионы

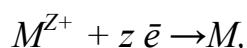


В растворах соляной кислоты наряду с образованием газообразного Cl_2 возможно выделение O_2 . Скорость каждой из этих двух параллельных реакций зависит от концентрации кислоты HCl .

Если электроды являются *активными* и могут принимать участие в электрохимических процессах (Cu, Zn, Co, Ni, Cd и др.), то анод растворяется (окисление):



на катоде осаждается металл



если электролит содержит соли этих металлов (такие реакции идут в гальванических процессах). Если ионы металла в растворе отсутствуют, то на катоде выделяется водород.

Для осуществления электролиза к электролизеру необходимо приложить напряжение $U_{\text{э}}$, превышающее напряжение разложения ($U_{\text{э}} > U_{\text{нр}}$):

$$U_{\text{э}} = \varphi_a - \varphi_k + IR. \quad (3.16)$$

Здесь φ_a и φ_k – потенциалы поляризованных электродов при рабочей силе тока I . При малой концентрации электролита и, соответственно, большом его сопротивлении R следует учитывать омическое падение напряжения IR .

Потенциалы электродов φ_a и φ_k равны алгебраическим суммам:

$$\varphi_a = \varphi_{p,a} + \eta_a \text{ и } \varphi_k = \varphi_{p,k} + \eta_k,$$

где $\varphi_{p,a}$ и $\varphi_{p,k}$ – равновесные потенциалы для реакций, протекающих на аноде и катоде. Учитываем, что перенапряжение процесса на аноде $\eta_a > 0$, а на катоде $\eta_k < 0$. Тогда напряжение в целом на ячейке равно:

$$U_{\text{э}} = (\varphi_{p,a} - \varphi_{p,k}) + (\eta_a + \eta_k) + IR = U_0 + \eta_{\text{яч}} + IR. \quad (3.17)$$

Разность равновесных потенциалов U_0 называется *обратимым напряжением разложения*, его можно рассчитать по формулам Нернста как разность равновесных потенциалов для каждого электрода. В частности, при электролизе растворителя H_2O $U_0 = 1,23$ В.

Экспериментальное определение напряжения разложения $U_{\text{нр}}$ производится с помощью так называемой поляризационной установки. По полученным экспериментальным точкам строят поляризационные кривые в координатах $I - U$ ячейки (рис. 18).

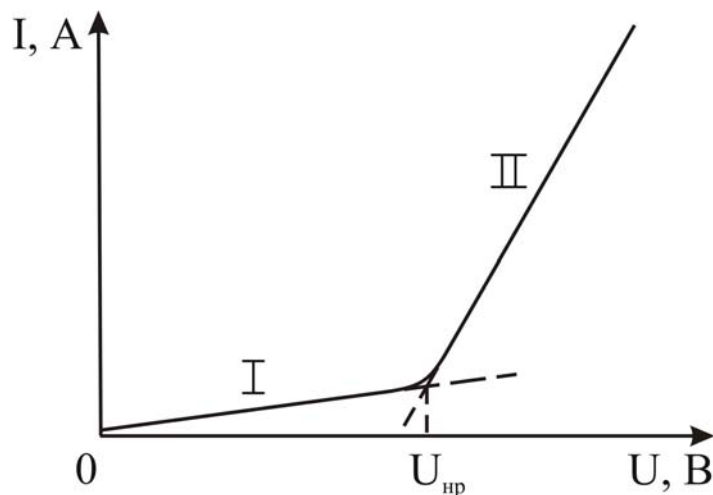


Рис. 18. Зависимость силы тока от напряжения при определении напряжения разложения

На кривой имеются два характерных участка I и II. На первом I участке происходит зарядка двойных электрических слоев катода и анода при малой силе тока (ток зарядки). В начале второго участка II достигаются такие потенциалы электродов (потенциалы разряда), при которых становятся возможными электрохимические реакции, и затем ток I резко возрастает (фарадеевский ток). Проведя касательные к участкам I и II и опустив из точки пересечения перпендикуляр на ось абсцисс, находим величину напряжения разложения $U_{нр}$.

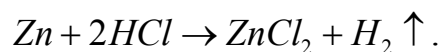
Таким образом, напряжение разложения есть минимальное напряжение на ячейке, при котором становятся возможными катодный и анодный электрохимические процессы.

4. Коррозия

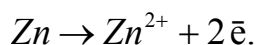
Коррозией называют процесс самопроизвольного разрушения металлов при их контакте с окружающей (т.н. коррозионной) средой. Различают электрохимическую, химическую, биологическую и физическую коррозию металлов. В основе химической коррозии металлов лежат законы гетерогенных реакций с участием газов или не проводящих ток коррозионных сред. Биокоррозия вызывается жизнедеятельностью различных микроорганизмов.

Самым разрушительным видом коррозии является электрохимическая, когда металл контактирует с растворами электролитов. Поэтому коррозионный процесс часто оказывается типичным электрохимическим процессом. Например, наиболее распространенная атмосферная коррозия протекает в тонких пленках электролитов при конденсации воды и растворения в ней газов и солей ($O_2, SO_2, NO_2, NaCl$ и др.).

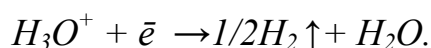
Рассмотрим основы электрохимической теории коррозии на примере растворения цинка в кислоте. Взаимодействие цинка с соляной кислотой протекает по общему уравнению



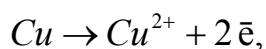
Этот процесс можно представить как совокупность двух сопряженных электрохимических реакций. Первая реакция есть окисление металла, что является реакцией коррозионного разрушения всех металлов, в том числе цинка:



Второй сопряженной сопутствующей реакцией является восстановление ионов гидроксония



Коррозионный процесс протекает в неравновесных условиях. Окисление металла происходит при смещении потенциала от его равновесного значения в анодную область, а выделение водорода – при смещении от равновесного потенциала соответственно водородного электрода в катодную область. На рис. 19 представлены анодная часть поляризационной кривой для цинкового электрода (1) и катодная часть кривой для водородного электрода (2). Через некоторое время после погружения цинка в кислоту устанавливается псевдоравновесие, так называемое *стационарное состояние*. Оно характеризуется тем, что электрод приобретает некоторый стационарный потенциал $\varphi_{\text{стац}}$, промежуточный между равновесными $\varphi_p(\text{Zn})$ и $\varphi_p(\text{H}_2)$. При этом потенциале ток растворения цинка (i_1) и выделения водорода (i_2) становятся равными $i_1 = i_2 = i_{\text{корр}}$. Ток $i_1 = i_{\text{корр}}$ характеризует скорость коррозии металла. Катодную реакцию выделения водорода называют реакцией деполяризации, и коррозия цинка протекает с *водородной деполяризацией*. Водородная деполяризация характерна для металлов, равновесный потенциал которых более отрицательный по сравнению с равновесным потенциалом водородного электрода, т. е. $\varphi_p(M) < \varphi_p(\text{H}_2)$. Те металлы, для которых $\varphi_p(M) > \varphi_p(\text{H}_2)$ (т. н. электроположительные металлы), корродируют с *кислородной деполяризацией*. Так, медь корродирует по электрохимической реакции окисления



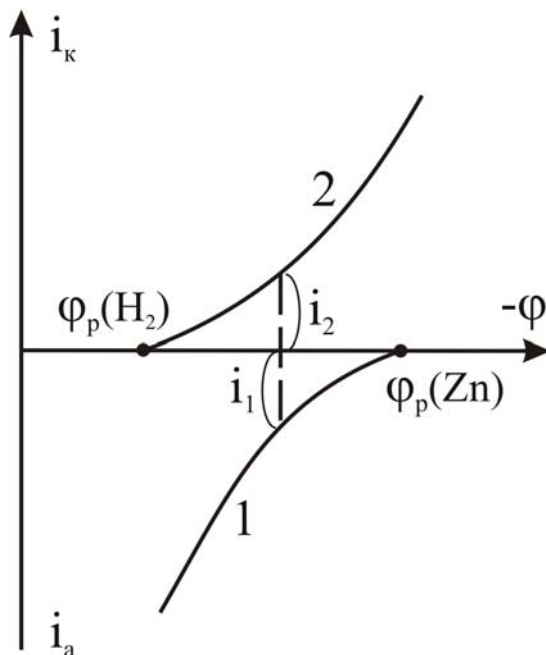


Рис.19. Поляризационные кривые окисления цинка (1) и восстановления ионов H_3O^+ (2)

а катодной реакцией является реакция восстановления растворенного в электролите молекулярного кислорода



Общее условие коррозии металлов имеет вид $\phi_{p(M)} < \phi_{p(Ox)}$, где окислителем является тот или иной деполяризатор.

Скорость коррозии зависит от свойств коррозионной системы: разности равновесных потенциалов металла и деполяризатора, а также рН электролита (термодинамический фактор), перенапряжения реакции окисления металла и восстановления деполяризатора и, соответственно, наклона поляризационных кривых 1 и 2 (кинетический фактор), а также омического сопротивления среды.

Скорость коррозии, определяемую как $i_{корр}$, можно сопоставить с определением прямой убыли массы металла (гравиметрический метод), скорости выделения водорода (волюмометрический метод), по изменению концентрации ионов металла в растворе (титриметрический метод) и др.

В реальных условиях чаще всего коррозии подвергаются сплавы и технические металлы, имеющие примеси посторонних металлов. Предположим, что цинк содержит включения меди (рис. 20).

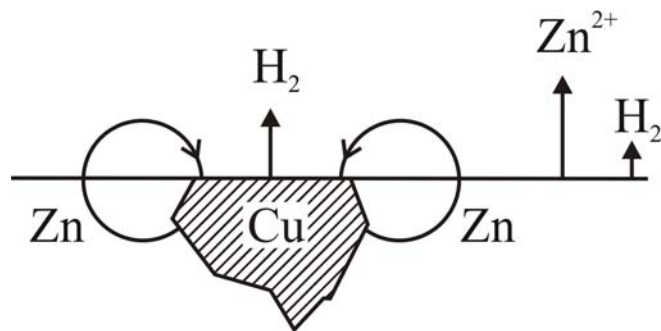


Рис. 20. Локальные токи при растворении цинка с включением из меди

Стационарный потенциал цинка более отрицателен, чем стационарный потенциал меди. Поэтому основной металл и включение образуют микрогальванический элемент – *локальный элемент*. В нем возникает локальный ток: внутри металла электроны переходят от цинка к меди, в растворе направление движения обратное. Потенциал цинка смещается в анодную сторону, что приводит к ускорению растворения цинка и уменьшению скорости выделения водорода. В то же время на поверхности включения – меди происходит интенсивное выделение водорода со значительно меньшим перенапряжением.

Механизм работы локальных элементов можно представить с помощью рисунка 21.

Кривая 1 характеризует анодное растворение основного металла (цинка), кривая 2 – выделение водорода на этом металле. На меди перенапряжение водорода ниже, что отражает кривая 3. Поэтому фактически корро-

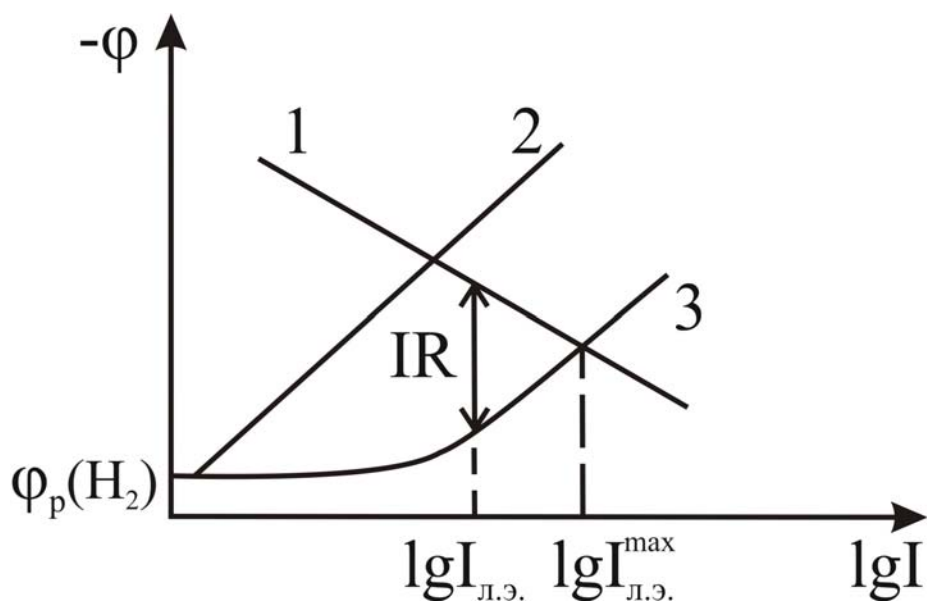


Рис.21. Поляризационные кривые локального элемента

зионный процесс зависит от скорости анодного растворения металла и выделения водорода на включении $I_{л.э.}^{\max}$.

При работе локального элемента в реальных условиях между анодным и катодным участками сохраняется некоторая разность потенциалов, равная омическому падению потенциала в растворе $\Delta E = IR$. Это может в значительной мере уменьшить локальный ток: $\lg I_{л.э.} < \lg I_{л.э.}^{\max}$. В результате работы локальных элементов происходит избирательное растворение одного из компонентов сплава – цинка и обогащение поверхности медью.

Повышение чистоты металла – один из путей снижения скорости его коррозии. *Теория локальных элементов* была разработана, в основном, ученым Де-ля-Ривом.

Разработаны самые разнообразные методы защиты металлов от коррозии, применение которых зависит от природы коррозионного процесса. В число электрических методов защиты входят катодная и протекторная защита, когда потенциал металла смещается в отрицательную область под влиянием внешнего источника тока, и ток коррозии снижается. Широко используются ингибиторы коррозии, которые вводятся в коррозионную среду, они обладают большим поверхностно активным действием. Существенную роль в борьбе с коррозией имеют различные металлические и неметаллические покрытия. Хороший антикоррозионный эффект дает пассивирование металлов, а также использование легированных сплавов и различных композиционных материалов.

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

Работа 1. Определение напряжения разложения

Цель работы: Определить влияние различных факторов (концентрации, природы электролита и электродов) на величину напряжения разложения электролитов.

Для выполнения работы собирают электрическую схему согласно рис.22. Внешнее напряжение в пределах от 0 до 2-4 В подают от источника постоянного тока Б на реостат ВС. С помощью движка Д реостата напряжение, подаваемое на электрохимическую ячейку (Яч) изменяют от нуля в точке В до максимума в точке С по показаниям вольтметра V. Ячейка для проведения электролиза представляет собой стеклянный сосуд с двумя платиновыми электродами. По заданию преподавателя один из платиновых электродов, являющийся катодом, может быть заменен любым другим металлическим электродом с целью выяснения влияния природы материала катода на величину перенапряжения выделения водорода.

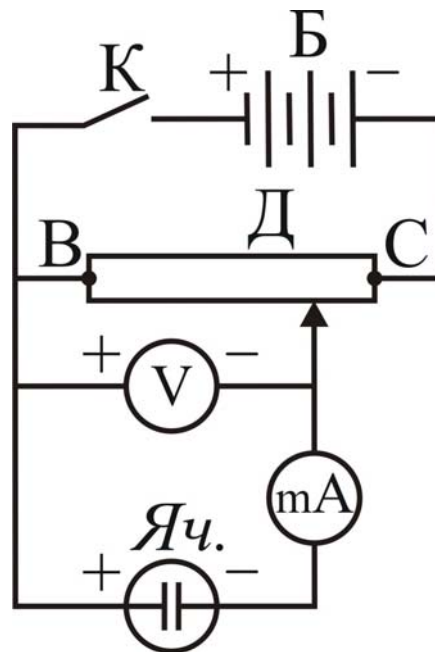


Рис. 22. Электрическая схема для определения напряжения разложения электролита

В сосуд наливают исследуемый раствор электролита, опускают в него промытые дистиллированной водой электроды, замыкают ключ К. Контролируя по вольтметру подаваемое напряжение, наблюдают за изменением силы тока в ячейке по миллиамперметру, mA. Величину напряжения изменяют от 0 на величину 0,2 В и записывают соответствующее значение сила тока в mA. Параллельно наблюдают визуально за процессом, проис-

ходящим на поверхности электродов. По мере увеличения внешнего напряжения на электродах заметно выделение газообразных продуктов, накопление которых на поверхности может вызвать торможение основного электрохимического процесса. При этом наблюдается спад тока в начальные моменты увеличения напряжения, а также колебание тока, в таком случае необходимо перемешивание раствора в процессе всего опыта.

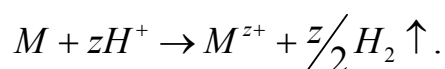
Опыт повторяют со свежим раствором и с меньшими интервалами подаваемого напряжения. Строят график в координатах $I - U$ и по точке перегиба находят напряжение разложения данного электролита. Следующие опыты проводят, меняя какие-либо условия (концентрацию электролита, природу электролита или материал электрода).

При оформлении работы необходимо написать реакции, протекающие на каждом из электродов, в конкретном виде. Делают вывод о зависимости величины напряжения разложения от условий проведения электролиза. Дают теоретическое обоснование полученному результату.

Работа 2. Определение скорости электрохимической коррозии металлов

Цель работы: определить скорость коррозии металла в растворе кислоты или щелочи гравиметрическим и волюмометрическим методами.

Коррозия металлов в растворах имеет электрохимический характер и протекает с водородной или кислородной деполяризацией, например



Скорость коррозии можно определить гравиметрическим (по убыли массы металла), волюмометрическим (по скорости выделения газа) и аналитическим (по изменению массы ионов металла в растворе) методами. Для электрохимической коррозии наблюдается количественное соотношение между перечисленными показателями и плотностью тока коррозии ($i_{корр}$):

$$i_{корр} = \frac{m \cdot 96485}{M_{экр} \cdot \tau \cdot S}, \quad (3.18)$$

где m – убыль массы металла, г; $M_{экр}$ – молярная масса эквивалентов металла, г; τ – время, с; S – площадь электрода, см²; 96485 Кл/моль-экр – постоянная Фарадея. Если коррозионные испытания проводят с металлическими образцами, для которых невозможно точное определение площа-

ди поверхности (например, гранулы цинка), то площадь S заменяют весом образца g и рассчитывают силу тока коррозии $I_{корр}$:

$$I_{корр} = \frac{m \cdot 96484}{M_{эке} \tau \cdot g} \quad (3.19)$$

На практике чаще всего скорость коррозии металла выражают как потерю в массе металла за единицу времени с единицы поверхности (весовой показатель) в $г/м^2 \cdot час$ или $мг/дм^2 \cdot сутки$.

В данной работе определение скорости коррозии производится по объему выделившегося газа, а также по убыли массы металла.

В итоге гравиметрический и объемный показатели переводятся в электрические единицы $i_{корр}$ или $I_{корр}$.

Выполнение работы

Готовят образцы для коррозионных испытаний в виде металлических пластинок. Поверхность образцов тщательно зачищают наждачной бумагой, промывают дистиллированной водой, сушат фильтровальной бумагой. Измеряют размеры пластинок для определения площади их поверхности с двух сторон, взвешивают до и после проведения опыта с точностью до $0,01 г$. Подготовленный образец помещают в прибор – водородный коррозиметр (рис.23).

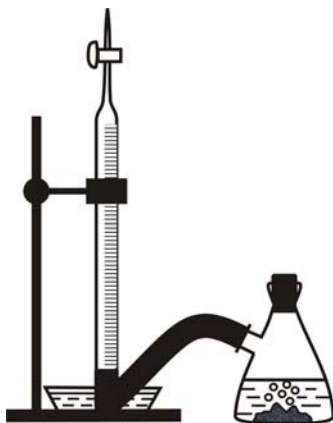


Рис. 23. Водородный коррозиметр

Прибор состоит из газовой бюретки, герметично соединенной через шланг с сосудом, в который наливают исследуемый раствор. Бюретка заполняется водой и нижним концом опускается в сосуд с водой. Под водой в бюретку вводится шланг от сосуда с исследуемым раствором. В исследуемый раствор помещают металлическую пластинку (или гранулы ме-

талла). Проверяют прибор на герметичность. Замечают время и уровень раствора в бюретке, затем фиксируют объем выделившегося водорода по опусканию уровня жидкости в бюретке через определенные промежутки времени. Опыт проводят в течение 1-2 часов в зависимости от скорости выделения водорода. По результатам измерения строят график в координатах $V - \tau$ (рис. 24).

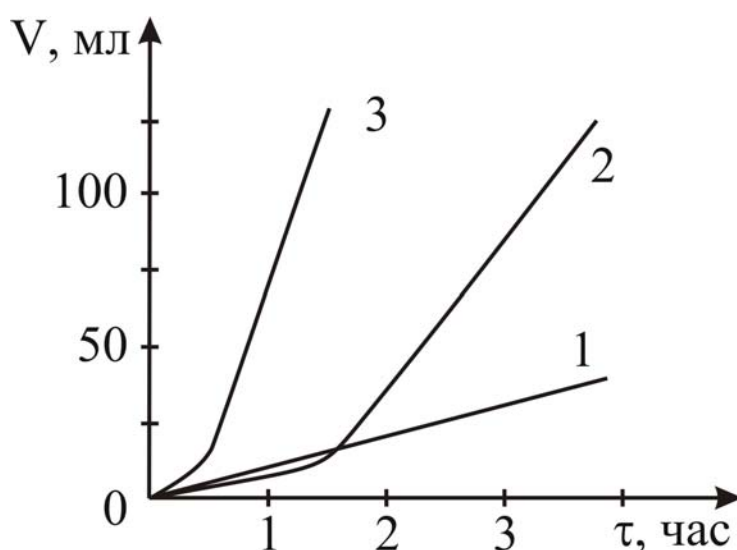


Рис. 24. Влияние природы металла и примесей в нем на скорость коррозии в кислоте. 1-чистый цинк; 2,3- цинк с примесями

Характер кривой зависит от природы металла и от примесей в нем, а также от природы и концентрации раствора. Рассчитывают скорость коррозии и сравнивают результаты весового и объемного способов измерений. Одной из возможных причин погрешности в оценке скорости коррозии служит прилипание пузырьков водорода к стенкам сосуда и бюретки. Поэтому их тщательно моют перед опытом хромовой смесью до полной смачиваемости внутренних стенок водой.

В выводе по работе отмечают влияние концентрации кислоты или щелочи на скорость коррозии металла, а также сходимость весовых и объемных показателей скорости коррозии, переведенных в электрические единицы, и причины их возможного несоответствия.

Контрольные вопросы к главе 3

1. Что означают термины «перенапряжение» и «электродная поляризация»? Есть ли различие в этих терминах?
2. Что означает термин «лимитирующая стадия» электродного процесса? По каким признакам распознается ее природа?
3. Каковы основные соотношения в уравнениях поляризационных кривых для теорий Тафеля, Фольмера и Фольмера – Фрумкина? Как выглядят графики этих кривых для лимитирующей стадии разряда – ионизации?
4. Каковы основные положения теории диффузионной кинетики в условиях молекулярной стационарной диффузии?
5. Как проводится качественный и количественный анализ полярографическим методом?
6. Что означает термин «напряжение разложения», от каких факторов зависит его величина? Что такое «ток заряжения» и «фарадеевский ток»?
7. Какова схема электрической установки для получения поляризационных кривых?
8. Какими должны быть процессы коррозии и деполяризации при электрохимической коррозии металлов и сплавов?
9. В чем суть термодинамического и кинетического аспектов электрохимической коррозии?
10. Как измеряется скорость коррозии?
11. Перечислить методы защиты от коррозии.

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Физическая химия. В двух книгах. / под ред. К.С. Краснова. – М. : Высшая школа, 1995.
2. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М. : Высшая школа, 1999.
3. Байрамов В.М. Основы электрохимии. – М. : ACADEMIA, 2005. – 238 с.

Дополнительная

1. Курс физической химии. Т. I и Т. II. / под ред. Я.И. Герасимова. – М. : Химия, 1973.
2. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. – М. : Мир, 1978.
3. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику : учеб. пособие. – М. : Высшая школа, 1983.
4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия : учеб. пособие. – М. : Высшая школа, 1987.
5. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия : учеб. пособие. – М. : Высшая школа, 1984
6. Практические работы по физической химии / под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. – Л. : Химия, 1982.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Предельная молярная электрическая проводимость ионов в воде при 25⁰С
и температурный коэффициент электрической проводимости

$$\lambda_{0,t}^{\infty} = \lambda_{0,25}^{\infty} [I + a(t - 25)], \quad \lambda_0^{\infty} \cdot 10^4 \text{ (Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{моль)}$$

Катион	λ_0^{∞}	α	Катион	λ_0^{∞}	α
Ag ⁺	61,9	0,0194	½ Fe ²⁺	53,5	0,024
1/3 Al ³⁺	63	0,021	1/3 Fe ³⁺	68	0,02
½ Ba ²⁺	63,6	0,020	H ₃ O ⁺	349,8	0,0142
½ Ca ²⁺	59,5	0,021	½ Hg ²⁺	63,6	0,02
½ Cd ²⁺	54	0,020	½ Hg ₂ ²⁺	68,6	0,02
½ Cu ²⁺	56,5	0,024	K ⁺	73,5	0,0187
Li ⁺	38,6	0,214	Na ⁺	50,1	0,0208
½ Mg ²⁺	53,0	0,0218	½ Ni ²⁺	54	0,02
½ Mn ²⁺	53,5	0,025	½ Pb ²⁺	70	0,0176
NH ₄ ⁺	73,5	0,0187	½ Zn ²⁺	54	0,0185

Анион	λ_0	α	Анион	λ_0	α
Br ⁻	78,14	0,0185	NO ₃ ⁻	71,46	0,0184
Cl ⁻	76,35	0,0194	OH ⁻	198,3	0,0196
ClO ₄ ⁻	67,3	0,020	½ SO ₃ ²⁻	72	0,02
½ CO ₃ ²⁻	69,3	0,0192	½ SO ₄ ²⁻	80,0	0,0206
I ⁻	76,85	0,0192	HCOO ⁻	54,6	0,02
CH ₃ COO ⁻	40,9	0,0206	C ₂ H ₅ COO ⁻	35,8	0,02

Таблица 2

Константы диссоциации слабых кислот и оснований в водных растворах при 25⁰ С

Кислота	$K_{дисс.}$	$pK_{дисс.}$
Бензойная $C_7H_6O_2$	$6,14 \cdot 10^{-5}$	4,212
Борная H_3BO_3	(1) $5,83 \cdot 10^{-10}$ (2) $1,8 \cdot 10^{-13}$ (3) $1,6 \cdot 10^{-14}$	9,234 12,745 13,80
Гидрохинон $C_6H_6O_2$	(1) $4,5 \cdot 10^{-11}$	10,347
Лимонная $C_6H_8O_7$	(1) $7,45 \cdot 10^{-4}$ (2) $1,73 \cdot 10^{-5}$ (3) $4,02 \cdot 10^{-7}$	3,128 4,761 6,396
Муравьиная CH_2O_2	$1,772 \cdot 10^{-4}$	3,752
Угольная H_2CO_3	(1) $4,45 \cdot 10^{-7}$ (2) $4,69 \cdot 10^{-11}$	6,352 10,329
Уксусная CH_3COOH	$1,754 \cdot 10^{-5}$	4,756
Фосфорная H_3PO_4	(1) $7,11 \cdot 10^{-3}$ (2) $6,34 \cdot 10^{-8}$ (3) $1,26 \cdot 10^{-12}$	2,148 7,198 11,90
Щавелевая $C_2H_2O_4$	(1) $5,36 \cdot 10^{-2}$ (2) $5,42 \cdot 10^{-5}$	1,271 4,266
Гидроксид аммония NH_4OH	$1,77 \cdot 10^{-5}$	4,752
Диметиламин C_2H_7N	$6,0 \cdot 10^{-4}$	3,223
Этиламин C_2H_7N	$4,3 \cdot 10^{-4}$	3,366

Таблица 3

Произведение растворимости при 25⁰ С

Твердая фаза	ПР (г-ион/л) ^v	Твердая фаза	ПР (г-ион/л) ^v
AgBr	$5 \cdot 10^{-13}$	CuCl	$3,2 \cdot 10^{-7}$
AgCN	$1,6 \cdot 10^{-14}$	CaHPO ₄	$2 \cdot 10^{-6}$
AgCl	$1,73 \cdot 10^{-10}$	Ca(OH) ₂	$6 \cdot 10^{-6}$
AgI	$8,1 \cdot 10^{-17}$	CaSO ₄	$2,4 \cdot 10^{-5}$
AgBrO ₃	$6 \cdot 10^{-5}$	CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$
Ag ₂ CrO ₄	$4,7 \cdot 10^{-12}$	Co(OH) ₂	$4,7 \cdot 10^{-16}$
Ag ₂ SO ₄	$1,23 \cdot 10^{-5}$	Fe(OH) ₂	$1,4 \cdot 10^{-15}$
Al(OH) ₃	$4 \cdot 10^{-33}$	Hg ₂ Cl ₂	$1 \cdot 10^{-18}$
Ag ₂ S	$4,23 \cdot 10^{-50}$	Hg ₂ SO ₄	$6,2 \cdot 10^{-7}$
BaSO ₄	$1 \cdot 10^{-10}$	PbCl ₂	$1,5 \cdot 10^{-5}$
BaCO ₃	$8,1 \cdot 10^{-9}$	PbI ₂	$8 \cdot 10^{-9}$
PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$	ZnS	$1,3 \cdot 10^{-23}$

Таблица 4

Стандартные электродные потенциалы в водных растворах при 25 °С

№	Электрод	Реакция	φ^0 , В
1. Электроды, обратимые относительно катиона			
1	Li^+, Li	$Li^+ + e \rightarrow Li$	-3,045
2	K^+, K	$K^+ + e \rightarrow K$	-2,925
3	Ca^{2+}, Ca	$Ca^{2+} + 2e \rightarrow Ca$	-2,866
4	Na^+, Na	$Na^+ + e \rightarrow Na$	-2,714
5	Mg^{2+}, Mg	$Mg^{2+} + 2e \rightarrow Mg$	-2,363
6	H^+, H	$H^+ + e \rightarrow H$	-2,106
7	Al^{3+}, Al	$Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$	-1,662
8	Mn^{2+}, Mn	$Mn^{2+} + 2e \rightarrow Mn$	-1,180
9	Cr^{2+}, Cr	$Cr^{2+} + 2e \rightarrow Cr$	-0,913
10	Zn^{2+}, Zn	$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$	-0,763
11	Cr^{3+}, Cr	$Cr^{3+} + 3e \rightarrow Cr$	-0,744
12	Fe^{2+}, Fe	$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$	-0,440
13	Cd^{2+}, Cd	$Cd^{2+} + 2e \rightarrow Cd$	-0,403
14	Co^{2+}, Co	$Co^{2+} + 2e \rightarrow Co$	-0,277
15	Ni^{2+}, Ni	$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$	-0,250
16	Sn^{2+}, Sn	$Sn^{2+} + 2e \rightarrow Sn$	-0,136
17	Pb^{2+}, Pb	$Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb$	-0,126
18	Fe^{3+}, Fe	$Fe^{3+} + 3e \rightarrow Fe$	-0,036
19	H^+, H_2	$H^+ + e \rightarrow 1/2 H_2$	0,000
20	Cu^{2+}, Cu	$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$	+0,337
21	Cu^+, Cu		+0,521
22	Hg_2^{2+}, Hg	$1/2 Hg_2^{2+} + e \rightarrow Hg$	+0,798
23	Ag^+, Ag	$Ag^+ + e \rightarrow Ag$	+0,799
24	Hg^{2+}, Hg	$Hg^{2+} + 2e \rightarrow Hg$	+0,854
2. Электроды, обратимые относительно аниона			
25	$H_2, OH^- (Pt)$	$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$	-0,828
26	O_2, OH^-	$1/2 O_2 + H_2O + 2e \rightarrow 2OH^-$	+0,401

Таблица 4 (продолжение)

27	$I_2(\text{тв.}), I^-$	$1/2 I_2 + e \rightarrow I^-$	+0,536
28	$Br_2(\text{ж.}), Br^-$	$1/2 Br_2 + e \rightarrow Br^-$	+1,065
29	$Cl_2(\text{г.}), Cl^-$	$1/2 Cl_2 + e \rightarrow Cl^-$	+1,360
30	$F_2(\text{г.}), F^-$	$1/2 F_2 + e \rightarrow F^-$	+2,87
3. Электроды второго рода			
31	$Mn(OH)_2, OH^-$	$Mn(OH)_2 + 2e \rightarrow Mn + 2OH^-$	-1,55
32	$Zn, Zn(OH)_2, OH^-$	$Zn(OH)_2 + 2e \rightarrow Zn + 2OH^-$	-1,245
33	$Fe, Fe(OH)_2, OH^-$	$Fe(OH)_2 + 2e \rightarrow Fe + 2OH^-$	-0,877
34	$Cd, Cd(OH)_2, OH^-$	$Cd(OH)_2 + 2e \rightarrow Cd + 2OH^-$	-0,809
35	$Ni, Ni(OH)_2, OH^-$	$Ni(OH)_2 + 2e \rightarrow Ni + 2OH^-$	-0,72
36	$Ag, Ag_2S(a), S^{2-}$	$Ag_2S(a) + 2e \rightarrow 2Ag + S^{2-}$	-0,66
37	Pb, PbO, OH^-	$PbO + H_2O + 2e \rightarrow Pb + 2OH^-$	-0,578
38	Bi, Bi_2O_3, OH^-	$Bi_2O_3 + 3H_2O + 3e \rightarrow 2Bi + 6OH^-$	-0,46
39	Pb, PbI_2, I^-	$PbI_2 + 2e \rightarrow Pb + 2I^-$	-0,365
40	$Pb, PbSO_4, SO_4^{2-}$	$PbSO_4 + 2e \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$	-0,356
41	$Pb, PbBr_2, Br^-$	$PbBr_2 + 2e \rightarrow Pb + 2Br^-$	-0,284
42	$Pb, PbCl_2, Cl^-$	$PbCl_2 + 2e \rightarrow Pb + 2Cl^-$	-0,268
43	Cu, CuI, I^-	$CuI + e \rightarrow Cu + I^-$	-0,185
44	Ag, AgI, I^-	$AgI + e \rightarrow Ag + I^-$	-0,152
45	$Ag, AgCN, CN^-$	$AgCN + e \rightarrow Ag + CN^-$	-0,017
46	$Ag, AgBr, Br^-$	$AgBr + e \rightarrow Ag + Br^-$	-0,071
47	Hg, HgO, OH^-	$HgO + H_2O + 2e \rightarrow Hg + 2OH^-$	+0,098
48	$Cu, CuCl, Cl^-$	$CuCl + e \rightarrow Cu + Cl^-$	+0,137
49	$Ag, AgCl, Cl^-$	$AgCl + e \rightarrow Ag + Cl^-$	+0,222
50	Hg, Hg_2Cl_2, Cl^-	$1/2 Hg_2Cl_2 + e \rightarrow Hg + Cl^-$	+0,268
51	Hg, Hg_2SO_4, SO_4^{2-}	$Hg_2SO_4 + 2e \rightarrow 2Hg + SO_4^{2-}$	+0,654

Таблица 4 (продолжение)

4. Окислительно-восстановительные электроды			
52	$Cr^{3+}, Cr^{2+} (Pt)$	$Cr^{3+} + e \rightarrow Cr^{2+}$	-0,408
53	$H^+, SO_4^{2-}, S_2O_6^{2-} (Pt)$	$2SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightarrow S_2O_6^{2-} + 2H_2O$	-0,22
54	$H^+, HCOOH, CO_2 (Pt)$	$CO_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow HCOOH$	-0,199
55	$Sn^{4+}, Sn^{2+} (Pt)$	$Sn^{4+} + 2e \rightarrow Sn^{2+}$	+0,15
56	$Cu^{2+}, Cu^+ (Pt)$	$Cu^{2+} + e \rightarrow Cu^+$	+0,153
57	$O_2, H^+ (Pt)$	$1/2 O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O$	+1,228
58	$Fe(CN)_6^{3-}, Fe(CN)_6^{4-} (Pt)$	$Fe(CN)_6^{3-} + e \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$	+0,36
59	$H^+, PbO_2, Pb^{2+} (Pt)$	$PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,455
60	$H^+, MnO_4^-, Mn^{2+} (Pt)$	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
61	$PbO_2, H^+, SO_4^{2-}, PbSO_4 (Pt)$	$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$	+1,685
62	$H^+, MnO_4^-, MnO_2 (Pt)$	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$	+1,695

Таблица 5

Удельная электрическая проводимость водных растворов хлористого калия κ , $Om^{-1}cm^{-1}$

Температура, °C	Концентрация c , моль/л		
	0,1	0,02	0,01
10	0,00933	0,001994	0,001019
15	0,01048	0,002243	0,001147
16	0,01072	0,002294	0,001173
17	0,01095	0,002345	0,001199
18	0,01119	0,002397	0,001225
19	0,01143	0,002429	0,001251
20	0,01167	0,002501	0,001278
21	0,01191	0,002553	0,001305
22	0,01215	0,002606	0,001332
23	0,01239	0,002659	0,001359
24	0,01264	0,002712	0,001386
25	0,01288	0,002765	0,001417

Таблица 6

Средние ионные коэффициенты активности γ_{\pm} сильных электролитов в водных растворах при 25°C

Электролит	Концентрация, моль/кг воды (m)							
	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0
AgNO ₃	0,925	0,897	0,860	0,793	0,734	0,657	0,536	0,429
BaCl ₂	0,774	0,716	0,651	0,564	0,500	0,444	0,397	0,395
Ba(OH) ₂	0,773	0,712	0,627	0,526	0,443	0,370	-	-
CaCl ₂	0,789	0,731	0,668	0,583	0,518	0,472	0,448	0,500
Ca(NO ₃) ₂	0,770	0,710	0,640	0,545	0,485	0,426	0,363	0,336
CdSO ₄	0,505	0,399	0,307	0,206	0,150	0,102	0,061	0,041
CuCl ₂	0,783	0,723	0,659	0,577	0,508	0,455	0,411	0,417
CuSO ₄	0,573	0,438	0,317	0,217	0,154	0,104	0,062	0,043
HCl	0,928	0,904	0,875	0,830	0,796	0,767	0,757	0,809
HNO ₃	0,927	0,902	0,871	0,823	0,791	0,754	0,720	0,724
H ₂ SO ₄	0,639	0,544	0,453	0,340	0,265	0,209	0,156	0,132
KBr	0,927	0,903	0,872	0,822	0,772	0,722	0,657	0,617
KCl	0,927	0,902	0,869	0,816	0,770	0,718	0,649	0,604
KJ	0,928	0,903	0,872	0,820	0,778	0,733	0,676	0,645
KNO ₃	0,926	0,898	0,862	0,799	0,739	0,663	0,545	0,443
KOH	-	-	-	0,824	0,798	0,760	0,732	0,756
MgCl ₂	-	-	-	-	0,529	0,489	0,481	0,570
MgSO ₄	-	-	-	-	0,150	0,108	0,068	0,049
NH ₄ Cl	0,924	0,896	0,862	0,808	0,770	0,718	0,649	0,603
NH ₄ NO ₃	0,925	0,897	0,860	0,799	0,740	0,677	0,582	0,504
NaBr	0,940	0,910	0,890	0,850	0,782	0,741	0,697	0,687
NaCl	0,928	0,903	0,872	0,822	0,778	0,735	0,681	0,657
NaNO ₃	0,929	0,905	0,873	0,821	0,762	0,703	0,617	0,548
NaOH	-	0,905	0,871	0,818	0,766	0,727	0,690	0,678
Na ₂ SO ₄	0,778	0,714	0,642	0,536	0,445	0,365	0,266	0,201
NiSO ₄	-	-	-	-	0,150	0,105	0,063	0,042
Pb(NO ₃) ₂	0,760	0,690	0,600	0,460	0,370	0,270	0,170	0,110
ZnSO ₄	0,477	0,387	0,298	0,202	0,150	0,104	0,063	0,043

Учебное издание

**Клара Витальевна Егорова
Светлана Викторовна Курбатова**

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.
ЧАСТЬ III. ЭЛЕКТРОХИМИЯ**

Лабораторный практикум

Печатается в авторской редакции
Компьютерная верстка, макет В.И. Никонов

Подписано в печать 17.05.06

Гарнитура Times New Roman. Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Печать оперативная.

Усл.-печ. л. 6,75. Уч.-изд. л. 4,94. Тираж 200 экз. Заказ № 485

Издательство «Универс-групп», 443011, Самара, ул. Академика Павлова, 1

Отпечатано ООО «Универс-групп»