

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

*С.В. КУРБАТОВА, Е.Е. ФИНКЕЛЬШТЕЙН,
Р.В. ШАФИГУЛИН*

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Часть 1. Равновесия в растворах электролитов. Гетерогенные равновесия

Рекомендовано редакционно-издательским советом федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» в качестве учебного пособия для обучающихся по основной образовательной программе высшего образования по направлению подготовки 04.03.01 Химия и специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия

САМАРА
Издательство Самарского университета
2022

УДК 541.13(075)

ББК 24.57я7

К93

Рецензенты: д-р хим. наук, доц. Д. В. Пушкин,
канд. хим. наук, доц. С. В. Востриков

Курбатова, Светлана Викторовна

К93 Электрохимия. Ч. 1. Равновесия в растворах электролитов.

Гетерогенные равновесия : учебное пособие / *С.В. Курбатова, Е.Е. Финкельштейн, Р.В. Шафигулин*. – Самара : Издательство Самарского университета, 2022. – 116 с. : с ил.

ISBN 978-5-7883-1743-4 (ч. 1)

ISBN 978-5-7883-1745-8

Учебное пособие включает все традиционные разделы курса электрохимии, а также содержит описание лабораторных работ, контрольные вопросы и задания. Пособие состоит из двух частей. В первую часть включены разделы, связанные с описанием равновесий в растворах слабых и сильных электролитов, гетерогенные равновесия и термодинамика гальванического элемента. Вторая часть посвящена кинетике электродных процессов и электрохимическим источникам тока.

В основу пособия легли методические указания, изданные в Самарском университете в 2006 году. Содержание настоящего пособия существенно расширено и изменено в соответствии с действующими в настоящее время ФГОС.

Предназначено для обучающихся по направлению подготовки 04.03.01 Химия и специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия.

Подготовлено на кафедре физической химии и хроматографии Самарского университета.

УДК 541.13(075)

ББК 24.57я7

ISBN 978-5-7883-1743-4 (ч. 1)

ISBN 978-5-7883-1745-8

© Самарский университет, 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Введение	7
Глава 1. Растворы электролитов	9
1.1. Равновесие в растворах электролитов. Электролитическая диссоциация	9
1.2. Метод активностей. Средняя ионная активность и коэффициент активности	14
1.3. Основные положения электростатической теории сильных электролитов Дебая и Хюккеля	16
1.4. Неравновесные явления в растворах электролитов. Электрическая проводимость растворов электролитов	22
1.5. Числа переноса	27
Лабораторные работы	29
Работа 1. Определение постоянной $K_{\text{яч}}$ измерительной ячейки и электрической проводимости дистиллированной воды	37
Работа 2. Электрическая проводимость растворов слабых электролитов. Проверка закона Оствальда	39
Работа 3. Электрическая проводимость растворов сильных электролитов	42
Работа 4. Определение температурного коэффициента электропроводности раствора электролита	43
Работа 5. Определение растворимости и произведения растворимости труднорастворимого электролита	45
Работа 6. Числа переноса	46
Контрольные вопросы к главе 1	54
Глава 2. Гетерогенное электрохимическое равновесие	56
2.1. Термодинамика электродного равновесия. Формула Нернста	56

2.2. Образование и строение двойного электрического слоя	58
2.3. Классификация электродов	65
2.4. Электрохимические элементы и цепи	73
2.5. Классификация гальванических элементов	77
Лабораторные работы	82
Работа 1. Измерение ЭДС гальванического элемента. Определение потенциалов отдельных электродов.....	82
Работа 2. Определение термодинамических характеристик химической реакции методом измерения ЭДС обратимого гальванического элемента	87
Работа 3. Определение константы нестойкости комплексного иона	90
Работа 4. Определение коэффициентов активности растворов соляной кислоты.....	94
Работа 5. Потенциометрическое определение pH раствора	96
Работа 6. Определение константы диссоциации слабой кислоты и константы гидролиза соли	98
Работа 7. Кислотно-основное потенциометрическое титрование	100
Работа 8. Окислительно-восстановительное потенциометрическое титрование	103
Контрольные вопросы к главе 2.....	104
Задачи	106
Список использованной литературы	108
Приложение	109

ПРЕДИСЛОВИЕ

Цель настоящего пособия – помочь обучающимся в изучении основ теории и практики электрохимических процессов, в том числе теории сильных и слабых электролитов, термодинамики и кинетики электрохимических процессов, основных экспериментальных закономерностей, лежащих в основе теорий электрохимии, общих законов электрохимии, ее связи с современными технологиями, а также в формировании у студентов знаний и умений, позволяющих моделировать электрохимические явления и проводить численные расчеты соответствующих физико-химических величин.

Задачи данного курса:

- сформировать базовые знания и основные понятия электрохимии, представления о ее фундаментальных законах и основных методах. Обобщить и систематизировать знания, включающие термодинамику и кинетику электрохимических процессов.

- раскрыть роль электрохимических явлений в природе, сформулировать основные задачи теорий электрохимии, установить область их применимости, описать их структурные элементы и понятия;

- рассмотреть основные экспериментальные закономерности электрохимических явлений, принципы построения теорий электрохимии на их основе, структуру и математическую форму основных уравнений, описывающих электрохимические явления, особенности их использования в различных условиях;

- рассмотреть основные методы экспериментального и теоретического исследования электрохимических явлений, использование электрохимических явлений в современных технологиях;

– установить область применимости моделей, используемых в электрохимии, рассмотреть способы вычисления физико-химических величин, характеризующих явления; обеспечить овладение методологией физико-химических исследований.

Планируемые результаты обучения по дисциплине – знания, умения, навыки и (или) опыт деятельности, характеризующие этапы формирования компетенций и обеспечивающие достижение планируемых результатов освоения данного курса изложены в соответствующей программе.

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимия – наука, изучающая процессы превращения энергии химической реакции в электрическую и, наоборот, – электрической реакции в химическую. Другими словами, электрохимия изучает закономерности взаимного превращения химической и электрохимической форм энергии.

Электрохимическими явлениями называют такие явления, которые совершаются при участии двойного электрического слоя на границе соприкасающихся фаз и сопряжены с изменением химического состава на поверхности раздела этих фаз.

Для того, чтобы определить круг явлений, исследуемых в электрохимии, необходимо определить различия между химическими и электрохимическими процессами.

Основными особенностями электрохимического процесса являются:

- пространственное разделение участников реакции;
- пониженная энергия активации за счет каталитического действия электродов;
- зависимость скорости электрохимической реакции не только от температуры, активности ее участников, природы катализатора, но и от потенциала электрода;
- наличие двух фаз.

В отличие от электрохимической реакции к особенностям химической реакции можно отнести:

- возможность протекания реакции только при столкновении участников процесса.

- возможность перехода электронов с одной частицы на другую только при определенном запасе энергии реагирующих веществ и его определенном соотношении с энергией активации. При этом путь, проходимый электронами, небольшой.
- хаотичность и беспорядочность столкновения реагирующих частиц.

Именно в связи с этими обстоятельствами энергетический эффект химической реакции выражается в форме теплоты.

Глава 1. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

1.1. Равновесие в растворах электролитов.

Электролитическая диссоциация

При всем многообразии растворов некоторые свойства присущи всем растворам, независимо от их природы.

Так, давление пара над раствором всегда ниже, чем над чистым растворителем; раствор всегда имеет более высокую температуру кипения и более низкую температуру замерзания по сравнению с чистым растворителем.

Процесс диффузии всегда осуществляется из области раствора с большей концентрацией в область с меньшей.

И, наконец, всем растворам присуще явление осмоса: при наличии полупроницаемой мембраны наблюдается прохождение через нее молекул растворителя, приводящее к уменьшению концентрации более концентрированного раствора.

Существовало много теорий, описывающих закономерности поведения растворов. Одна из них – физическая, или газовая, теория создана Вант-Гоффом, в соответствии с которой частицы растворенного вещества взаимодействуют друг с другом и частицами растворителя только по законам упругого соударения, то есть ведут себя как частицы идеального газа. При этом растворитель рассматривается лишь как среда, в которой распределены частицы растворенного вещества. Это очень упрощенная модель, но она позволила вывести некоторые важные количественные закономерности, справедливые, правда, лишь для разбавленных растворов.

В химической теории, разработанной Д.И. Менделеевым, предполагается, что частицы растворенного вещества могут взаимодействовать с растворителем, образуя с ним сложные соединения постоянного или переменного состава. Такие соединения были названы сольватами или сольватными комплексами, а процесс их образования – сольватацией (или в случае водных растворов – гидраты и гидратация соответственно).

В физической теории растворов было установлено, что свойства идеальных растворов являются простой функцией концентрации, выраженной через число молей растворенного вещества. Однако, существовал ряд растворов, для которых эти зависимости давали неверный результат. Эти растворы обладали рядом особых свойств, одним из которых была электрическая проводимость. Впоследствии уже было установлено, что существуют 2 механизма прохождения электрического тока по проводникам – электронная проводимость и ионная. (Хотя такое деление не является вполне строгим. Предполагается, например, что металлы обладают электронной проводимостью, а соли в твердом, расплавленном или растворенном виде – ионной. Но, например, растворы щелочных металлов в жидком аммиаке обладают смешанной – электронной и ионной – проводимостью).

Вещества, растворы которых обладают преимущественно ионной растворимостью, стали называть электролитами. Помимо высокой проводимости электролиты обладают еще рядом особенностей, отличающих их растворы от других.

Первой количественной теорией растворов электролитов была теория шведского ученого Сванте Аррениуса, предложенная им в 1883-1887 гг. Дальнейшее свое развитие она получила в трудах Оствальда, Вальдена, Писаржевского и др.

Основные положения теории Аррениуса (физической теории слабых электролитов).

1. Электролиты способны при растворении в некоторых растворителях самопроизвольно распадаться на ионы – противоположно заряженные частицы. Этот распад был назван диссоциацией – отсюда и название теории.

2. Электролиты при растворении распадаются не полностью. Доля молекул, распавшихся на ионы, отвечает степени электролитической диссоциации и зависит в данном электролите при данной температуре от природы вещества и от его концентрации.

3. Силы взаимодействия между ионами отсутствуют, и растворы ведут себя подобно идеальным газовым системам. (Это положение авторами теории не высказывалось, но оно лежит в основе всех ее количественных соотношений).

Таким образом в теории постулировалась самопроизвольность процесса электролитической диссоциации молекул на ионы в равновесных условиях. С точки зрения этой теории диссоциация характеризуется степенью диссоциации α и соответствующей константой диссоциации (закон разведения Оствальда).

$$K_{\text{дисс}} = K_g = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha}. \quad (1.1)$$

Предполагалось, что ионы в растворе ведут себя подобно молекулам идеального газа, не взаимодействуя друг с другом.

Существовало много экспериментальных подтверждений теории Аррениуса.

1. Коллигативные свойства растворов электролитов (осмотическое давление, темп. замерзания и кипения) изменяются не так, как у неэлектролитов.

2. Постоянство величины теплоты нейтрализации различных кислот и оснований.

3. Постоянство числа Фарадея.

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 трудно-растворимых соединений позволило дать практические рекомендации для весового анализа и т.д.

В то же время теория Аррениуса имела ряд существенных недостатков.

1. Степень диссоциации по теории должна быть постоянной величиной при заданных условиях вне зависимости от способа ее измерения и концентрации.

2. Эта величина не может быть больше 1 и меньше 0 в соответствии с ее физическим смыслом. Однако, было установлено, что степень диссоциации, измеренная с помощью электропроводности и по величине осмотического давления, существенно различаются.

3. Константа диссоциации не должна зависеть от концентрации. Однако, это правило выполняется лишь для очень слабых электролитов.

Кроме того, 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, например, твердый хлорид натрия (как и другие ионные соединения) представляет собой кристалл, построенный из ионов Na^+ и Cl^- . При растворении NaCl происходит разрушение кри-

талла за счет взаимодействия ионов с диполями растворителя. Энергию, необходимую для разрушения кристаллической решетки, можно рассчитать по формуле М. Борна:

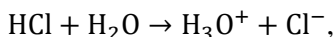
$$\Delta G = N_A \cdot A \cdot \frac{z_1 \cdot z_2 \cdot e_0^2}{4\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r_0} \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right). \quad (1.2)$$

Здесь z_1e_0 и z_2e_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:

$$-\Delta_s G = N_A \cdot \frac{z_i^2 \cdot e_0^2}{8\pi \varepsilon_0 r_i} \cdot \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right), \quad (1.3)$$

где ε – диэлектрическая постоянная раствора. Энергия сольватации весьма значительна. Сравнительно небольшое различие энергии Гиббса, рассчитанной по уравнениям (1.2) и (1.3), 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 H₂O с образованием иона гидроксония. Кроме того, образовавшиеся ионы H₃O⁺ и Cl⁻ вступают в ион-дипольное взаимодействие с молеку-

лами 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.

1.2. 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, Г. Льюисом и М. Рендаллом было предложено использовать вместо концентраций активности, что позволило формально учесть все многообразие взаимодействий в растворах без учета их физической природы. При этом все термодинамические соотношения, записанные в форме уравнений для идеальных растворов, но содержащие не концентрации, а активности, строго согласуются с результатами экспериментальных измерений.

В растворах электролитов одновременно присутствуют и катионы, и анионы растворенного вещества. 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:

$$a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}, \quad (1.4)$$

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} :

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v_+} \cdot \gamma_-^{v_-})^{\frac{1}{v}}. \quad (1.5)$$

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

$$a_{\pm}(m) = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot L \cdot m, \quad (1.6)$$

где $L = (v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-})^{\frac{1}{v}}$ – коэффициент, зависящий от валентного типа электролита. Так, для бинарного 1,1-зарядного электролита (NaCl, KNO₃ и др.)

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

Для 1,2-зарядного электролита (Na₂CO₃, K₂SO₄ и др.) $v_+ = 2$, $v_- = 1$, $v = 3$ 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:

$$f_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot (\rho_0 \cdot m/c),$$

где ρ_0 – плотность чистого растворителя.

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

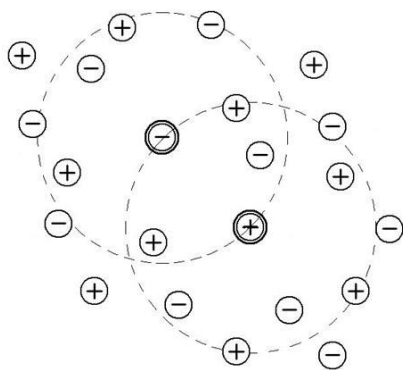
$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i m_i z_i^2,$$

где m_i – моляльная 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.

1.3. 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 предполагается, что электролит полностью диссоциирован ($\alpha=1$), а растворитель представляет собой непрерывную среду с диэлектрической постоянной ϵ . Все ионы рассматривают 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:

$$\nabla^2 \psi = -\frac{4\pi}{3} \cdot \rho, \quad (1.7)$$

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

$$\rho = \sum_i n_i \cdot z_i \cdot \bar{e} \cdot \exp\left(-\frac{z_i \bar{e} \psi}{kT}\right), \quad (1.8)$$

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 $\exp\left(-\frac{z_i \bar{e} \psi}{kT}\right)$ разлагают в ряд Маклорена

$$\left(e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \dots\right) \quad (1.9)$$

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

Число ионов n_i можно выразить через моляльную концентрацию m_i , а сумму $\sum_i m_i z_i^2$ через $2I$ и найти величину, обратную χ , $1/\chi$:

$$1/\chi = \sqrt{\frac{\epsilon kT 1000}{8\pi e^2 N_A \cdot I}}. \quad (1.10)$$

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 $e \approx 2,7$ раза. После подстановки числовых значений констант получают

$$1/\chi = 1,9885 \cdot 10^{-10} \sqrt{\frac{\epsilon T}{I}} = r_{эфф}. \quad (1.11)$$

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 определяют электростатический потенциал

$$\psi = \frac{z \cdot \bar{e}}{\epsilon} \cdot \chi \quad (1.12)$$

и энергию 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

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

Таким образом, для ионного коэффициента активности γ_i получают:

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

После объединения констант и переходя к десятичным логарифмам получают следующее выражение

$$\lg \gamma_i = -z_i^2 h \sqrt{I}. \quad (1.13)$$

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

$$\lg \gamma_{\pm} = -|z_+ \cdot z_-| \cdot h \sqrt{I}, \quad (1.14)$$

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

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

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, что с точностью до ~1% согласуется с экспериментальным значением.

Закон Дебая – Хюккеля подтверждает ранее установленное 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 $z\bar{e}\psi \ll kT$ 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*:

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-|z_+ \cdot z_-| \cdot h\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}. \quad (1.15)$$

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 (1.15) коэффициенты активности совпадали с опытными. По порядку величины она близка к размеру ионов (10^{-10} м). Коэффициент В вычисляется по уравнению:

$$B = \frac{5,03 \cdot 10^{11}}{(\epsilon T)^{1/2}} \cdot \rho_0^{1/2, M^{-1}} \cdot K^{1/2}. \quad (1.16)$$

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

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

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-|z_+ \cdot z_-| \cdot h\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + bI, \quad (1.17)$$

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 (1.14) 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 свя-

зять различные термодинамические свойства растворов: молярную энтальпию и теплоемкость, константы равновесия, осмотические коэффициенты и др.

1.4. Неравновесные явления в растворах электролитов. 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

$$R = \rho \frac{l}{S} = \left(\frac{1}{\kappa}\right) \cdot \frac{l}{S}, \quad (1.18)$$

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.

При $c \rightarrow 0$ величина κ стремится к проводимости чистой воды и обусловлена присутствием ионов H_3O^+ и OH^- ($\kappa(\text{H}_2\text{O}) \approx 10^{-5}$ Ом⁻¹·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.

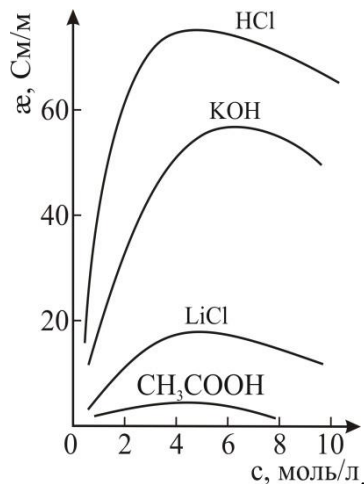


Рис. 1. Зависимость удельной электрической проводимости (κ) от концентрации и природы электролита

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

$$\lambda = \kappa V = \kappa \frac{1}{c_{\text{ЭК}}}, \quad (1.19)$$

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-эquiv/л, а удельная проводимость α в $\text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$, то

$$\lambda = \alpha (10^3)/c. \quad (1.20)$$

Для раствора бинарного электролита

$$\lambda = \alpha z F (U_+ + U_-), \quad (1.21)$$

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.

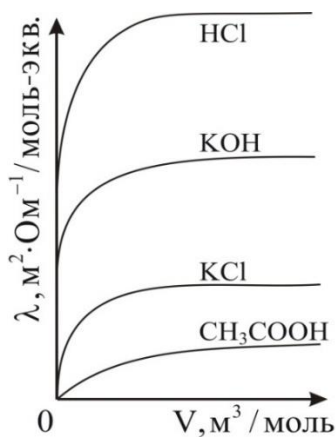


Рис. 2. Зависимость молярной электрической проводимости λ от разведения V

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

$$\lambda = \alpha z(\lambda_+ + \lambda_-), \quad (1.22)$$

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

$$\lambda^\infty = z(\lambda^\infty_+ + \lambda^\infty_-) = z\lambda^\infty_+ + z\lambda^\infty_-. \quad (1.23)$$

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

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

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

Используя уравнения (1.22) и (1.23), нетрудно определить экспериментально степень диссоциации слабого электролита

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^\infty}. \quad (1.24)$$

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

$$\lambda = \lambda^\infty - a\sqrt{c}. \quad (1.25)$$

Из линейной зависимости λ от \sqrt{c} можно получить коэффициент « a » как тангенс угла наклона прямой, а также величину λ^∞ путём экстраполяции прямой на $\sqrt{c} \rightarrow 1$.

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

$$\lambda = \lambda^\infty - (A + B\lambda^\infty)\sqrt{c}. \quad (1.26)$$

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

$$A = \frac{82,4}{(\varepsilon T)^{1/2} \eta}, \quad (1.27)$$

$$B = \frac{8,20 \cdot 10^5}{(\varepsilon T)^{3/2}}. \quad (1.28)$$

Уравнение (1.26) 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:

$$\lambda^\infty = \frac{\lambda + A\sqrt{c}}{1 - B\sqrt{c}} + bc, \quad (1.29)$$

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

$$\lambda^\infty \cdot \eta_0 = \text{const}, \quad (1.30)$$

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.

1.5. Числа переноса

Как следует из закона Кольрауша (1.23), 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 :

$$t_i = \frac{Q_i}{Q}. \quad (1.31)$$

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

$$t_i = \frac{U_i}{U_+ + U_-} = \frac{\lambda_i}{\lambda_+ + \lambda_-}, \quad (1.32)$$

где U_i — скорость движения иона. Числа переноса являются функцией концентрации и температуры. Если в уравнение (1.32) подставить величины λ_i^∞ , то получаются предельные числа переноса

$$t_i = \frac{\lambda_i^\infty}{\lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty} = \frac{\lambda_i}{\lambda^\infty}, \quad (1.33)$$

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).

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. 3.

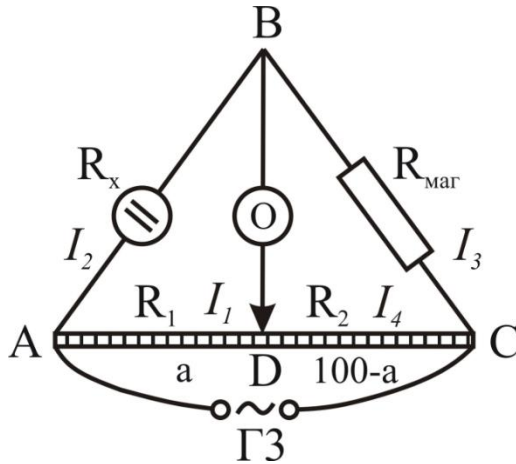


Рис. 3. Схема моста переменного тока для измерения электрической проводимости раствора (мост Кольрауша)

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_{mag} (известное сопротивление на магазине сопротивлений), R_1 и R_2 – сопротивления участков AD и DC реохорда AC, пропорциональные их длине «a» и «100 – a» (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 $I_2 R_2 = I_4 R_{\text{mag}}$, где I_1, I_2, I_3, I_4 – силы токов, протекающих через соответствующие сопротивления R_1, R_2, R_x и R_{mag} . Так как $I_1 = I_2$ и $I_3 = I_4$, при делении первого равенства на второе получаем

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_x}{R_{\text{mag}}}$$

Учитывая, что сечение измерительной проволоки реохорда АС 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. 3, 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.

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 АД 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 «внутри», «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 предназначается 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 $500 \text{ }\mu\text{кS}$ (микросименс) до 500 мS (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 без необходимой компенсации.

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 мS , затем нажать черную кнопку «Cal». Потенциометром «Calibration» стрелку прибора установить на красную метку. То же самое повторить в положении $500 \text{ }\mu\text{кS}$ 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 «заглубить» 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/cm.

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 кнопки, 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. 4.

В стеклянный сосуд объемом несколько см^3 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.

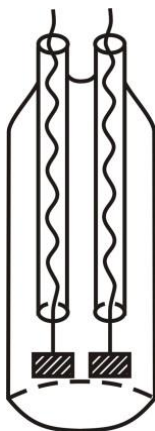


Рис. 4. Ячейка для измерения электрической проводимости растворов

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 ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$):

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{R_x S} = \frac{K_{\text{яч}}}{R_x}, \quad (1.34)$$

где ρ – удельное сопротивление раствора, Ом·см; l – расстояние между электродами, см.; S – поверхность электродов, см²; $K_{\text{яч}} = l/S$ – 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

$$\kappa_{\text{KCl}} = K_{\text{яч}}/R_{\text{KCl}} \quad (1.35)$$

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.1 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 1см. 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 CO₂ за счет контакта с воздухом, удельная электрическая проводимость при 25°C $\kappa(\text{H}_2\text{O})$ равна 10⁻⁶ Ом⁻¹·см⁻¹.

Для точного определения электрической проводимости электролита необходимо из удельной электрической проводимости раствора κ_p вычесть электрическую проводимость воды $\kappa(\text{H}_2\text{O})$:

$$\kappa_{\text{эл}} = \kappa_p + \kappa(\text{H}_2\text{O}). \quad (1.36)$$

Перед измерением электрической проводимости воды $\kappa(\text{H}_2\text{O})$ 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 $R(\text{H}_2\text{O})$. По формуле рассчитывают удельную проводимость воды

$$\kappa(\text{H}_2\text{O}) = K_{\text{яч}}/R(\text{H}_2\text{O})$$

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

$$K_{\text{дисс}} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}, \quad (1.37)$$

где α – степень диссоциации электролита.

Известно (уравнение 1.24), 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 α_p , можно определить λ :

$$\lambda = \alpha_p V 1000. \quad (1.38)$$

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

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

где a – константа, взятая из таблицы 2 Приложения.

Определив значение степени диссоциации α для 4-5 растворов электролита различной концентрации и подставив их в уравнение 1.38 для константы диссоциации, рассчитывают значение $K_{\text{дисс}}$ для взятых растворов. Постоянство полученных (в пределах ошибок опыта в сравнении с табличными данными) величин $K_{\text{дисс}}$ 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 (1.38), тогда $K_{\text{дисс}} = \alpha^2 \cdot c$. Заменяя α отношением электрической проводимости, получим

$$K_{\text{дисс}} = \frac{\lambda^2 c}{(\lambda^\infty)^2}.$$

После логарифмирования и преобразования последняя формула примет вид:

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

Согласно полученному соотношению для слабых электролитов между логарифмом эквивалентной электрической проводимости $\lg \lambda$ и логарифмом концентрации раствора существует линейная зависимость. Угловым коэффициентом 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 КСl 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 $R_{маг}$.

6. Результаты измерений сопротивлений свести в таблицу.

Концентрация С, г-экв/л	$\lg c$	R_x , Ом	R_x , сп, Ом	α , Ом ⁻¹ см ⁻¹	λ_v , Ом ⁻¹ см ² -экв ⁻¹	$\lg \lambda_v$	$K_{дисс}$
0 (для воды)		$R_1 R_2 R_3$					
0,01 (для КСl)		$R_1 R_2 R_3$					
0,05 (иссл.р-р)		$R_1 R_2 R_3$					
и т.д.							

7. Построить график в координатах $\lg \lambda_V - \lg c$ и рассчитать K_{disc}
8. Произвести статистическую обработку полученных величин K_{disc} и представить результат в соответствии с общей формулой $x = \bar{x} \pm \Delta \bar{x}$ при статистической надежности $P=0,90$ $P=0,95$ (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 $\lambda = \lambda^\infty - a\sqrt{c}$.

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 κ растворов, соизмеримой с электрической проводимостью $\kappa(\text{H}_2\text{O})$, из их электрической проводимости вычитается проводимость воды.
4. Определить постоянную сосуда $K_{\text{яч}}$.
5. Рассчитать для всех растворов удельную κ 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 , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	λ_V , Ом ⁻¹ см ² г ⁻² -экв ⁻¹	λ^∞ Ом ⁻¹ см ² г ⁻² -экв ⁻¹
0 (для воды)		$R_1R_2R_3$				
0,05		$R_1R_2R_3$				
и т.д.		$R_1R_2R_3$				

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 температурного коэффициента электропроводности раствора электролита

Цель работы: определение температурного коэффициента электропроводности раствора сильного электролита в различных температурных интервалах.

Оборудование и реактивы: кондуктометр; термостат; стаканчики (50 мл); калибровочный раствор KCl; 0,5–1,0 М растворы исследуемых электролитов (KCl, ZnSO₄, CuSO₄ и др.).

В узком интервале температур электропроводность растворов электролитов изменяется по зависимости

$$\kappa_T = \kappa_{298} [1 + \alpha(T - 298)],$$

где κ_T – удельная электропроводность раствора, См/м, при температуре T , К; κ_{298} – удельная электропроводность раствора электро-

лита при 298 К; α – температурный коэффициент электропроводности, К. Осуществив измерение κ при различных температурах, графически или аналитически можно найти величину α в исследуемом температурном диапазоне.

Выполнение работы

Выполнить калибровку кондуктометра в соответствии с инструкцией к прибору. Исследуемый раствор электролита налить в стаканчик вместимостью 50 мл, стаканчик поместить в термостат и выдержать при температуре 25°C в течение 10–15 мин. Измерить электропроводность исследуемого раствора. По указанию преподавателя повысить температуру на 5–10°C, выдержать раствор при новом значении температуры 10–15 мин и измерить его удельную электропроводность κ_T . Измерения проводят в диапазоне 20–60°C.

На основании полученных данных по формуле

$$\alpha = (\kappa_T - \kappa_{298}) / (T - 298),$$

вычислить средний температурный коэффициент электропроводности для каждого температурного интервала. Рассчитать эквивалентную электропроводность λ_T исследуемого электролита при различных температурах по формуле. Полученные экспериментальные и расчетные данные занести в таблицу.

Экспериментальные и расчетные данные

Т, К	κ_T , См м ⁻¹	λ_T , См м ² (моль·эКВ) ⁻¹	α , К ⁻¹

По указанию преподавателя построить графики зависимостей $\kappa = f(T)$ и $\lambda = f(T)$. По зависимости $\kappa = f(T)$ графически определить средний температурный коэффициент электропроводности в изу-

ченном интервале температур. Величина температурного коэффициента электропроводности α для кислот изменяется в интервале 0,010–0,015, для щелочей 0,016–0,020, для солей 0,020–0,025.

Работа 5. 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

$$\kappa_{\text{эл}} = \kappa_{\text{р-ра}} + \kappa(\text{H}_2\text{O}).$$

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

$$\lambda_v = \kappa_{\text{эл}} V = (\kappa_{\text{р-ра}} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}) 1000 / c_{\text{эл}},$$

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

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

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 6. Числа переноса

Метод движущейся границы. В этом методе наблюдают за движением границы раздела между исследуемым МА и индикаторным КА растворами при пропускании постоянного тока (рис. 5).

Растворы двух солей МА и КА, 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:

$$t_{M^+} = \frac{C_{MA} \cdot V \cdot F}{Q} \quad (1.39)$$

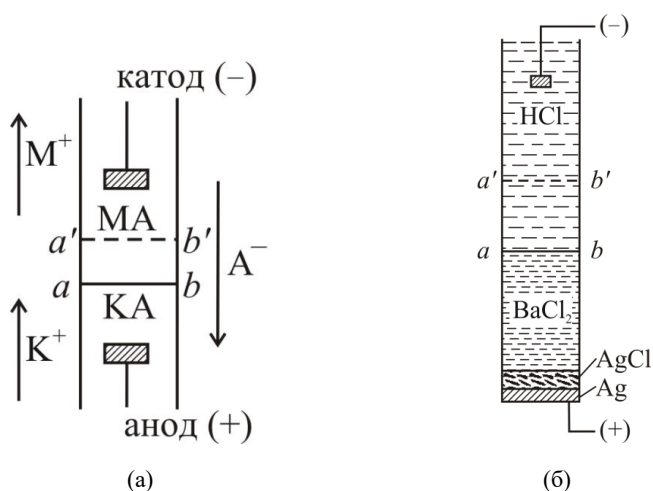


Рис. 5. Определение чисел переноса методом движущейся границы:
а – общая схема; б – прибор для определения t_{K^+} и t_{Cl^-} в растворе KCl

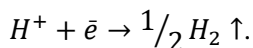
В методе используется различие в показателях преломления исследуемого и индикаторного растворов, и положение границы регистрируется специальной оптической системой.

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 соответ-

ствии 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.

Цель работы: Освоение метода Гитторфа и определение чисел переноса ионов.

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

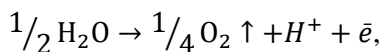


Разряжается и соответственно убывает 1 ϱ -экв ионов H^+ . Вместе с этим в катодное пространство войдет t_+ ϱ -экв ионов H^+ и уйдет из него t_- ϱ -экв ионов SO_4^{2-} . Материальный баланс по ионам H^+ составит убыль

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

убыль ионов SO_4^{2-} составит также t_- ϱ -экв. Таким образом, в целом содержание H_2SO_4 в катодном пространстве уменьшилось на t_- ϱ -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 $(1 - t_+) \mathcal{Z}$ -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

$$\Delta n_i = t_i \cdot \frac{Q}{96484}, \mathcal{Z}\text{-ЭКВ} \quad (1.40)$$

Числа переноса определяются соответственно

$$t_- = \frac{\Delta n_k}{\Delta n} \quad (1.41a)$$

и

$$t_- = \frac{\Delta n_a}{\Delta n}, \quad (1.41b)$$

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.

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

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 содержание кислоты в z -эква 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 кулометра, 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. 6:

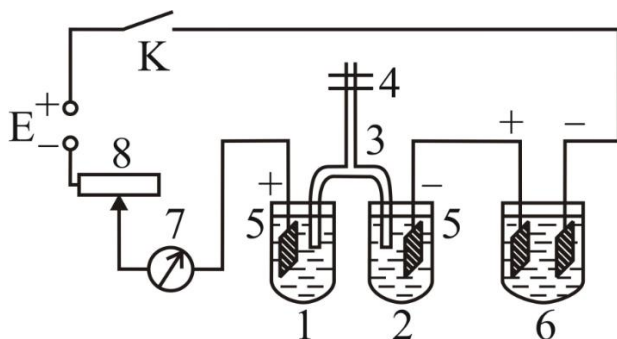


Рис. 6. Схема установки для определения чисел переноса ионов H^+ и SO_4^{2-} : 1, 2 – стаканы с раствором H_2SO_4 ; 3 – сифон; 4 – трехходовой кран; 5 – свинцовые электроды; 6 – кулометр (сосуд с раствором $CuSO_4$ с медными электродами); 7 – миллиамперметр; 8 – реостат; К – ключ для замыкания цепи; E – источник постоянного тока

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 $\Delta n_k = t_- \cdot Q/F$ (z -экв). Это же значение можно найти по результатам титрования кислоты из стакана 2 раствором щелочи до и после пропускания тока через систему:

$$\Delta n_k = (V_1 - V_2)gc10^{-3}/10 \text{ (г-экв)},$$

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 кулометра. При пропускании того же количества Q кулонов электричества на катоде выделится согласно закону Фарадея Δn z -экв меди:

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

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

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

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 $I = iS(\text{мА})$. 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. 6, 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 0,01г.

9. Катод кулометра 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 кулометра – S , см²

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, z

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. Перечислите основные различия электрохимического и химического процессов.

2. Перечислите свойства, присущие всем растворам, независимо от природы.

3. Перечислите известные вам теории растворов.

4. Перечислите основные достижения теории С. Аррениуса.

5. Кто впервые ввел понятие «активность раствора»?

6. Приведите формулу средней ионной активности раствора.

7. Приведите формулу среднего ионного коэффициента активности раствора.

8. Приведите формулу средней ионной активности для бинарного 1,1-зарядного электролита.

9. Приведите формулу средней ионной активности для 1,2-зарядного электролита

10. Приведите формулу средней ионной активности для Na_2CO_3 , K_2SO_4

11. Что представляет собой коэффициент активности, каков его физический смысл?

12. Приведите уравнение, связывающее средний ионный коэффициент активности с ионной силой раствора согласно трем приближениям теории Дебая – Хюккеля. Как выглядят графики этих зависимостей?

13. Поясните термин «радиус ионной сферы», от чего зависит его величина?

14. В чем состоит закон разведения Оствальда?

15. Что означают термины «удельная» и «эквивалентная» электрическая проводимость, каково соотношение этих величин? Как зависят эти величины от концентрации раствора?

16. Что означают термины «абсолютная скорость движения» и «подвижность» ионов?

17. Что означает термин «числа переноса», каковы экспериментальные методы их определения? Зависят ли числа переноса от концентрации и температуры раствора?

Глава 2. ГЕТЕРОГЕННОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

2.1. Термодинамика электродного равновесия. Формула Нернста

Фундаментальное значение при рассмотрении равновесий на границе фаз с участием заряженных частиц (в частности, на границе электрод/раствор) имеет понятие электрохимического потенциала. Формально электрохимический потенциал можно определить по аналогии с химическим потенциалом.

Известно, что изменение изобарно-изотермического потенциала в случае протекания обратимого изотермического процесса равно

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

где μ_i химический потенциал системы, а $\sum_i \mu_i dn_i$ – составляющая, соответствующая переносу вещества. Если же при этом совершается работа по переносу не только вещества, но и электрического заряда, то появляется составляющая, связанная с совершением работы переноса заряда. Таким образом, поскольку при контакте электрода с электролитом происходит обмен заряженными частицами (ионы и электроны) между двумя фазами, то свободная энергия Гиббса такой открытой электрохимической системы равна

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

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 при постоянных P , T и концентрации остальных частиц будет равна

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

где $\mu_{\Delta,i}$ – *электрохимический* потенциал

Электрохимический потенциал соответствует работе переноса 1 моль заряженных частиц из бесконечности в вакууме внутрь данной фазы и равен

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

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

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

Воспользовавшись этим уравнением и расписав химические потенциалы μ_i , получим

$$\mu_M^0 + RT \ln a_M + zF\varphi_M = \mu_{M^{z+}}^0 + RT \ln a_{M^{z+}} + zF\varphi_P. \quad (2.4)$$

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

Электродный потенциал – скачок потенциала на границе раздела фаз, таким образом

$$\varphi = \varphi_M - \varphi_P = \frac{\mu_P^0 - \mu_M^0}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}. \quad (2.5)$$

Полученное выражение запишем в следующем виде

$$\varphi = \varphi_{M^{z+},M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}. \quad (2.6)$$

Полученное выражение представляет собой формулу Нернста, в которой $\varphi_{M^{z+},M}^0$ – стандартный потенциал электрода, определяемый экспериментально при стандартных термодинамических условиях. Формула Нернста может быть представлена в общем виде для любых обратимых электродных реакций

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}, \quad (2.7)$$

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

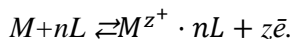
2.2. Образование и строение двойного электрического слоя

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 возникновения двойного электрического слоя 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) $M^{z^+} + nL \rightarrow M^{z^+} \cdot nL$. Суммарную реакцию можно записать 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 заключаться в преимущественном переходе ионов 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, что обуславливает возникновение потенциала $\varphi > 0$, при противоположной ориентации диполей на поверхности электрода $\varphi < 0$.

Таким образом, возникающий гальвани-потенциал имеет три составляющих:

1) скачок потенциала, который обусловлен выходом электронной плотности за пределы ионного остова металла и равен поверх-

ностному потенциалу этого металла, измененному контактом с растворителем;

2) скачок потенциала, который вызван некоторой предпочтительной ориентацией примыкающих к электроду диполей растворителя и равен поверхностному потенциалу раствора, измененному из-за его контакта с металлом;

3) ионный скачок потенциала, обусловленный зарядом электрода q и компенсирующими этот заряд ионами раствора.

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 экспоненциаль-

ному 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. 7 схематически показано распределение потенциала в двойном электрическом слое для трех перечисленных моделей. при отсутствии специфической адсорбции.

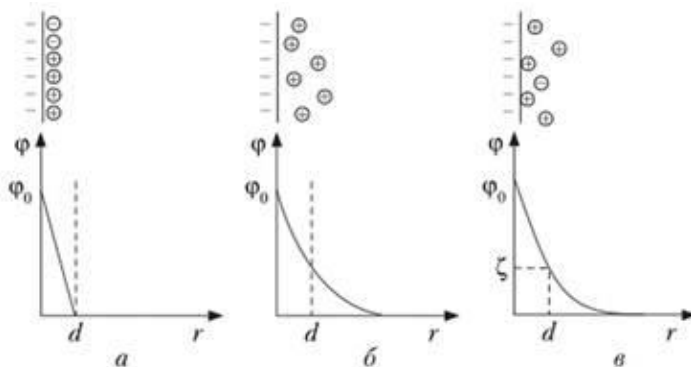


Рис. 7. Распределение потенциала в двойном электрическом слое. Модели Гельмгольца, Гуи-Чапмена и Штерна

Толщина плотного слоя (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.

В действительности ионы, которые специфически адсорбированы, частично дегидратированы со стороны металла, а потому они входят внутрь плотного слоя, и их электрические центры располагаются ближе к поверхности электрода, чем такие же центры полностью гидратированных поверхностно неактивных ионов. В результате вместо одной плоскости Гельмгольца необходимо ввести две плоскости: внутреннюю и внешнюю. На внутренней плоскости Гельмгольца локализуются центры специфически адсорбированных ионов, а внешняя плоскость Гельмгольца представляет собой границу максимального приближения к поверхности электрических центров всех ионов, находящихся в диффузной части двойного слоя и участвующих в тепловом движении (рис. 8).

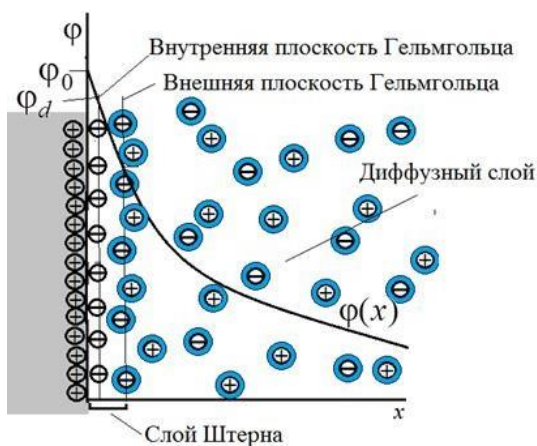


Рис. 8. Строение двойного электрического слоя

Распределение потенциала в двойном электрическом слое зависит от концентрации раствора m , температуры и диэлектрической постоянной ϵ . 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).

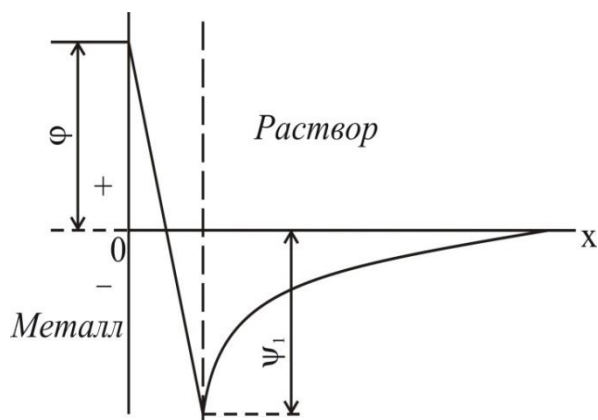


Рис. 9. Распределение потенциала при перезарядке двойного электрического слоя в модели Штерна

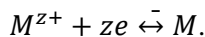
Несмотря на то, что модель Штерна носит обобщающий характер и соответствует любым экспериментальным условиям, две первые модели являются реальными, действующими в определенных условиях. Так, в двух предельных случаях, а именно, когда концентрация раствора стремится к нулю, модель Штерна приближается к

модели Гуи-Чапмена, и наоборот, при концентрировании раствора двойной электрический слой сжимается и его модель приближается к модели Гельмгольца.

2.3. Классификация электродов

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

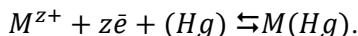
Электроды первого рода – система, в которой восстановленной формой является металл электрода, а окисленной формой— простые или комплексные ионы этого же металла (электроды, обратимые относительно катионов данного металла). Фазовое равновесие схематически записывается как $M^{z+}|M$. Потенциалоопределяющей реакцией является



Электродный потенциал рассчитывают по формуле Нернста

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

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

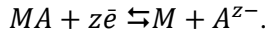


В такой системе может изменяться активность как восстановленной, так и окисленной форм, при этом потенциал рассчитывается как

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

Амальгамные электроды широко используются в технике.

Электроды второго рода – система, в которой металл покрыт слоем его труднорастворимой соли (или оксида), а раствор содержит анионы этой соли (для оксида – ионы OH^-) $M, MA|A^{z-}$. Электрод обратим относительно аниона в соответствии с суммарным уравнением реакции



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

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

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:

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

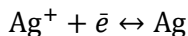
Активность $a_{M^{z+}}$ находится из ПР:

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

тогда

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

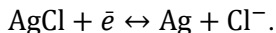
В лабораторной практике используется *хлорсеребряный электрод* $\text{Ag}, \text{AgCl}|\text{Cl}^-$, при работе которого протекают следующие реакции: электрохимическая



и химическая



суммарное уравнение реакции



Величина электродного потенциала определяется по уравнению

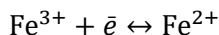
$$\varphi = \varphi_{\text{Ag,AgCl,Cl}^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}. \quad (2.8)$$

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

Аналогичным образом функционируют каломельный Hg, Hg₂Cl₂|Cl⁻ и ртутно-оксидный электроды 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 Fe³⁺/Fe²⁺ (*Pt*)

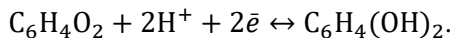


потенциал равен

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

Редокс-системой, в которой происходит превращение органических веществ, служит хингидронный электрод. Платиновую проволоку опускают в насыщенный раствор хингидрона, который

представляет собой эквимольярную смесь хинона (X) и гидрохинона (ГХ). Хинон восстанавливается при участии ионов H^+ до гидрохинона:



Уравнение Нернста для этого электрода записывают следующим образом

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

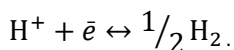
Отношение $a_X/a_{ГХ}$ постоянно и равно единице, поэтому при $T=298\text{ К}$

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

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. Конструкция этого электрода может быть представлена следующим образом. Платиновую пластинку, покрытую чернью, опускают в раствор и на нее подают газообразный водород. В кислой среде в системе $H^+|H_2, Pt$ устанавливается равновесие



Потенциал электрода в соответствии с формулой Нернста рассчитывают по уравнению

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

где P_{H_2} – парциальное давление водорода. Стандартный потенциал водородного электрода при всех температурах условно принят за ноль и используется для создания условной шкалы потенциалов (шкала н.в.э.).

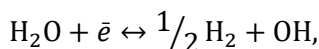
При $P_{H_2}=1$ электрод можно использовать для измерения рН раствора

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

и при $T=298$ К

$$\varphi = -0,059pH.$$

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 $P_{H_2}=1$

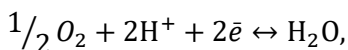
$$\varphi = \varphi_{OH^-,H_2}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{OH^-}.$$

При стандартной температуре $T=298$ К

$$\varphi = -0,828 - 0,059pH. \quad (2.9)$$

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

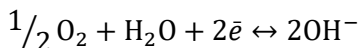
Кислородный электрод по устройству аналогичен водородному. В кислой среде система $H_2O, H^+|O_2, Pt$ характеризуется равновесием



которому соответствует потенциал

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

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



и потенциал

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

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. Принципиальное отличие мембранных электродов от рассмотренных выше состоит в том, что на поверхности мембран не протекает никаких окислительно-восстановительных процессов. Мембранные электроды, чувствительные к активности определенного иона, называют ионселективными электродами. К ним относится в первую очередь стеклянный электрод. Он представляет собой мембрану из специального стекла с повышенным содержанием 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.

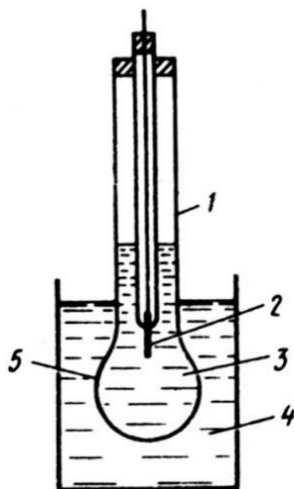


Рис. 10. Стеклянный электрод:

1 – стеклянная трубка с мембраной 5; 2 – платина; 3 – внутренний стандартный раствор; 4 – внешний исследуемый раствор

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 записывают в аналогично формуле Нернста

$$\varphi_{СТ} = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+, X} = \varphi^0 - 0,059pH.$$

Линейная зависимость $\varphi_{СТ}$ от рН соблюдается в пределах от 0 до 12-13 единиц рН 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.

Достоинствами стеклянного электрода являются независимость потенциала от присутствия окислителей или восстановителей, быстрота установления потенциала, простота в обращении.

К недостаткам можно отнести большое омическое сопротивление стеклянной пленки, достигающее нескольких миллионов ом, что требует применения особо чувствительной аппаратуры для измерения э. д. с. Кроме того, стеклянный электрод не может быть использован в сильно щелочных растворах, так как в этой среде он уже не является водородным электродом, и на величину его потенциала начинает оказывать влияние присутствие других катионов, особенно катионов щелочных металлов. И, наконец, в связи с наличием потенциала асимметрии стеклянные электроды перед началом работы необходимо калибровать.

В качестве мембран в электрохимических цепях используют разнообразные материалы. 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.

2.4. 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.

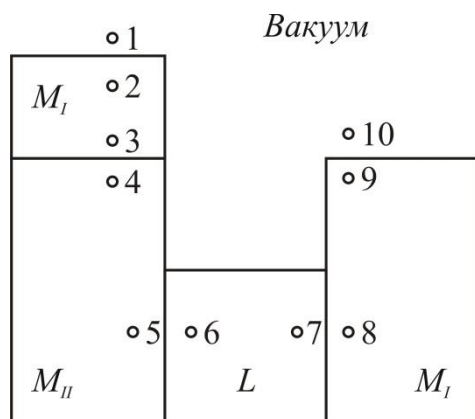


Рис. 11. Схема правильно разомкнутой электрохимической цепи

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. 12, *гальвани-потенциалы* возникают между точками 3–4; 5–6 и 7–8. ЭДС этой цепи представляет собой сумму скачков потенциала:

$$E = \chi_{BM_I} + \varphi_{M_I M_{II}} + \varphi_{M_{II} L} + \varphi_{LM_I} + \chi_{M_I B}.$$

Поскольку

$$\chi_{BM_I} = -\chi_{M_I B},$$

то

$$E = \varphi_{M_I M_{II}} + \varphi_{M_{II} L} + \varphi_{LM_I} = \varphi_{M_I M_{II}} + \varphi_{LM_I} - \varphi_{LM_{II}}. \quad (2.10)$$

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

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

Работу выхода можно определить экспериментально по 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 $\mu_{\text{э.х.}}$. Поэтому за электродный потенциал принимается ЭДС правильно разомкнутой цепи, составленной из данного электрода и стандартного водородного электрода, находящегося при $a_{H^+} = 1$ и

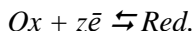
давлении газа $P = 1$ атм ($1,01310^5$ Па). ЭДС такой цепи $M | Pt, H_2 | L | M$ соответствует электродному потенциалу в условной шкале нормального водородного электрода (н.в.э.), и обозначается φ_{LM} .

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

$$E = \varphi_+ - \varphi_- .$$

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

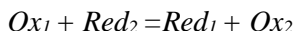
Электрохимические цепи (пары, гальванические элементы) называют *обратимыми*, если они составлены из *обратимых электродов*. Для таких электродов можно записать уравнение, характеризующее окислительно-восстановительное равновесие, в виде



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



При этом уравнение общей реакции в электрохимической цепи записывают следующим образом



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).

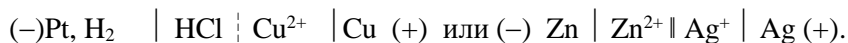
На рис. 11 представлена схема, состоящая из двух электродов и одного раствора L. Если электрохимическая цепь содержит два раствора L₁ и L₂, отличающихся один от другого качественным или количественным составом, то на границе этих растворов происходят неравновесные процессы диффузии и возникает *диффузионный потенциал φ_д*. Причиной возникновения диффузионного потенциала является наличие градиента концентрации растворов, а также различие подвижностей ионов λ₊[∞] и λ₋[∞], составляющих электролит.

Для расчета φ_д на границе двух растворов одного и того же электролита с различной активностью (a₁>a₂) Планком и Гендерсоном была предложена формула

$$\varphi_{\text{д}} = \frac{RT}{nF} \frac{\lambda_{-}^{\infty} - \lambda_{+}^{\infty}}{\lambda_{-}^{\infty} + \lambda_{+}^{\infty}} \ln \frac{a_1}{a_2}.$$

В общем же случае, когда контактируют несколько различных по природе и концентрации электролитов, расчет φ_д 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, KNO₃, NH₄NO₃).

При схематической записи электрохимических систем принято соблюдать следующие основные правила: слева располагают электрод, имеющий более отрицательный потенциал φ₋, справа – положительный электрод φ₊; растворы отделяют 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



ЭДС цепи рассчитывается по уравнению:

$$E = \varphi_+ - \varphi_- \pm (\varphi_d). \quad (2.11)$$

Если диффузионный потенциал не устраняют, то его следует учитывать в уравнении для диффузионного потенциала 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 (-).

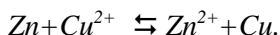
2.5. Классификация гальванических элементов

Электрохимические цепи классифицируют по типу токообразующего процесса или 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 медный и цинковый электроды, опущенные в растворы $CuSO_4$ и $ZnSO_4$ соответственно и соединенные между собой солевым мостиком. Схема элемента:



Общую реакцию в элементе



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

$$E = \varphi_{Cu^{2+},Cu}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{2+}} - \left(\varphi_{Zn^{2+},Zn}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{2+}} \right) = \quad (2.12)$$

$$= E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}},$$

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

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

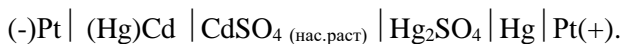
где a_i активность всех участников цепи. Так как $\Delta G = -nFE$, разность потенциалов на концах цепи можно записать как

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

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

$$E^0 = \frac{RT}{2F} \ln K_{равн} = -\frac{\Delta G^0}{nF}.$$

Элемент Вестона (рис. 13) представляет собой *химическую цепь без переноса*.



Левый электрод обратим по отношению к ионам Cd^{2+} : $Cd \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2\bar{e}$, а правый – по отношению к SO_4^{2-} ионам: $Hg_2SO_4 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2Hg + SO_4^{2-}$.

Общую реакцию, протекающую в элементе, записывают следующим образом:



В соответствии с этой реакцией получают уравнение для электродвижущей силы E :

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{Cd^{2+}} a_{SO_4^{2-}} = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\pm CdSO_4}.$$

ЭДС этого элемента отличается большой стабильностью и малым температурным коэффициентом

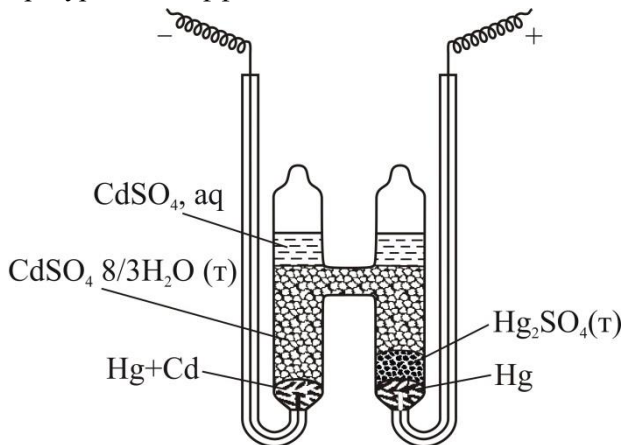
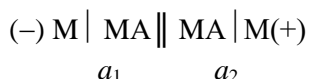


Рис. 12. Схема элемента Вестона

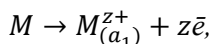
$E = 1,0183 - 4,6 \cdot 10^{-5} (t - 20^\circ)$, поэтому элемент Вестона используется как стандарт (эталон) при потенциометрических измерениях.

В концентрационных цепях используют электроды, одинаковые по химической природе, но отличающиеся только концентрацией компонентов. Источником электрической энергии при этом является изменение энергии Гиббса ΔG , обусловленное неодинаковыми активностями компонентов. В результате работы таких цепей происходит выравнивание активностей.

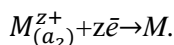
В концентрационных цепях с переносом происходит прямой перенос ионов через жидкостную границу из раствора с большей активностью a_2 в раствор с меньшей активностью a_1 . Цепь с соевым мостиком записывается:



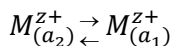
На левом электроде идет процесс окисления



на правом электроде идет восстановление:



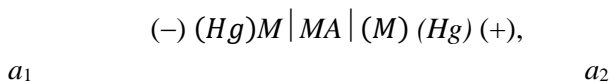
В итоге общий процесс в элементе записывается так:



и

$$E = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_2 - (\varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_1) = \frac{RT}{zF} \quad (2.13)$$

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

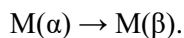


причем $a_1 > a_2$. Е такой цепи рассчитывается как разность потенциалов двух амальгамных электродов:

$$E = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_2} - \left(\varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_1} \right) = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}. \quad (2.14)$$

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.

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

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

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.

Для измерения электродвижущей силы E гальванических элементов используются компенсационный и некомпенсационный методы. Компенсационный метод Поггендорфа заключается в том, что ток от исследуемого гальванического элемента (рис. 13) 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 .

Перемещая контакт на реохорде R , находят точку компенсации $E_{\text{Эт}}$, разностью потенциалов от $E_{\text{акк.}}(U_{\text{Эт.}})$; при этом стрелка чувствительного 0-гальванометра не должна отклоняться от нулевого положения.

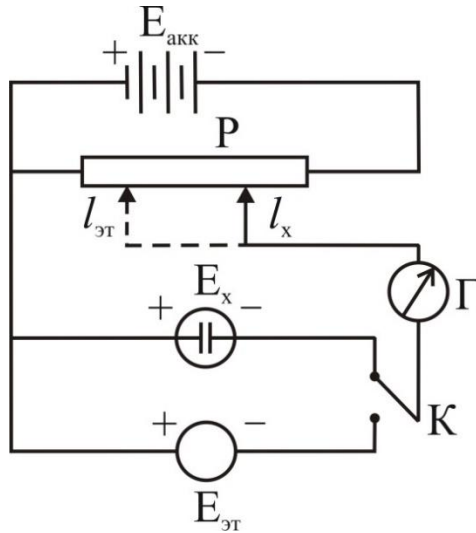


Рис. 13. Схема измерения ЭДС компенсационным методом. Вначале при помощи ключа К включают эталонный элемент (элемент Вестона) с разностью потенциалов $E_{\text{эт}}$.

Затем при помощи ключа К переключают цепь на измерение исследуемой разности потенциалов E_x и вновь перемещением контакта на реохорде Р находят точку компенсации l_x . Момент компенсации означает, что падение напряжения на участке $l_{\text{эт}}$ равно $E_{\text{эт}}$ элемента Вестона, а на участке l_x – значению ЭДС исследуемого элемента E_x . Тогда

$$E_x = E_{\text{эт}} \cdot \frac{l_x}{l_{\text{эт}}}.$$

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 ВВ (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 суммированием 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.

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°=	E _{измерен} , В	E _{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:

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

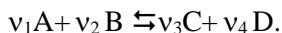
Выполнение работы

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 цепей) 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. Определение термодинамических характеристик химической реакции методом измерения ЭДС обратимого 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 $T=\text{const}$

$$A_{\text{max, эл}} = \Delta_r G_{p,T} = -nFE.$$

Здесь n – количество электронов, участвующих в электродных реакциях.

Энтропия реакции находится из соотношения

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

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

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

и, соответственно, для E

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

Из представленных уравнений следует, 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.

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, K	$E, \text{В}$	$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p, \text{В/К}$	$\Delta_r G,$ 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

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

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_{\text{равн}}.$$

С другой стороны

$$\Delta_r G^0 = -nFE^0.$$

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

$$\ln K_{равн} = \frac{nFE^0}{RT}.$$

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

Так, при определении константы нестойкости K_n получим:

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

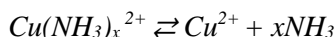
где φ_1^0 стандартный электродный потенциал металла, погруженного в раствор простых ионов, φ_2^0 – стандартный потенциал этого же металла, погруженного в раствор его комплексной соли.

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

$$K_H = \frac{a_{Cu^{2+}} \cdot a_{NH_3}^x}{a_K}. \quad (2.15)$$

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

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

Значение $a_{Cu^{2+}}$ находим из уравнения (2.16), выразив через K_H , и подставляем в уравнение Нернста. Тогда

$$\varphi = \varphi_{Cu^{2+},Cu}^0 + \frac{RT}{2F} \ln K_H + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_K}{a_{NH_3}^x}. \quad (2.16)$$

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

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

и

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

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

$$x = \frac{E}{0,0296 \lg \left(\frac{a_{NH_3(2)}}{a_{NH_3(1)}} \right)} \quad (2.17)$$

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°C 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

$$\lg K_n = \frac{\varphi_{xc} - \varphi_{Cu^{2+}, Cu}^0 - E}{0,0296} - \lg \frac{a_{\kappa}}{a_{NH_3}^x} \quad (2.18)$$

Для расчета x и K_n необходимо знать активности растворенных веществ.

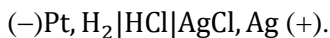
Выполнение работы

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).

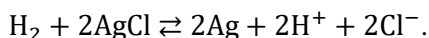
Вторую электрохимическую цепь для определения K_n составляют с любым из двух ранее использованных медных электродов (залит в стаканчик свежий раствор и заново подготовив медную пластинку) и хлорсеребряным электродом. Измеряют ЭДС этой цепи. Все расчеты проводят с учетом температуры опыта. Для определения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

Работа 4. Определение коэффициентов активности растворов соляной кислоты

При определении γ_{\pm} соляной кислоты составляют цепь



Это электрохимическая цепь без переноса ионов (отсутствует диффузионный потенциал), составленная из электрода первого рода, обратимого по отношению к катиону, и электрода второго рода, обратимого по отношению к аниону исследуемого электролита. В такой цепи протекает суммарная реакция



ЭДС цепи рассчитывают, как

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

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

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

и

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

получают

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

Это уравнение можно переписать 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. 14).

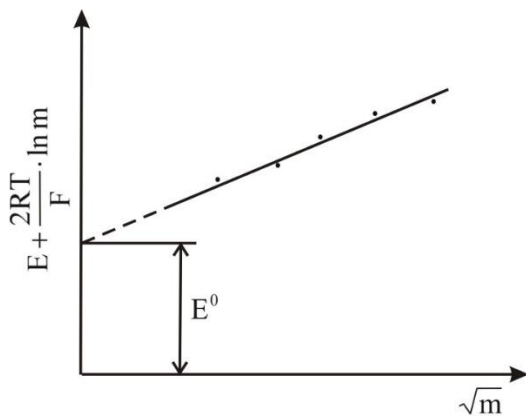


Рис. 14. Определение E^0 и средних ионных коэффициентов γ_{\pm} электролита

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 активности $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$, следовательно, при экстраполяции прямой на ось ординат получаем отрезок, равный E^0 . Определив численное значение E^0 , находят коэффициенты активности γ_{\pm} для растворов любой концентрации:

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

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

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 $E+0,1182lgm_{\text{HCl}}$, а на оси абсцисс $\sqrt{m_{\text{HCl}}}$ (рис. 12). Получив линейную зависимость, продолжают ее до пересечения с осью ординат при $\sqrt{m_{\text{HCl}}}=0$, находят значение E° . Подставив значение E° в уравнение (2.34), определяют γ_{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.

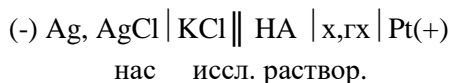
Потенциометрический метод исследования основан на измерении ЭДС гальванического элемента, в котором потенциал одного из электродов (индикаторного) зависит от активности определяемого

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

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

откуда

$$\text{pH} = \frac{\varphi_{x_2}^0 - \varphi_{xc} - E_x}{2,3 \frac{RT}{F}}. \quad (2.19)$$

Здесь $\varphi_{x_2}^0$ – стандартный потенциал хингидронного электрода; φ_{xc} – электродный потенциал насыщенного хлорсеребряного электрода; E_x – измеренное значение ЭДС исследуемой цепи.

Значения φ_{xc} при $t^\circ\text{C}$ опыта берут из справочных таблиц, $\varphi_{x_2}^0$ рассчитывают по формуле $\varphi_{x_2}^0 = 0,6992 - 7,4 \cdot 10^{-4} (t - 25^\circ\text{C})$.

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 плавает 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 Х 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

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

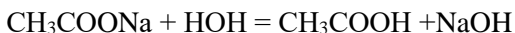
После логарифмирования рН раствора выразится так:

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

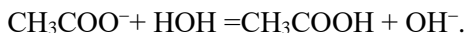
где $pK_{\text{дисс}} = -\lg K_{\text{дисс}}$, c – концентрация кислоты.

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

$$Kh = K_{\text{дисс}} c_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}. \quad (2.20)$$

Выразим концентрацию OH^- ионов через ионное произведение воды $[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]}$ и подставим в уравнение 2.20:

$$K_h = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{H}^+] [\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дисс}}}. \quad (2.21)$$

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:

$$\beta = \frac{[\text{OH}^-]}{C_c}. \quad (2.22)$$

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 $p\text{H} - \lg\sqrt{c}$ 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 экви-

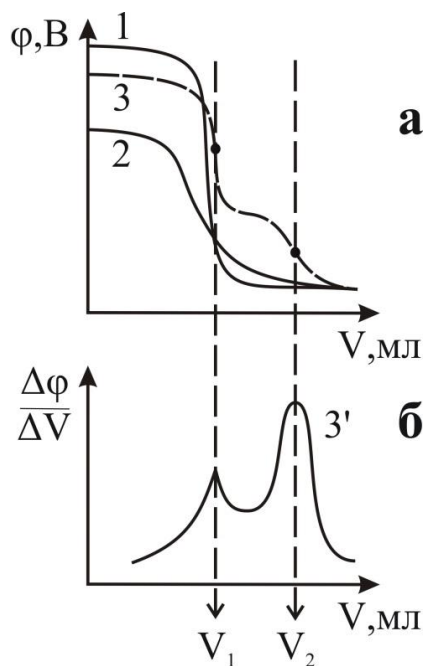


Рис. 15. Кривые потенциометрического титрования водных растворов сильной кислоты (1), слабой кислоты (2) и смеси сильной и слабой кислот (3 и 3') раствором сильного основания

валентности. 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. 15б), когда график строится в координатах

$$\Delta\varphi/\Delta V_{ц} - V_{ц}.$$

Выполнение работы

Собирают электрохимическую цепь из хингидронного и хлор-серебряного 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 цепи. 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 $\varphi - V_x$ или $\Delta\varphi/\Delta V_x - V_x$ и находят точку эквивалентности.

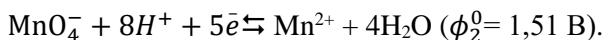
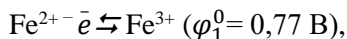
Примечание. Если в процессе титрования невозможно скомпенсировать E_x , следует на потенциометре поменять полюса на противоположные.

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.

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



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 $\varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0$ и потенциалу хлорсеребряного электрода определяют полюсность 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. Перечислите механизмы возникновения двойного электрического слоя.
2. Приведите формулу электрохимического потенциала.
3. Опишите модель Гельмгольца.
4. Перечислите основные недостатки модели ДЭС Гельмгольца.
5. Опишите модель Гуи-Чапмена.
6. Перечислите основные недостатки модели ДЭС Гуи – Чапмена.
7. Приведите график зависимости падения потенциала от расстояния от электрода в модели Штерна. Поясните.
8. Запишите уравнение реакции, протекающей на электроде 1-го рода, и формулу Нернста для этого электрода.
9. Запишите уравнение реакции, протекающей на электроде 2-го рода, и формулу Нернста для этого электрода.
10. Запишите уравнение реакции, протекающей на хингидронном электроде, и формулу Нернста для этого электрода.
11. Запишите уравнение реакции, протекающей на водородном электроде, и формулу Нернста для этого электрода.
12. Что такое стандартный водородный электрод?
13. Перечислите достоинства и недостатки стеклянного электрода.
14. Что такое потенциал асимметрии?
15. Запишите формулу Планка – Гендерсона.
16. Вследствие чего возникает диффузионный потенциал? Как его можно рассчитать или элиминировать?
17. Что такое контактный потенциал?

18. Что такое гальвани-потенциал?
19. В чем суть проблемы Вольта?
20. В чем суть проблемы абсолютного нуля потенциалов?
21. Какую электрическую работу можно получить от гальванического элемента? Когда элемент работает с нагреванием, когда с охлаждением?
22. Как можно использовать гальванический элемент для расчета физико-химических свойств систем?
23. Можно ли ЭДС гальванического элемента измерять при помощи вольтметра? На чем основан метод компенсации?
24. Какую роль выполняют стандартные электроды сравнения? Назовите их.
25. Для чего применяется элемент Вестона? Каково его устройство?

Задачи

1. Вычислить эдс элемента $\text{Zn}/\text{ZnSO}_4 / \text{ZnSO}_4 / \text{Zn}$ с учетом диффузионного потенциала, если моляльность 1-го раствора ZnSO_4 $m=2.0$, моляльность 2-го раствора $m=0.1$
2. Методом эдс определить $K_{\text{равн}}$ реакции
$$\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$$

Решение обосновать.
3. Определить растворимость и ПП (BaSO_4), если известно, что $\kappa_{\text{р-ра}} = 4.58 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ и $\kappa_{\text{воды}} = 1.52 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$
4. Методом эдс определить $K_{\text{устойч}}$ комплекса $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$
 $\varphi^0_{\text{Ag}/\text{Ag}(\text{CN})_2} = 0.29 \text{ В}$.
Решение обосновать.
5. Определить ПП (CuI) методом эдс. Решение обосновать.
6. Рассчитать ЭДС элемента
 $\text{H}_2 (\text{Pt})/\text{HCl}/\text{HCl}/\text{H}_2 (\text{Pt})$ с учетом диффузионного потенциала, если моляльность 1-го раствора HCl $m=1$, моляльность 2-го раствора $m=0.1$
7. Рассчитать $K_{\text{равн}}$ реакции
$$\text{FeCl}_3 + \text{HAsO}_2 \rightleftharpoons \text{FeCl}_2 + \text{H}_3 \text{AsO}_4$$

Решение обосновать.
8. Определить рН раствора, если эдс гальванического элемента
(Pt) хингидрон/ анализир.р-р// $\text{KCl}_{\text{нас}} / \text{AgCl}/\text{Ag}$ при 25°C равна 0.209 В .
9. Вычислить числа переноса ионов в растворе, если для элемента
 $\text{Ag}/\text{AgNO}_3 // \text{AgNO}_3 / \text{Ag}$

эдс $E=0.189$ В.

Активность первого раствора AgNO_3 $a_1 = 0.0001$, активность 2-го $a_2 = 0.1$

10. Вычислить числа переноса ионов Cu^{2+} и SO_4^{2-} в 0.2 моль/л растворе по следующим данным: объем католита 3664 мл; количество меди в нем после электролиза 0.44 г; количество серебра, выделившегося в кулонометре 0.0285 г. Составить электрический и материальный баланс.
11. Константа диссоциации масляной кислоты равна $1.54 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Вычислить α кислоты при разведении 1024 л/моль, концентрацию H^+ и λ_∞ , если электропроводность λ_v при данном разведении равна $41.3 \text{ См см}^2/\text{моль}$.
12. Константа диссоциации хлоруксусной кислоты равна $1.4 \cdot 10^{-3}$ моль/л. λ_v кислоты при разведении 256 л/моль равна $1.748 \cdot 10^{-2} \text{ См м}^2/\text{моль}$.
Найти электрическую проводимость кислоты при бесконечном разбавлении.
13. Рассчитать эдс E элемента с учетом диффузионного потенциала: (Pt) H_2 / HCl / NaOH / H_2 (Pt), если моляльность раствора HCl и NaOH $m=1$.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. – М.: Лань. 2015. – 672 с.
2. Егорова К.В., Курбатова С.В. Физическая химия. Часть III. Электрохимия: Лабораторный практикум. – Самара: Изд-во «Универс-групп», 2006. – 108 с.
3. Лукомский Ю.Я., Гамбург Ю.Д. Физико-химические основы электрохимии. – Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект». 2008. – 424 с.
4. Беляев А.П., Евстратова К.И., Кучук В.И., Скворцов А.М., Шихеева Л.В., Тришин В.В. Электрохимическое определение физико-химических величин. – СПб.: СПХФА, 2004. – 63 с.
5. Введенский А.В., Грушевская С.Н., Бобринская Е.В. Сборник примеров и задач по электрохимии. – М.: Лань, 2018. – 208 с.
6. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. – 4-е изд. – М.: Высш. шк., 1984. – 519 с.
7. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. 8-е изд. – Л.: Химия. 1983. – 232 с.
8. Практикум по электрохимии / Под ред. Б.Б. Дамаскина. – М.: Высш. шк., 1991. – 288 с.
9. Практикум по физической химии / Под ред. В.В. Буданова и Н.К. Воробьева. – 5-е изд. – М.: Химия. 1986. – 352 с.
10. Миомандр Ф., Садки С., Одебер П., Меалле-Рено Р. Электрохимия. – М.: М. Техносфера, 2008. – 360 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

**Таблица 1. Удельная электрическая проводимость
водных растворов хлористого калия κ , $Ом^{-1}см^{-1}$**

Темпера- тура, °С	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 2. Предельная молярная электрическая проводимость ионов в воде при 25⁰С и температурный коэффициент электрической проводимости

$$\lambda_{0,t}^{\infty} = \lambda_{0,25}^{\infty} [I + \alpha(t - 25)],$$

$$\lambda_0^{\infty} \cdot 10^4 \text{ (Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{моль)}$$

Катион	λ_0^{∞}	α	Катион	λ_0^{∞}	$\alpha \cdot 10^2$
Ag ⁺	61,9	0,0194	½ Fe ²⁺	53,5	0,024
1/3 Al ³⁺	63	0,021	1/3 Fe ³⁺	68	-
½ Ba ²⁺	59,5	0,020	H ₃ O ⁺	349,8	0,0142
½ Ca ²⁺	59,5	0,021	½ Hg ²⁺	63,6	-
½ Cd ²⁺	54	0,020	½ Hg ₂ ²⁺	68,6	-
½ Cu ²⁺	55	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	
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^{∞}	$\alpha \cdot 10^2$
Br ⁻	78,14	0,0185	NO ₃ ⁻	74,1	0,0184
Cl ⁻	76,35	0,0194	OH ⁻	198,3	0,0196
ClO ₄ ⁻	67,3	0,020	½ SO ₃ ²⁻	72	-
½ CO ₃ ²⁻	69,3	0,0192	½ SO ₄ ²⁻	80,0	0,0206
I ⁻	76,85	0,0192	HCOO ⁻	54,6	-
CH ₃ COO ⁻	40,9	0,0206	-	-	-

**Таблица 3. 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
Угльная 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 4. Значения произведения растворимости
при 25° С**

Твердая фаза	ПР (г-ион/л) ^v	Твердая фаза	ПР (г-ион/л) ^v
AgBr	$5 \cdot 10^{-13}$	BaSO ₄	$1,5 \cdot 10^{-9}$
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	$2,4 \cdot 10^{-5}$
AgBO ₃	$6 \cdot 10^{-5}$	CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$
Ag ₂ CrO ₄	$4,4 \cdot 10^{-12}$	Co(OH) ₂	$1,66 \cdot 10^{-14}$
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	$2,5 \cdot 10^{-25}$	Hg ₂ SO ₄	$6,2 \cdot 10^{-7}$
BaSO ₄	$9,5 \cdot 10^{-10}$	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	$1,3 \cdot 10^{-23}$

Учебное издание

*Курбатова Светлана Викторовна,
Финкельштейн Елена Евгеньевна,
Шафигулин Роман Владимирович*

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

**Часть 1. Равновесия в растворах электролитов.
Гетерогенные равновесия**

Учебное пособие

Публикуется в авторской редакции
Редакционно-издательская обработка Л. Р. Дмитриенко
Компьютерная верстка Л. Р. Дмитриенко

Подписано в печать 07.06.2022. Формат 60x84 1/16.

Бумага офсетная. Печ. л. 7,25.

Тираж 120 экз. (1-й з-д 1-25). Заказ №

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)
443086, Самара, Московское шоссе, 34.

Издательство Самарского университета.
443086, Самара, Московское шоссе, 34.

