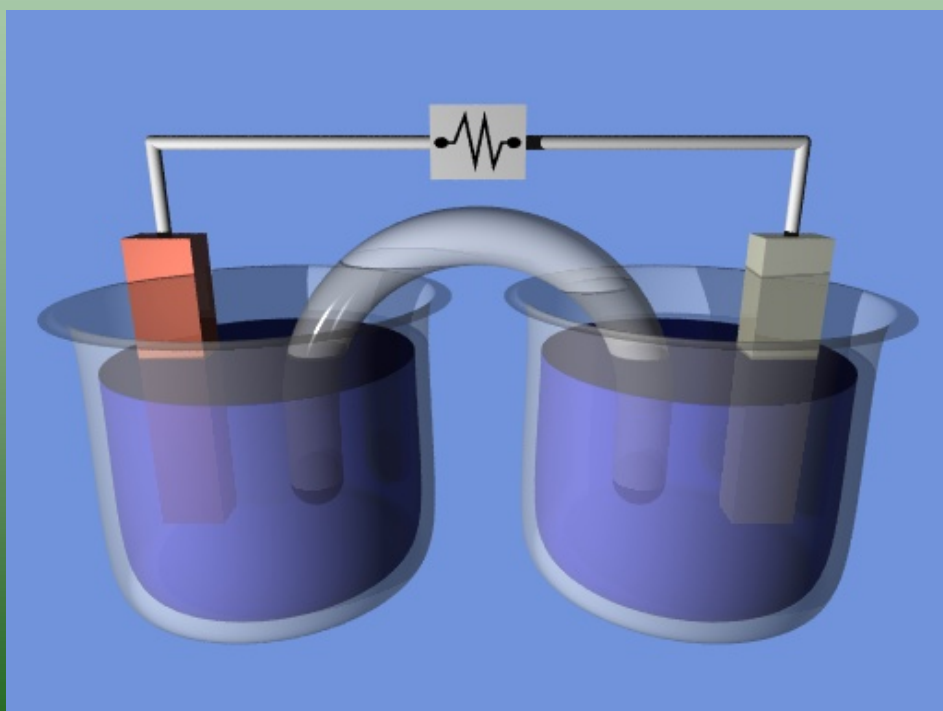




Практикум по электрохимии

учебно-методическое пособие
для студентов специальности 6.040101 «Химия»

Н.И. Белая
А.В. Белый
Л.Н. Полищук
В.И. Кожокарь
А.М. Михальчук



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ПРАКТИКУМ ПО ЭЛЕКТРОХИМИИ

учебно-методическое пособие
для студентов дневной формы обучения

специальность 6.040101 «Химия»

Утверждено на заседании кафедры
физической химии химического
факультета Донецкого национального
университета протокол № 19 от 9.06.10.

Донецк 2010

УДК 541.1(07)

Практикум по электрохимии / Н.И. Белая, А.В. Белый, Л.Н. Полищук, В.И. Кожокар, А.М. Михальчук. Учебно-методическое пособие. - Донецк: ДонНУ, 2010 – 114 с.

Учебно-методическое пособие содержит лабораторные работы по курсу “Электрохимия”, которые выполняются студентами дневной формы обучения по специальности «химия» на кафедре физической химии ДонНУ.

В практикуме представлены краткие теоретические сведения, лабораторные работы и контрольные вопросы по основным разделам электрохимии. Наиболее подробно рассмотрены вопросы электропроводности водных растворов электролитов, кондуктометрического и потенциометрического титрования, переноса электричества и измерения э.д.с. гальванических элементов и концентрационных цепей.

Составители: доц. Н.И. Белая
доц. А.В. Белый
зав. лаб. Л.Н. Полищук
зав. лаб. В.И. Кожокар
зав. лаб. А.М. Михальчук

Ответственный за выпуск: д.х.н., проф. В.М. Михальчук

Содержание

РАЗДЕЛ I. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ (ИОНИКА)	6
1. Теории электролитов.....	6
1.1. Теория слабых электролитов Аррениуса.....	6
1.2. Активность и коэффициент активности	8
1.3. Ионная сила раствора	11
1.4. Теория сильных электролитов Дебая – Хюккеля	12
2. Электрическая проводимость электролитов	15
2.1. Удельная и эквивалентная электропроводность	15
2.2. Кондуктометрия	20
2.3. Подвижность ионов. Закон Кольрауша	22
2.4. Связь между подвижностью ионов и их концентрацией	24
2.5. Аномальная подвижность ионов HO^- и H_3O^+	25
2.6. Числа переноса	27
3. Ионные равновесия.....	29
3.1. Закон разбавления Оствальда	29
3.2. Определение истинной степени диссоциации. Вычисление степени и константы диссоциации слабых электролитов	33
Работа 1. Измерение электропроводности растворов слабых электролитов и расчет константы диссоциации	35
Работа 2. Кондуктометрическое титрование	40
РАЗДЕЛ II. ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ (ЭЛЕКТРОДИКА)	45
4. Электрохимические элементы. Электродвижущие силы.....	45
4.1. Электрохимические элементы и э.д.с.....	45
4.2. Методы измерения э.д.с. Нормальный элемент Вестона.....	49
4.3. Термодинамика гальванического элемента	52
5. Электродные потенциалы. Типы электродов	54
5.1. Возникновение скачков потенциала на границе фаз	54
5.2. Электродный потенциал.....	57
5.3. Типы электродов	59
5.4. Потенциометрия	65
6. Классификация электрохимических элементов (цепей).....	70
6.1. Концентрационные элементы без переноса	70
6.2. Концентрационные элементы с переносом	73
6.3. Химические источники тока	77

7. Кинетика электродных процессов.....	79
7.1. Электролиз и законы Фарадея	79
7.2. Кулонометрия	81
Работа 3. Определение буферной ёмкости методом потенциометрического титрования	84
Работа 4. Определение рН образования гидроксидов металлов 	88
Работа 5. Компенсационный метод определения э.д.с. элементов	93
Работа 6. Определение чисел переноса ионов H^+ и SO_4^{2-} в растворе серной кислоты.....	99
ПРИЛОЖЕНИЯ	104
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	114

Раздел I. Растворы электролитов (ионика)

1. Теории электролитов

1.1. Теория слабых электролитов Аррениуса

Электрохимия – раздел физической химии, в котором изучаются законы взаимодействия и взаимосвязи химических и электрохимических явлений.

Основной предмет изучения электрохимии – это процессы, протекающие на электродах при прохождении электрического тока через раствор (так называемые *электродные или электрохимические процессы*). Одним из объектов изучения электрохимии являются вещества (или их растворы) *способные проводить электрический ток*.

Проводники I рода – вещества, в которых прохождение электрического тока осуществляется посредством движения электронов. Для проводников I рода характерна электронная проводимость. К ним можно отнести твердые и жидкие металлы, некоторые неметаллы (графит, сульфиды Zn, Pb).

Проводники II рода – это вещества, в которых прохождение электрического тока осуществляется посредством движения ионов. Проводники II рода обладают ионной проводимостью. К ним можно отнести водные растворы кислот, оснований, солей, расплавленные соли, некоторые твердые соли и т. д. Проводники II рода иначе называются *электролитами*.

Электролиты – это вещества, которые способны распадаться на ионы в растворе и проводить электрический ток.

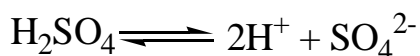
Сильные электролиты – это вещества, которые в растворе полностью распадаются на ионы и хорошо проводят электрический ток. Например, водные растворы H_2SO_4 , HCl , NaOH , NaCl и т. д.

Слабые электролиты – это вещества, которые в растворе частично распадаются на ионы и слабо проводят электрический ток. Например, водные растворы CH_3COOH , NH_4OH и т. д.

В 1883 г. Аррениус предложил **теорию электролитической диссоциации**, которая в последствие получила название **теории слабых электролитов**. Согласно этой теории, процесс распада веществ в растворе на ионы называют электролитической диссоциацией.

Основные положения теории Аррениуса:

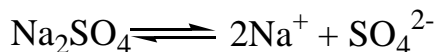
1. Кислота – это вещество, диссоциирующее на протон водорода H^+ и анион.



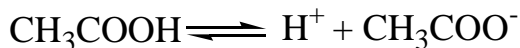
Основания распадаются при диссоциации на гидроксил-ион OH^- и катион.



Соли диссоциируют на катион и анион.



2. Соли являются сильными электролитами и полностью диссоциируют на ионы. Кислоты и основания могут быть сильными и слабыми электролитами (следовательно, диссоциируют как полностью, так и частично).
3. Процесс диссоциации электролитов на ионы является равновесным. Равновесие устанавливается между ионами и непродиссоциированными молекулами.



Равновесный процесс диссоциации характеризуется константой равновесия, которая называется иначе **константой диссоциации**, обозначается K_c и определяется по **закону действующих масс**: отношение произведения концентраций продуктов реакции, взятых в степенях соответствующих их стехиометрическим коэффициентам, к такому же произведению для исходных веществ, есть величина постоянная, и называется **константой диссоциации**.

$$K_{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

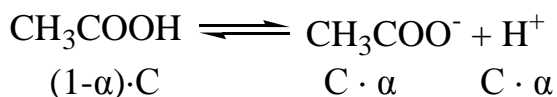
где $[\text{H}^+]$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$, $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ – равновесные концентрации.

Степень диссоциации (α) – доля молекул продиссоциировавших на ионы.

$$\alpha = \frac{\text{число продиссоциировавших молекул}}{\text{общее число молекул}}; \quad \alpha = \frac{[\text{H}^+]}{C}$$

Для сильных электролитов $\alpha \rightarrow 1$. Для слабых электролитов $\alpha \ll 1$

Величина α связана с K_c для бинарного (одно-одновалентного) электролита следующим образом:



$$K_{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot \frac{1}{V} \quad (1.1.1)$$

где C – исходная молярная концентрация электролита; $1/C = V$ – **разведение раствора** – это объем, в котором содержится 1 моль электролита (л/моль).

Для слабых электролитов $\alpha \ll 1$, тогда

$$K_c = \alpha^2 C \quad (1.1.2)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_c}{C}} \quad (1.1.3)$$

Теория Аррениуса имеет ряд недостатков:

1. не учитывает взаимодействие между ионами в растворе, ионы в растворе распределены хаотично, раствор электролита является идеальным. В действительности, это применимо только к слабым электролитам, поэтому данную теорию называют **теорией слабых электролитов**;
2. не учитывает взаимодействие ионов с растворителем;
3. не учитывает природу растворителя;
4. не объясняет причину диссоциации электролитов в растворе на ионы.

1.2. Активность и коэффициент активности

Активность равна произведению концентрации на коэффициент активности.

$$\begin{aligned} a &= C \cdot \gamma \\ a &= m \cdot \gamma \end{aligned} \quad (1.2.1)$$

где C , m – молярная или моляльная концентрации раствора; γ – коэффициент активности, который показывает насколько концентрация реального раствора отличается от концентрации идеального раствора вследствие взаимодействия между ионами в растворе. Для сильных электролитов $\gamma \neq 1$; для слабых электролитов $\gamma = 1$, поэтому $a = C$.

Величину a электролита можно определить экспериментально методом криоскопии или методом электродвижущей силы.

Величину a сильного электролита можно рассчитать используя **метод активностей**, который основан на том, что свойства реальных растворов электролитов описываются уравнениями химических потенциалов, где вместо величины концентрации C используется активность a .

Пусть дан сильный электролит $M_{v+} A_{v-}$, который полностью диссоциирует на ионы:



где v_+ , v_- , z_+ , z_- – стехиометрические коэффициенты и заряды ионов соответственно.

Поскольку раствор электролита в целом электронейтрален, то к нему применимо **условие электронейтральности**: химический потенциал электролита (μ) равен сумме потенциалов ионов, умноженных на их стехиометрические коэффициенты:

$$\mu = v_+ \mu_+ + v_- \mu_- \quad (\text{условие электронейтральности})$$

$$\text{где } \mu = \mu^0 + RT \ln a;$$

$$\mu_+ = \mu_+^0 + RT \ln a_+;$$

$$\mu_- = \mu_-^0 + RT \ln a_-;$$

$$\mu_0 \text{ при } T=298, P=1 \text{ атм.}$$

Подставим полученные значения в условие электронейтральности:

$$\mu^0 + RT \ln a = (v_+ \mu_+^0 + v_- \mu_-^0) + RT(v_+ \ln a_+ + v_- \ln a_-) \quad (1.2.2)$$

Стандартный химический потенциал электролита μ^0 связан с μ_+^0 и μ_-^0 соотношением аналогичным условию электронейтральности:

$$\mu^0 = v_+ \mu_+^0 + v_- \mu_-^0. \text{ Подставим данное выражение в уравнение (1.2.2):}$$

$$v_+ \mu_+^0 + v_- \mu_-^0 + RT \ln a = (v_+ \mu_+^0 + v_- \mu_-^0) + RT(v_+ \ln a_+ + v_- \ln a_-)$$

$$\ln a = v_+ \ln a_+ + v_- \ln a_-$$

$$a = a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-} \quad (1.2.3)$$

Однако, по формуле (1.2.3) невозможно рассчитать величину a , так как активности отдельных ионов не определяются экспериментально. Поэтому вводится понятие – **средняя ионная активность a_{\pm}** – это среднее геометрическое из активностей катиона a_+ и аниона a_- электролита:

$$a_{\pm} = (a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-})^{\frac{1}{v}} \quad (1.2.4)$$

где $v = v_+ + v_-$.

Подставим a_{\pm} в уравнение (1.2.3):

$$a = a_{\pm}^v = a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-} \quad (1.2.5)$$

Видно, что a электролита равна a_{\pm} , взятой в степени равной общему стехиометрическому коэффициенту $v = v_+ + v_-$, тогда найдем значение a_{\pm} :

$$a_{\pm} = (a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-})^{\frac{1}{v}} \quad (1.2.6)$$

где $a_+ = m_+ \gamma_+$ и $a_- = m_- \gamma_-$; γ_+ , γ_- – коэффициенты активности катиона и аниона; m_+ , m_- – моляльности катиона и аниона.

Подставим величины a_+ и a_- в уравнение (1.2.6):

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm} \quad (1.2.7)$$

где m_{\pm} – это средняя ионная моляльность, равная среднему геометрическому из моляльностей катиона и аниона:

$$m_{\pm} = (m_+^{v_+} \cdot m_-^{v_-})^{\frac{1}{v}} \quad (1.2.8)$$

где $m_{\pm} = m \cdot v_{\pm}$ и $m_- = m \cdot v_-$.

Подставим m_{\pm} и m в уравнение (1.2.8):

$$m_{\pm} = m \cdot v_{\pm} \quad (1.2.9)$$

где $\nu_{\pm} = (\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}$ - средний ионный стехиометрический коэффициент, равный среднему геометрическому из стехиометрических коэффициентов катиона и аниона.

Величина γ_{\pm} - это **средний ионный коэффициент активности**, равный среднему геометрическому из коэффициентов активности катиона и аниона

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} \quad (1.2.10)$$

В зависимости от способа выражения концентрации электролита существуют следующие виды коэффициента активности:

1) **рациональный коэффициент активности:**

$$\gamma_{\pm, x} = \frac{a_{\pm, x}}{x_{\pm}}$$

где x_{\pm} - мольная доля ионов.

2) **средний моляльный коэффициент активности (или практический):**

$$\gamma_{\pm, m} = \frac{a_{\pm, m}}{m_{\pm}}$$

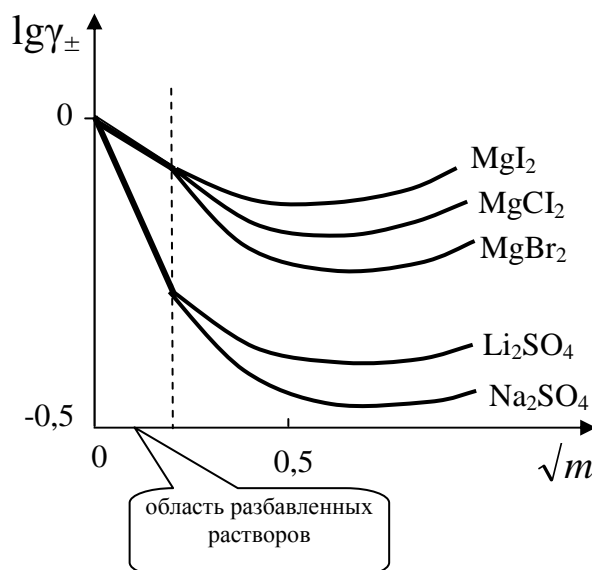
m_{\pm} - моляльность ионов;

3) **средний молярный коэффициент активности:**

$$\gamma_{\pm, c} = \frac{a_{\pm, c}}{c_{\pm}}$$

c_{\pm} - молярность ионов.

Средний коэффициент активности γ_{\pm} можно определить экспериментально методом криоскопии или методом электродвижущей силы. Величина γ_{\pm} зависит от концентрации электролита.



В области низких концентраций зависимость имеет линейный характер и величина γ_{\pm} одинакова для солей одного валентного типа.

1.3 Ионная сила раствора

Концентрацию растворов сильных электролитов можно характеризовать не только активностью a , но и *ионной силой*. Активность a показывает концентрацию одного электролита в растворе, а через ионную силу можно выражать концентрацию как одного, так и нескольких электролитов. Таким образом, ионная сила показывает суммарную концентрацию всех электролитов в растворе с учетом взаимодействия между ионами.

Ионная сила раствора (I , размерность концентрации) – это полусумма произведений концентраций всех ионов в растворе на квадрат их заряда.

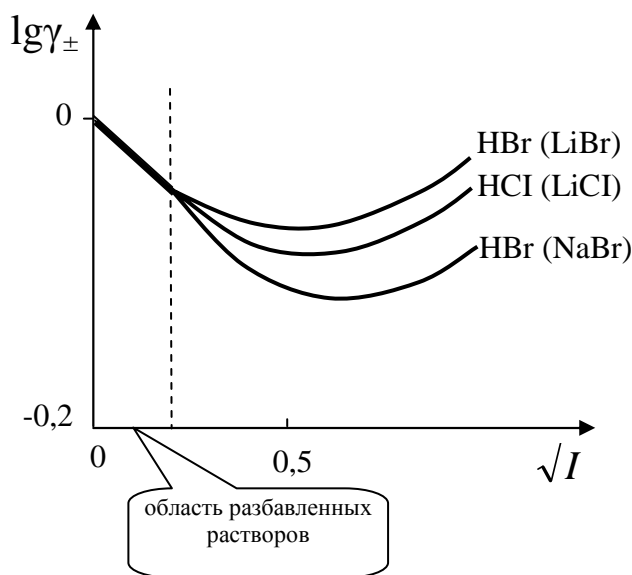
$$I = \frac{1}{2} \sum m_i Z_i^2 \quad \text{или} \quad I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (1.3.1)$$

где $m_i = v_i \cdot m$ – моляльность i -го иона; m – моляльность электролита; Z_i – заряд i -го иона.

Пример: раствор содержит 0,001 моль H_2SO_4 и 0,002 моль MgSO_4 на 1000 грамм H_2O . Какова ионная сила раствора?

$$I = \frac{1}{2} (2m_{\text{H}^+} \cdot Z_{\text{H}^+}^2 + m_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot Z_{\text{SO}_4^{2-}}^2 + m_{\text{Mg}^{2+}} \cdot Z_{\text{Mg}^{2+}}^2 + m_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot Z_{\text{SO}_4^{2-}}^2) =$$
$$\frac{1}{2} (2 \cdot 0,001 \cdot 1^2 + 0,001 \cdot 2^2 + 0,002 \cdot 2^2 + 0,002 \cdot 2^2) = 0,011$$

От ионной силы раствора зависит величина γ_{\pm} . Эта зависимость выражается **правилом ионной силы (или законом ионной силы Льюиса и Рендалла)**: коэффициенты активности ионов не зависят от конкретного вида ионов, находящихся в растворе, а зависят от ионной силы I раствора.



Это эмпирическое правило строго выполняется при ионных силах до 0,01 моль/кг и приблизительно до 0,1 моль/кг.

В области концентраций 0,01 – 0,1 моль/кг существуют следующие закономерности:

1. зависимость $\lg \gamma_{\pm} - \sqrt{I}$ линейная, поэтому величина γ_{\pm} зависит только от I и не зависит от природы иона;

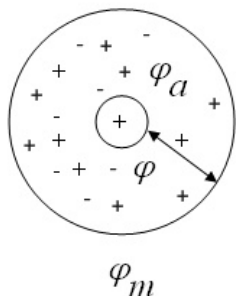
2. для соединений одного валентного типа γ_{\pm} одинаков (т. к. в области низких концентраций тангенс угла наклона прямой одинаков).

1.4. Теория сильных электролитов Дебая – Хюккеля

В 1923 г. Дебай и Хюккель разработали электростатическую теорию растворов сильных электролитов (или теория сильных электролитов Дебая-Хюккеля). Теория сильных электролитов Дебая-Хюккеля справедлива только для разбавленных растворов сильных электролитов. **Основные положения теории:**

1. собственными размерами ионов можно пренебречь по сравнению с расстоянием между ними, поскольку растворы разбавленные;
2. учитываются только кулоновские взаимодействия между ионами и не учитываются другие виды взаимодействия (ион-дипольное, образование ассоциатов за счет водородной связи и т. д.);
3. вследствие кулоновского взаимодействия ионы в растворе расположены упорядочено, а растворы являются неидеальными;
4. электростатическое взаимодействие между ионами рассматривается как взаимодействие между центральным ионом и его ионной атмосферой.

Ионная атмосфера – представляет собой некоторое усредненное распределение ионов, возникающее вокруг каждого иона (называемого **центральным**) под влиянием двух факторов – электростатических взаимодействий, которые стараются упорядочить ионы, и теплового движения, стремящегося расположить их хаотически.



Ионная атмосфера состоит из ионов противоположных по знаку центральному иону. В отсутствие внешнего электрического поля ионная атмосфера имеет шаровую симметрию, а ее заряд равен по величине и противоположен по знаку заряду центрального иона. Плотность ионной атмосферы уменьшается по мере удаления от центрального иона. Ионная атмосфера имеет определенный потенциал и эффективный радиус.

Потенциал ионной атмосферы: потенциал электрического поля Φ_m вокруг какого-либо иона состоит из потенциала центрального иона (ϕ) и потенциала ионной атмосферы (ϕ_a):

$$\phi_m = \phi + \phi_a$$

Поскольку раствор электролита электронейтрален, то потенциал электрического поля вокруг иона равен 0:

$$\phi_m = \phi + \phi_a = 0$$

Тогда, потенциал ионной атмосферы равен потенциалу центрального иона с противоположным знаком:

$$\varphi_a = -\varphi$$

Эффективный радиус ионной атмосферы (r): это расстояние вдоль прямой от центрального иона, на котором плотность ионной атмосферы уменьшается приблизительно в e раз. Чем больше величина r , тем медленнее изменяется плотность ионной атмосферы.

Теория Дебая-Хюккеля позволяет рассчитать величину среднего коэффициента активности γ_{\pm} сильного электролита.

I приближение теории Дебая-Хюккеля (или **предельный закон Дебая-Хюккеля**) справедливо для сильно разбавленных растворов с ионной силой до 0,01 моль/кг. При этом размерами ионов пренебрегают (считают их материальными точками). Уравнение I приближения имеет следующий вид:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A \cdot |z_+ \cdot z_-| \cdot \sqrt{I} \quad (1.4.1)$$

I – ионная сила раствора; $z_+ z_-$ – заряды катиона и аниона; A – константа, зависящая от температуры (T), диэлектрической проницаемости раствора (ϵ), плотности (ρ) и диэлектрической проницаемости растворителя (ϵ_0):

$$A = \frac{(2\pi\rho Na)^{1/2}}{\ln 10} \cdot \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 kT} \right)^{3/2} \quad (1.4.2.)$$

Для водных растворов при 25°C $A = 0,510$ моль $^{-1/2} \cdot \text{кг}^{-1}$. Для расчета коэффициентов активности отдельных ионов используется уравнение:

$$\lg \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I} \quad (1.4.3)$$

Согласно уравнению I приближения зависимость $\lg \gamma_{\pm}$ от \sqrt{I} имеет линейный характер, что отвечает начальным участкам кривых:

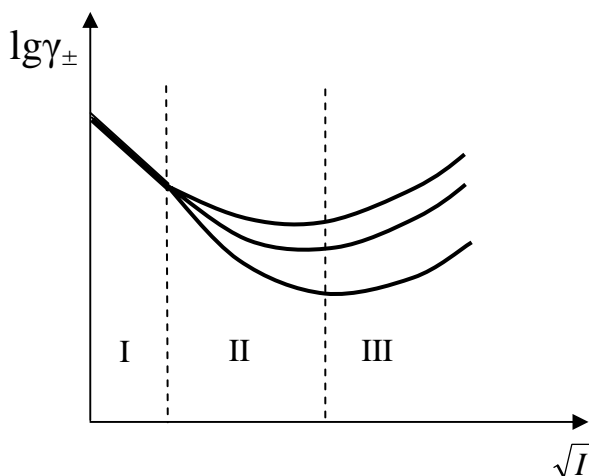


Рис.1.4.1. - I, II и III приближение теории Дебая-Хюккеля.
Выводы из I приближения теории Дебая-Хюккеля:

1. для сильно разбавленных растворов электролитов γ_{\pm} одинаков для всех соединений в пределах одного валентного типа;
2. в области низких концентраций величина γ_{\pm} линейно зависит только от I ;
3. предельный закон Дебая-Хюккеля дает теоретическое обоснование эмпирическому правилу ионной силы.

II приближение теории Дебая-Хюккеля справедливо для I раствора до 0,1 моль/кг. При этом учитываются размеры ионов. Уравнение II приближения Дебая-Хюккеля описывает зависимость (рис. 1.4.1), когда с ростом I раствора величина γ_{\pm} уменьшается, и имеет следующий вид:

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-|z_+ z_-| A \sqrt{I}}{1 + B \sqrt{I}} \quad (1.4.4)$$

где B – эмпирический параметр, который связан с эффективным диаметром ионов в растворе. **Эффективным диаметром** называется такой диаметр иона, если бы он был в кристаллической решетке.

Упрощенной формой II приближения теории Дебая-Хюккеля является **уравнение Гюнтельберга**:

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{|z_+ z_-| A \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (1.4.5)$$

где $B = 1$ для всех электролитов. Это уравнение удобно тем, что не содержит эмпирических параметров и удовлетворительно описывает поведение электролитов до концентрации 0,1 моль/кг.

III приближение теории Дебая-Хюккеля: справедливо для растворов электролитов с ионной силой до 1 моль/кг; учитывает сольватацию иона молекулами растворителя. Уравнение III приближения описывает зависимость (рис. 1.4.1), когда с ростом I увеличивается γ_{\pm} , и имеет следующий вид:

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-|z_+ z_-| A \sqrt{I}}{1 + B \sqrt{I}} + CI \quad (1.4.6)$$

где C – эмпирический параметр, который учитывает поляризацию (сольватацию) молекул растворителя вокруг иона растворенного вещества.

Уравнение III приближения теории Дебая-Хюккеля было усовершенствовано путем введения дополнительного слагаемого:

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-|z_+ z_-| A \sqrt{I}}{1 + B \sqrt{I}} + CI + DI^2 \quad (1.4.7)$$

где D – эмпирический параметр. Это **уравнение Харнеда и Оуэна**, которое позволяет описывать поведение многих электролитов до I порядка нескольких моль/кг. В области больших концентраций поведение растворов сильных электролитов невозможно точно описать. До сих пор на этот счет не существует строгой теории.

2. Электрическая проводимость электролитов

2.1. Удельная и эквивалентная электропроводность

Электропроводность K раствора – это величина, обратная его сопротивлению R :

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S} \quad (2.1.1)$$

$$K = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \kappa \cdot \frac{S}{l} \quad \left[\frac{1}{\text{Ом}} \right] \quad (2.1.2)$$

где ρ – удельное сопротивление; S – площадь электродов; l – расстояние между электродами; κ – удельная электропроводность (величина обратная ρ).

Электропроводность характеризует способность растворов электролитов проводить электрический ток. Электропроводность зависит от концентрации электролита, температуры, природы растворителя и электролита. Величина K определяется количеством ионов и их подвижностью в растворе. Различают несколько видов электропроводности.

Удельная электропроводность (κ) – это электропроводность одного 1 см^3 раствора, находящегося между плоскими параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 см друг от друга.

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad [\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}], [\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}] \quad (2.1.3)$$

$$\kappa = K \cdot \frac{l}{S} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} \quad (2.1.4)$$

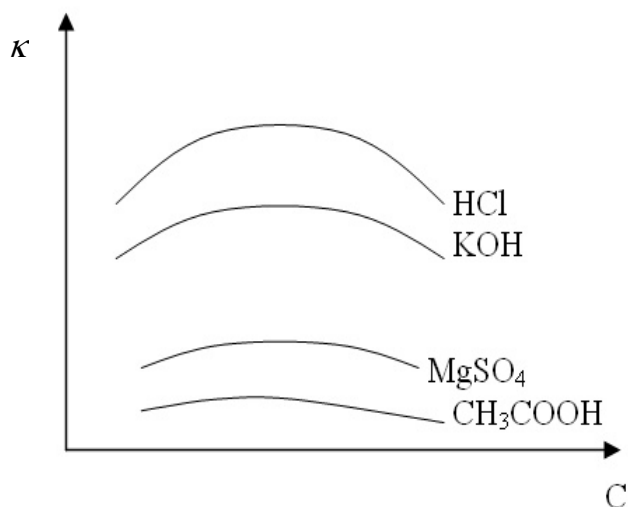
$$\kappa = K \cdot k_{\text{яч.}} = \frac{k_{\text{яч.}}}{R} \quad (2.1.5)$$

где R – сопротивление раствора, измеряемое экспериментально; $\frac{l}{S} = R_{\text{KCl}} \cdot \kappa = k_{\text{яч.}}$ (размерность м^{-1} , см^{-1}) – константа ячейки, определяется экспериментально путем измерения R раствора KCl определенной концентрации с точно известным κ .

Зная постоянную $k_{\text{яч.}}$, нетрудно рассчитать удельную электропроводность любого электролита κ по величине его сопротивления. Однако, при малых концентрациях электролитов необходимо учитывать электропроводность самой воды. Поэтому из измеренной удельной электропроводности раствора электролита $\kappa_{p-\text{ра}}$ необходимо вычесть электропроводность воды $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$:

$$\kappa = \kappa_{p-\text{ра}} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2.1.6)$$

Величина κ экстремально зависит от концентрации электролита.



Зависимость имеет следующий вид для

<i>сильных электролитов</i>	<i>слабых электролитов</i>
1. Зависимость сильно выражена.	1. Зависимость слабо выражена.
2. С увеличением C величина κ увеличивается за счет увеличения количества ионов в растворе.	2. С увеличением C величина κ увеличивается за счет увеличения количества ионов в растворе.
3. Дальнейшее увеличение C приводит к уменьшению κ за счет уменьшения скорости движения ионов вследствие их большого количества и межионного взаимодействия.	3. Дальнейшее увеличение C приводит к уменьшению κ за счет того, что с ростом C степень диссоциации слабого электролита падает и количество ионов уменьшается.

Величина κ зависит от T : повышение температуры на 1 К увеличивает κ примерно на 2 – 2,5 %. Это объясняется для сильных электролитов – понижением вязкости раствора и уменьшением сольватации ионов, а для слабых – увеличением степени их диссоциации.

Зависимость удельной электропроводности разбавленных растворов от T описывается эмпирическим уравнением:

$$\kappa_T = \kappa_{298} (1 + \alpha(T-298) + \beta(T-298)^2) \quad (2.1.7)$$

где κ_T и κ_{298} – удельная электропроводность при заданной температуре T и 298К соответственно; α , β – температурные коэффициенты электропроводности, зависящие от природы электролита; $\beta=0,0163(\alpha-0,0174)$; $\alpha=0,0164$ (для сильных кислот); $\alpha=0,0190$ (для сильных щелочей); $\alpha=0,0220$ (для солей).

Эквивалентная электропроводность λ – это электропроводность объема раствора, содержащего 1 моль-экв электролита, и находящегося между плоскими параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 см друг от друга.

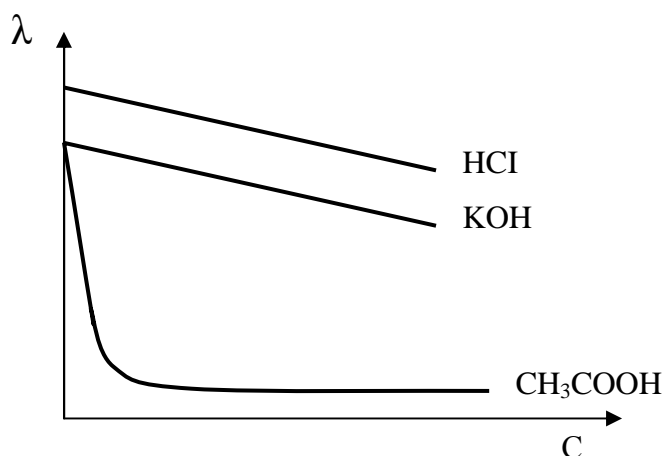
$$\lambda = \frac{\kappa}{C} = \kappa \cdot V \quad \left[\frac{\text{м}^2}{\text{Ом} \cdot (\text{моль} - \text{экв})} \right] \quad (2.1.8)$$

где C – эквивалентная (нормальная концентрация) в моль-экв/м³; $V = \frac{1}{C}$ – разведение раствора – это объем, в котором содержится 1 моль-экв электролита (м³/Г-экв.).

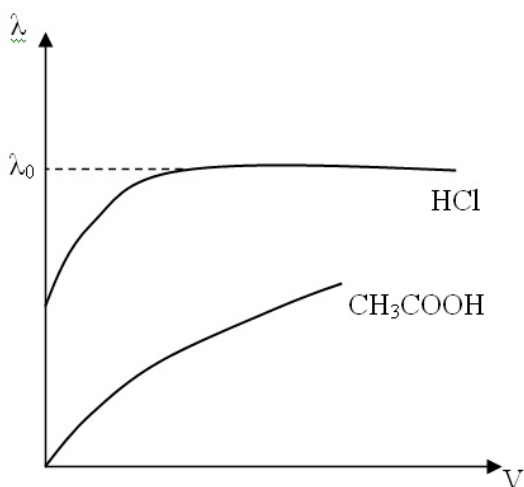
$$\lambda = \frac{\kappa \cdot 1000}{C} \quad \left[\frac{\text{см}^2}{\text{Ом} \cdot (\text{моль} - \text{экв})} \right] \quad (2.1.9)$$

где C – эквивалентная (нормальная концентрация), моль-экв/л.

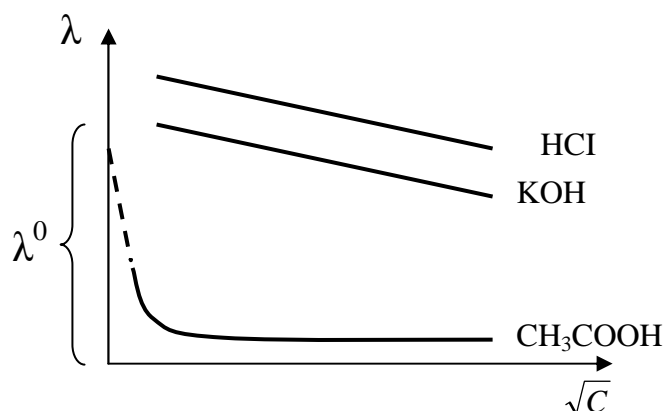
Величина λ с ростом концентрации электролита в растворе C падает, что связано для сильных электролитов со снижением скорости движения ионов за счет увеличением межйонного взаимодействия, а для слабых – с уменьшением количества ионов за счет падения α электролитов.



Величина λ возрастает с ростом разбавления раствора (V) и при бесконечном разведении ($C \rightarrow 0$) асимптотически приближается к предельному значению λ^0 .



λ^0 – предельная эквивалентная электропроводность раствора при бесконечном разведении, которое соответствует отсутствию межйонного взаимодействия. Для слабых электролитов λ^0 экспериментально не достигается.



Для разбавленных растворов сильных электролитов зависимость λ от C описывается **эмпирическим уравнением Кольрауша**:

$$\lambda = \lambda^0 - A\sqrt{C} \quad (2.1.10)$$

где λ от λ^0 – эквивалентная электропроводность раствора при концентрации C и при бесконечном разведении; A – константа при данной T для данного электролита и растворителя.

Если построить график в координатах уравнения (2.1.8) λ от \sqrt{C} и проэкстраполировать полученную линейную зависимость на $C = 0$, то отрезок, отсекаемый прямой на оси Oy , будет равен величине λ^0 . Для слабых электролитов формула Кольрауша не выполняется, поскольку зависимость в данных координатах нелинейная.

Молярная электропроводность λ_m – это электропроводность объема раствора, содержащего 1 моль электролита, и находящегося между плоскими параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 см друг от друга.

$$\lambda_m = \frac{\kappa}{C} = \kappa \cdot V \quad \left[\frac{\text{м}^2}{\text{Ом} \cdot \text{моль}} \right] \quad (2.1.11)$$

где C – молярная концентрация в моль/м³; $V = \frac{1}{C}$ – разведение раствора в м³/моль.

$$\lambda_m = \frac{\kappa \cdot 1000}{C} \quad \left[\frac{\text{см}^2}{\text{Ом} \cdot \text{моль}} \right] \quad (2.1.12)$$

где C – молярная концентрация в моль/л.

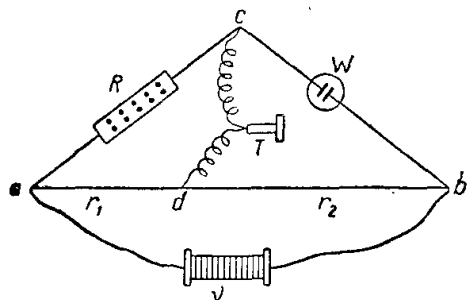
При определении численных значений λ_m важно знать, молярная концентрация какой частицы рассматривается. Величины эквивалентной и молярной электропроводностей связаны следующим соотношением:

$$\lambda = \frac{\lambda_m}{|z_+| \cdot \nu_+} ; \quad \lambda = \frac{\lambda_m}{|z_-| \cdot \nu_-} \quad (2.1.13)$$

где ν_+ и ν_- – число катионов и анионов, образующихся при диссоциации молекулы, а z_+ и z_- – их заряды.

Методы измерения удельной электропроводности κ .

Измерение удельной электропроводности проводят на приборе, который называется *мостиком Уитстона* с применением переменного тока.



1. *Описание установки.* Прибор представляет собой контур ABC. Между B и C в цепь включен сосуд с исследуемым раствором, для которого мы будем измерять электропроводность.

Поскольку электропроводность это величина обратная сопротивлению, то необходимо измерить, прежде всего, сопротивление W исследуемого раствора. Для этого между A и C в цепь включают магазин сопротивления R (с помощью магазина можно точно установить сопротивление).

Отрезок AB – тонкая однородная металлическая (Pt, Mn) проволока, натянутая на линейку. В точках A и B подсоединяются провода, по которым подается переменный ток от генератора звуковой частоты ν (от 16 до 20000 Гц). Переменный ток применяется во избежание поляризации электродов. Наличие переменного тока фиксируют низкоомным телефоном, который включают между точкой C и подвижным контактом d (который можно двигать по проволоке).

2. *Принцип метода.* Константу d будем двигать вдоль проволоки до тех пор, пока в телефонной трубке не будет слышно звука. Отсутствие звука будет означать, что сопротивление в магазине R равно сопротивлению исследуемого раствора W и переменный ток звуковой частоты отсутствует. При таком положении контакта d и будем измерять сопротивление исследуемого раствора электролита.

Согласно закону Кирхгофа сопротивления R, W, r_1 и r_2 связаны соотношением:

$$\frac{R}{W} = \frac{r_1}{r_2}$$

Поскольку проволока однородная, то отношение сопротивлений r_1 и r_2 равно отношению отрезков, на которых эти сопротивления наблюдаются:

$$\frac{R}{W} = \frac{r_1}{r_2} = \frac{Ad}{dB}$$

где Ad, dB – определяются по линейке;

R – точно выставлено на магазине сопротивления.

Известно, что сопротивление раствора равно:

$$W = \rho \frac{l}{S} \text{ или } W = \rho \cdot C; \rho = \frac{W}{C};$$

где $C = \frac{l}{S}$ – емкость сопротивления сосуда;

l – расстояние между электродами;

S – площадь электродов.

Тогда удельная электропроводность равна:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{C}{W} = \frac{l}{SW} \quad (2.1.14)$$

2.2. Кондуктометрия

Кондуктометрия – это метод исследования, основанный на измерении электрической проводимости растворов.

Электрическая проводимость находится по величине сопротивления, которое определяется с помощью установки, состоящей из универсального измерителя и кондуктометрической ячейки с инертными электродами. Электроды подключают к измерителю универсальному, подаваемый на электроды ток – переменный, высокой частоты.

Изучение электропроводности может проводиться двумя методами: прямой кондуктометрией и кондуктометрическим титрованием.

В прямой кондуктометрии можно определить с высокой точностью ряд физико-химических параметров электролитов, таких, как степень диссоциации, константа диссоциации, произведение растворимости труднорастворимых соединений и т.д.

Методом кондуктометрического титрования может быть найдена точка эквивалентности (т.э.) в процессах кислотно-основного взаимодействия, осаждения труднорастворимых солей, а также в окислительно-восстановительных реакциях. Наиболее часто используется для определения *точных концентраций* растворов электролитов (то есть концентраций электролита на практике, в уже приготовленном растворе). Кондуктометрическое титрование применяют, когда индикаторное титрование (по изменению цвета индикатора) невозможно:

- 1) при определении концентрации очень слабых кислот и оснований;
- 2) при анализе окрашенных растворов или растворов с осадком;
- 3) при анализе многокомпонентных систем.

Кондуктометрическим титрованием определяют концентрацию вещества по кондуктометрическим кривым титрования, которые получают измерением электропроводности после каждого прибавления небольшой порции титранта (с известной концентрацией C_T) объемом 0,1 – 0,2 мл к титруемому (анализируемому) раствору известного объема ($V_{\text{анализ}}$), находящемуся в кондуктометрической ячейке. Построив график в координатах электропроводность ($\frac{1}{R}$) от объема титранта (V_T), называемый

кондуктограммой (рис. 2.2.1), находят на нем точку пересечения отрезков прямых линий, соответствующую эквивалентной точке титрования (или **точке эквивалентности (т.э.)**). По объёму титранта ($V_{\text{т.э.}}$), пошедшего на титрование до т.э., рассчитывают концентрацию анализируемого раствора из соотношения:

$$C_T \cdot V_{\text{т.э.}} = V_{\text{анализ}} \cdot C_{\text{анализ}} \quad (2.2.1)$$

$$C_{\text{анализ}} = \frac{C_T \cdot V_{T.Э.}}{V_{\text{анализ}}} \quad (2.2.2)$$

Изменение электропроводности раствора при кондуктометрическом титровании связано с тем, что в ходе реакции образуются малодиссоциированные или малорастворимые соединения. Чувствительность метода зависит от разности в подвижностях связываемых и появляющихся ионов, причем она будет тем выше, чем больше эта разность. Так, в связи с тем, что подвижности ионов H_3O^+ и OH^- значительно превышают подвижности других ионов, *кондуктометрическое титрование наиболее целесообразно применять для кислотно-основного титрования.*

Характер кривых кондуктометрического титрования различен в зависимости от подвижности ионов определяемого вещества и титранта.

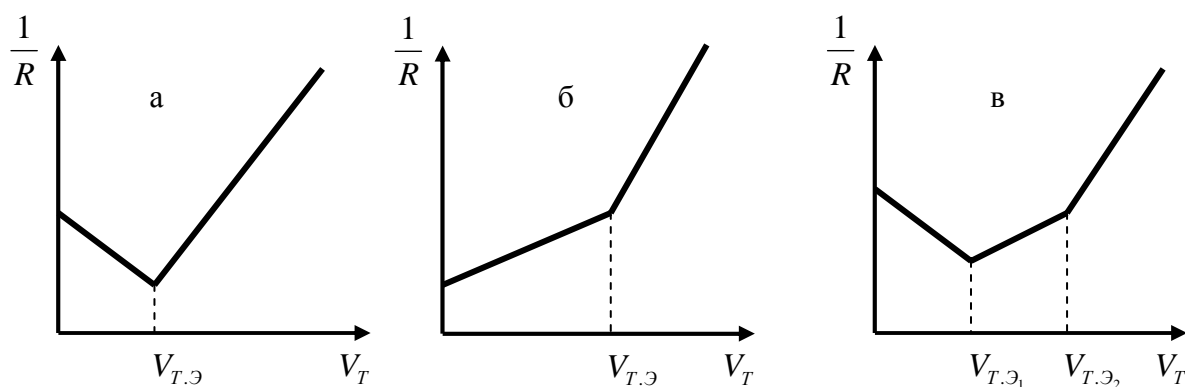


Рис. 2.2.1. - Кондуктограмма титрования: а) сильной кислоты (HCl) сильным основанием; б) слабой кислоты (CH_3COOH) сильным основанием; в) смеси слабой и сильной (CH_3COOH и HCl) кислот сильным основанием.

Так, на рис.2.2.1(а) показана кривая титрования *раствора сильной кислоты сильным основанием*, в результате чего более подвижные ионы H_3O^+ замещаются в растворе менее подвижными ионами Me^{n+} основания. По достижении точки эквивалентности (т.э.), где электропроводность имеет минимальное значение, снова наступает увеличение проводимости, так как в раствор дополнительно начинают поступать ионы OH^- , обладающие большой подвижностью.

Иной вид имеет кривая титрования *раствора слабой кислоты слабым основанием* (рис.2.2.1(б)). Вначале электропроводность растет вследствие замещения слабодиссоциированной кислоты её сильнодиссоциированной солью. После эквивалентной точки электропроводность раствора возрастает еще больше, поскольку в растворе появляется избыток OH^- с большой подвижностью.

При титровании *смеси сильной и слабой кислот щелочью* в первую очередь в реакцию с основанием вступает сильная кислота и только после того, как она будет полностью нейтрализована, начнет реагировать слабая

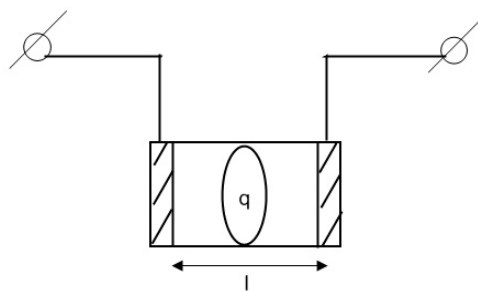
кислота. Соответственно две точки эквивалентности четко видны на кривой титрования (рис.2.2.1(в)).

2.3. Подвижность ионов. Закон Кольрауша

Электропроводность электролитов при заданной C определяется скоростью движения их ионов в электрическом поле.

Выведем уравнение зависимости величины λ от подвижности ионов.

Пусть есть электролитический цилиндр с поперечным сечением q , стенками которого являются электроды, расположенные на расстоянии l . Подсчитаем



число ионов, проходящих через это сечение, и определим силу тока I и, соответственно, электропроводность, которую они обуславливают.

Пусть v_+ (см/с.) – скорость движения катиона;

v_- (см/с) – скорость движения анионов;

C_i – (моль-экв/см³) – эквивалентная

концентрация ионов;

q (см²) – поперечное сечение цилиндрического сосуда;

l (см) – расстояние между электродами;

E (В) – разность потенциалов между электродами;

E/l – напряженность поля – это разность потенциалов между электродами, находящихся на расстоянии 1 см друг от друга. При стандартных условиях $E/l = 1$ В/см.

Общее количество электричества (или сила тока) I , проходящее через раствор за 1с. равно сумме:

$$I = I_+ + I_-$$

I_+ и I_- - количество электричества, перенесенного катионами и анионами.

Число ионов, которое переносит данное количество электричества через поперечное сечение q за 1 сек, равно:

$$n_+ = v_+ \cdot q \cdot C_+; \quad n_- = v_- \cdot q \cdot C_-;$$

где n_+ , n_- - число катионов и анионов.

Так как каждый моль-экв ионов несет, согласно закону Фарадея $F=96485$ Кл электричества, то сила тока, обусловленная катионами и анионами равна:

$$I_+ = n_+ \cdot F = v_+ \cdot q \cdot C_+ \cdot F;$$

$$I_- = n_- \cdot F = v_- \cdot q \cdot C_- \cdot F;$$

$$I = I_+ + I_- = v_+ \cdot q \cdot C_+ \cdot F + v_- \cdot q \cdot C_- \cdot F = q \cdot C_i \cdot F(v_+ + v_-) \quad (2.3.1)$$

Скорость движения ионов прямо пропорциональна напряженности электрического поля:

$$v_+ = v_+^0 \cdot \frac{E}{l}; \quad v_- = v_-^0 \cdot \frac{E}{l}$$

где v_+^0, v_-^0 - абсолютные подвижности катиона и аниона, которые равны их скоростям при $E/l = 1 \text{ В/см}, [\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}]$. Подставим значения v_+ и v_- в уравнение (2.3.1):

$$I = (v_+ + v_-) \cdot C_i \cdot q \cdot F = \frac{(v_+^0 + v_-^0) \cdot C_i \cdot q \cdot F \cdot E}{l} \quad (2.3.2)$$

Согласно закону Ома:

$$I = \frac{U}{R}; U = E; I = \frac{E}{R};$$

Тогда

$$\begin{aligned} \frac{1}{R} &= K; I = E \cdot K; \\ K &= \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l}; \kappa = \frac{1}{\rho}; S = q; K = \kappa \cdot \frac{q}{l}; \\ I &= E \cdot \kappa \cdot \frac{q}{l}; \lambda = \frac{\kappa}{C}; \kappa = \lambda \cdot C; \\ I &= \frac{E \cdot \lambda \cdot C \cdot q}{l} \end{aligned} \quad (2.3.3)$$

Приравняем уравнения (2.3.2) и (2.3.3)

$$\frac{E \cdot \lambda \cdot C \cdot q}{l} = (v_+^0 + v_-^0) \cdot \frac{F \cdot C_i \cdot q_i \cdot E}{l}$$

Выразим величину λ через абсолютные подвижности ионов:

$$\lambda = (v_+^0 + v_-^0) \cdot F \cdot \frac{C_i}{C}$$

Для сильных электролитов: $\frac{C_i}{C} = \alpha = 1$

$$\lambda = v_+^0 \cdot F + v_-^0 F$$

Для слабых электролитов: $\frac{C_i}{C} = \alpha$

$$\lambda = (v_+^0 \cdot F + v_-^0 F) \cdot \alpha$$

Введем обозначения:

$$v_+^0 \cdot F = U = \lambda_+ \quad \left[\frac{\text{см}^2}{\text{Ом} \cdot (\text{моль} - \text{экв})} \right]$$

$$v_-^0 \cdot F = V = \lambda_-$$

$V(\lambda_+), V(\lambda_-)$ – подвижности (или электрические подвижности) катиона и аниона.

Тогда получаем:

$$\text{для сильных электролитов: } \lambda = U + V = \lambda_+ + \lambda_-$$

$$\text{для слабых электролитов: } \lambda = (U + V) \cdot \alpha = (\lambda_+ + \lambda_-) \cdot \alpha$$

Подвижности ионов при бесконечном разведении называются **предельными подвижностями** и обозначаются как $U^0(\lambda_+^0)$ или $V^0(\lambda_-^0)$.

Тогда, и для сильных и для слабых электролитов будем иметь:

$$\lambda^0 = U^0 + V^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 \quad (2.3.3)$$

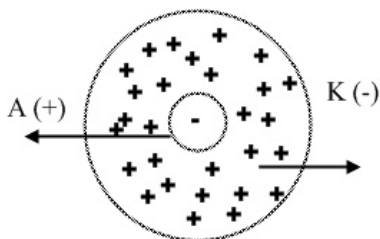
Уравнение (2.3.3) является **законом Кольрауша**, согласно которому эквивалентная электропроводность раствора при бесконечном разведении равна сумме предельных подвижностей катионов и анионов.

Величины λ_i^0 являются справочными величинами.

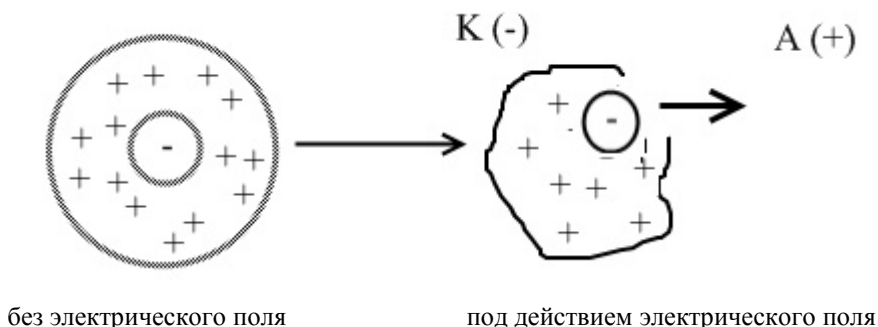
2.4. Связь между подвижностью ионов и их концентрацией

Теоретически описать λ разбавленных растворов сильных электролитов позволила **теория Дебая-Хюккеля-Онзагера**, согласно которой с ростом концентрации ионов λ_i их подвижность уменьшается, что обусловлено наличием ионной атмосферы, плотность которой возрастает с увеличением концентрации; наличие ионной атмосферы приводит к возникновению двух тормозящих эффектов – электрофоретического и релаксационного.

Электрофоретический эффект – обусловлен движением ионной атмосферы в сторону противоположную от центрального иона. Это создает дополнительное “трение” и замедляет скорость движения ионов.



Релаксационный эффект – обусловлен тем, что при движении ион смещается из центра своей ионной атмосферы, в результате чего нарушается ее симметрия, и плотность заряда позади иона оказывается больше, чем впереди его. В результате на центральный ион действует «возвращающая» сила, замедляющая его движение.



Влияние обоих тормозящих эффектов на электропроводность растворов электролитов учтено в уравнении Онзагера:

$$\lambda = \lambda^0 - (A + B \cdot \lambda^0) \cdot \sqrt{C} \quad (2.4.1)$$

(для 1-1-валентных разбавленных водных растворов сильных электролитов)

где $A = \frac{82,4}{(\epsilon T)^{1/2} \eta}$ - характеризует электрофоретический эффект;

$B = \frac{8,2 \cdot 10^5}{(\epsilon T)^{3/2}}$ - характеризует релаксационный эффект;

T - температура; ϵ – диэлектрическая проницаемость; η – коэффициент вязкости.

Более сильным тормозящим действием обладает электрофоретический эффект.

Методы устранения тормозящих эффектов:

1. Если к раствору электролита приложить электрическое поле высокой напряженности ($E/l \sim 10^7$ В/м), то ионы в растворе будут двигаться настолько быстро, что ионная атмосфера не будет успевать формироваться и исчезнет, а электропроводность раствора устремится к предельному значению. Это явление называется **эффектом Вина**. Приводит к уничтожению электрофоретического и релаксационного эффектов.
2. Если к раствору электролита приложить переменное электрическое поле достаточно высокой частоты, то ион не будет успевать сместиться на заметное расстояние от центра своей ионной атмосферы, поэтому ее симметрия будет сохраняться, что приведет к росту электропроводности раствора. Это явление называется **эффектом Дебая-Фалькенгагена**. Приводит к уничтожению только релаксационного эффекта, а электрофоретический – сохраняется вследствие неуничтоженности ионной атмосферы.

Время, в течение которого ионная атмосфера исчезает после перемещения центрального иона, называется временем релаксации ионной атмосферы (θ):

$$\theta = \frac{71,3 \cdot 10^{-10}}{C \cdot \lambda \cdot Z}$$

де C – эквивалентная концентрация, моль-экв/л.

Частота переменного тока ν , при которой можно ожидать возникновения эффекта Дебая-Фалькенгагена и, соответственно, роста электропроводности, это величина обратная времени релаксации:

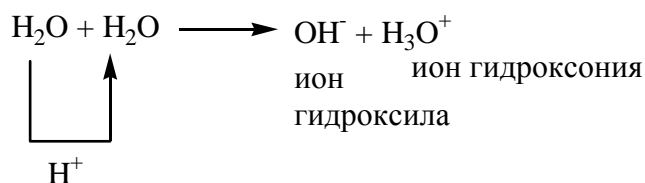
$$\nu = \frac{1}{\theta} = \frac{C \cdot Z \cdot \lambda}{71,3} \cdot 10^{10}$$

Для 1-1-валентных солей (при $C = 0,001$ н) эффект Дебая-Фалькенгагена проявляется при частоте 10^9 колебаний в секунду.

Эффект Вина сильнее, чем эффект Дебая-Фалькенгагена.

2.5. Аномальная подвижность ионов HO^- и H_3O^+

Ионы гидроксония H_3O^+ и гидроксила OH^- образуются в процессе диссоциации воды:

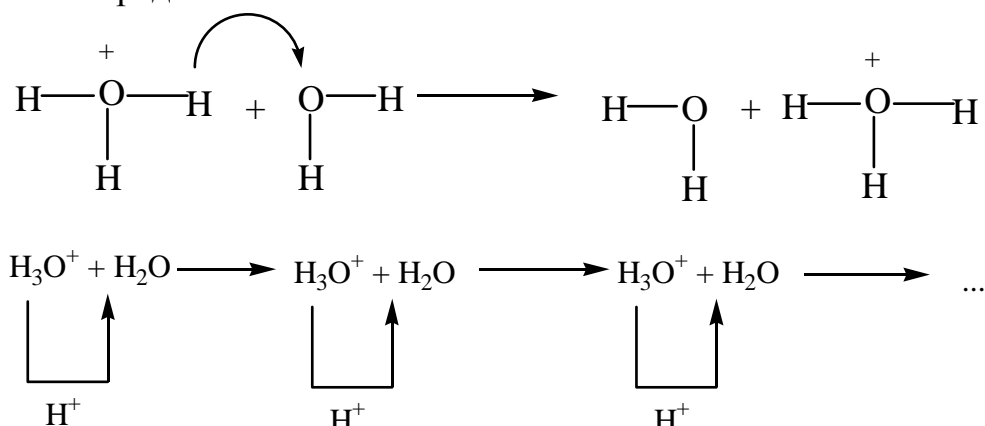


В водных растворах λ_i^0 этих ионов в несколько раз превышают предельные подвижности других ионов:

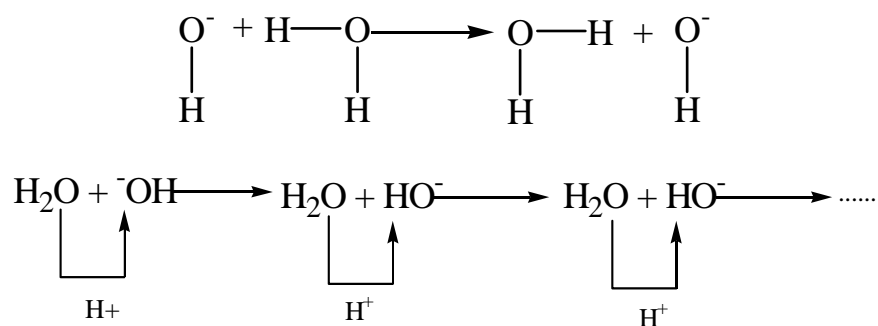
Ион	$\lambda_i^0 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot (\text{моль-экв})^{-1}$ при 25 °С
H_3O^+	349,8
OH^-	198,3
Li^+	38,68
Na^+	50,10
Li^+	78,84

Это явление обусловлено особым эстафетным механизмом проводимости ионов H_3O^+ и OH^- . **Эстафетный механизм** состоит в непрерывном переходе H^+ от H_3O^+ к молекуле H_2O и от H_2O к ионам OH^- .

В кислой среде:



В щелочной среде:



Основные закономерности изменения подвижности H_3O^+ и OH^- :

1. подвижность H_3O^+ больше чем у OH^- , так как H^+ труднее отщепляется от стабильной молекулы H_2O , чем от иона;

2. электричество переносится в основном не ионами H_3O^+ и OH^- , а протонами H^+ ;

3. скорость движения H^+ по эстафетному механизму велика, что приводит к увеличению электропроводности раствора. Это обусловлено тем, что H^+ имеет малый радиус и проходит не весь путь до катода, а лишь расстояние между H_2O . Такой тип электропроводности называется **эстафетным** или **цепным**. Именно из-за него водные растворы кислот и оснований имеют большую электропроводность.

2.6. Числа переноса

Переносчиками тока в растворе электролита являются ионы. Однако, ионы обладают разными предельными подвижностями λ_i^0 , а значит основную долю тока будут переносить самые быстрые ионы.

Долю тока, переносимую данным ионом, называют **числом переноса** t_i (измеряется в долях).

$$t_+ = \frac{I_+}{I}; \quad t_- = \frac{I_-}{I} \quad (2.6.1)$$

где I_+ , I_- - сила тока, переносимая катионами и анионами;

I – общая сила тока, перенесенная всеми ионами.

Если электролит распадается на ионы двух типов, то сумма чисел переноса равна 1:

$$t_+ + t_- = 1 \quad (2.6.2)$$

Выразим I_+ и I_- через v_+^0 , v_-^0 при $E/l \neq I$, исходя из уравнения (2.3.2):

$$I_+ = \frac{C_+ \cdot v_+^0 \cdot q \cdot E \cdot F}{l}; \quad I_- = \frac{C_- \cdot v_-^0 \cdot q \cdot E \cdot F}{l}; \quad C_i = C_+ = C_-;$$

$$I = I_+ + I_- = \frac{(v_+^0 + v_-^0) \cdot q \cdot C_i \cdot E \cdot F}{l}$$

Тогда для t_+ и t_- будем иметь:

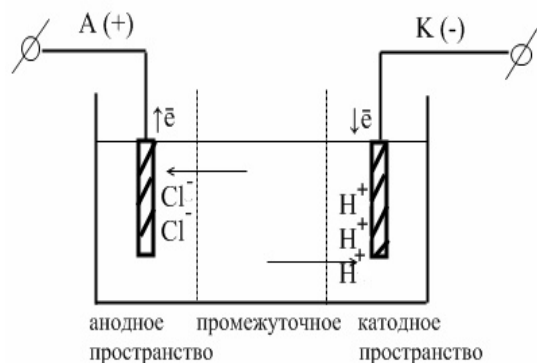
$$t_+ = \frac{I_+}{I} = \frac{C_+ \cdot v_+^0 \cdot q \cdot E \cdot F \cdot l}{(v_+^0 + v_-^0) \cdot C_i \cdot q \cdot l \cdot E \cdot F} = \frac{v_+^0 F}{v_+^0 \cdot F + v_-^0 \cdot F} = \frac{U}{U + V} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda}$$

$$t_+ = \frac{I_+}{I_+ + I_-} = \frac{U}{U + V} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda} \quad (2.6.3)$$

$$t_- = \frac{I_-}{I_+ + I_-} = \frac{U}{U + V} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda} \quad (2.6.4)$$

Число переноса ионов равно отношению подвижности данного иона к сумме подвижностей всех. Аналогично подвижностям t_+ , t_- уменьшаются с ростом концентрации и увеличиваются с ростом T .

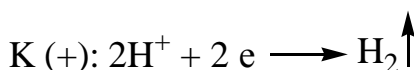
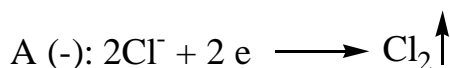
Методы определения чисел переноса.



электролизе водного раствора HCl .

1. В методе Гитторфа числа переноса определяют по изменению концентраций катионов и анионов в анодном и катодном пространствах электролитической ячейки, вызванному пропусканием через раствор определенного количества электричества с помощью постоянного тока.

В качестве примера рассмотрим определение чисел переноса при



В промежуточном отделении: не изменяется концентрация ионов.

В анодном отделении: накапливается меньше ионов хлора, так как $\lambda_{\text{Cl}^-} \ll \lambda_{\text{H}^+}$. Убыль концентрации электролита больше.

$$t_- = \frac{V}{U+V} = \frac{\Delta C_A}{\Delta C_A + \Delta C_K} = \frac{\Delta C_A}{\Delta C} \quad (2.6.5)$$

где ΔC_A , ΔC_K - убыль электролита в процессе электролиза у анода и у катода;

ΔC - общая убыль концентрации электролита в процессе электролиза.

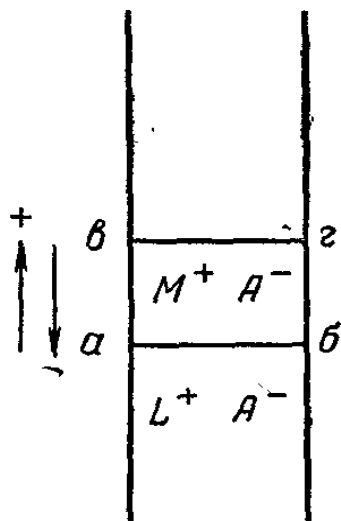
В катодном отделении: накапливается больше ионов H^+ . Убыль концентрации HCl меньше у катода:

$$t_+ = \frac{U}{V+U} = \frac{\Delta C_K}{\Delta C_A + \Delta C_K} = \frac{\Delta C_K}{\Delta C} \quad (2.6.6)$$

Недостатки метода Гитторфа:

Определенные по методу Гитторфа числа переноса являются **кажущимися числами переноса**, так как не учитывают количество молекул растворителя (воды), которое переносится ионами в составе их сольватных оболочек.

2. Метод движущей границы состоит в наблюдении движения границы *аб* между двумя растворами различной плотности при прохождении через них тока. Растворы имеют общий ион, например A^- . Раствор-индикатор L^+A^- с большей плотностью находится внизу, изучаемый раствор M^+ и A^- с концентрацией C - наверху. Ток идет так, что катионы перемещаются снизу вверх. Необходимо, чтобы подвижность иона L^+ была больше чем, подвижность иона M^+ . Через определенное время после начала пропускания



тока (пусть прошло I Кл электричества) граница перемещается от ab до $вz$. Очевидно, за это время через сечение ab прошли катионы M^+ , находившиеся в объеме $abвz$, равном $V \text{ см}^3$, то есть cV моль-экв L^+ ; отсюда число переноса катиона M^+

$$t_+ = \frac{VcF}{I} \quad (2.6.7)$$

Необходимо учитывать изменение объема раствора в результате электрохимических реакций. Можно фиксировать исходную границу ab раздела двух электролитов на пористой стеклянной перегородке, а затем аналитически определять количество катиона, L^+ , прошедшего снизу вверх через перегородку во время прохождения тока. В этом случае определяется число переноса катиона L^+ , а катион M^+ становится индикатором.

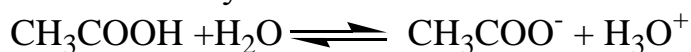
3. Ионные равновесия

3.1. Закон разбавления Оствальда

Диссоциация растворенного вещества является процессом равновесным, то есть со временем устанавливается так называемое ионное равновесие между непродиссоциированными молекулами и образовавшимися ионами. Для сильно разбавленных растворов с концентрацией до 0.01н ионное равновесие можно характеризовать концентрационной константы равновесия K_c , но с ростом количества электролита в растворе K_c перестает быть постоянной величиной и начинает изменяться с ростом концентрации, поэтому для точного расчета ионного равновесия необходимо использовать константу равновесия, выраженную через активности.

Рассмотрим пример диссоциации уксусной кислоты в воде (раствор разбавленный с концентрацией более 0.01н)

Со временем устанавливается ионное равновесие между непродиссоциировавшими молекулами и ионами:



Константа равновесия, согласно закону действующих масс, равна:

$$K_a = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

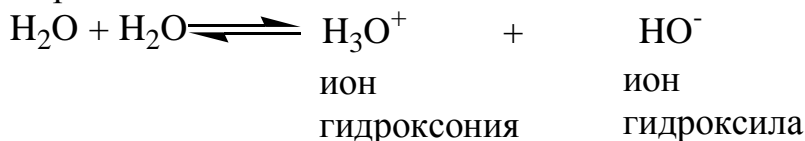
Величина K_a зависит от температуры T . Чем выше T , тем больше K_a .

Так как раствор разбавленный, то количество растворителя – воды велико по сравнению с растворенным веществом – CH_3COOH . Тогда можно считать, что $a_{\text{H}_2\text{O}}$ не изменяется и является постоянной $a_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$. Ее можно внести под знак константы:

$$K_{\partial, CH_3COOH} = K_a \cdot a_{H_2O} = \frac{a_{CH_3COO^-} \cdot a_{H_3O^+}}{a_{CH_3COOH}} \quad (3.1.1)$$

где K_{∂, CH_3COOH} - **термодинамическая константа диссоциации** - выражается через активность, учитывает взаимодействие между ионами и молекулами H_2O . Применяется для описания реальных растворов. Зависит от T (с ростом T величина K_{∂} возрастает). Величина K_{∂} не зависит от концентрации.

Вода – одновременно и растворитель и слабый электролит, способный частично диссоциировать на ионы.



Тогда константа равновесия K_a для воды:

$$K_a = \frac{a_{OH^-} \cdot a_{H_3O^+}}{a_{H_2O} \cdot a_{H_2O}}$$

Поскольку H_2O диссоциирует слабо, то концентрация H_3O^+ и OH^- мала по сравнению с молекулами H_2O , поэтому считаем, что активность недиссоциированных молекул H_2O не изменяется, остается постоянной и ее можно внести под знак константы:

$$K_{\partial, H_2O} \cdot a_{H_2O} = K_{\partial, H_2O} = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}}$$

$$K_{\partial, H_2O} \cdot a_{H_2O} = K_W = a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-} \quad (3.1.2)$$

где K_W - ионное произведение воды (справочная величина $K_W = 10^{-14}$).

Величина K_W зависит от T . При повышении T значение K_W непрерывно возрастает. Так, при повышении от 0 до 20 °C величина K_W увеличивается в 6 раз.

Заменим в выражении K_{∂} активности на произведение $a = C \cdot \gamma$:

$$K_{\partial, CH_3COOH} = \frac{C_{CH_3COO^-} \cdot C_{H_3O^+}}{C_{CH_3COOH}} \cdot \frac{\gamma_{CH_3COO^-} \cdot \gamma_{H_3O^+}}{\gamma_{CH_3COOH}}$$

Обозначим $\frac{C_{CH_3COO^-} \cdot C_{H_3O^+}}{C_{CH_3COOH}} = K_c$

$$K_{\partial, CH_3COOH} = K_c \cdot \frac{\gamma_{CH_3COO^-} \cdot \gamma_{H_3O^+}}{\gamma_{CH_3COOH}} \quad (3.1.3)$$

где K_c – концентрационная (или кажущаяся) константа диссоциации, выражается только через C , не учитывает взаимодействие ионов в растворе, применяется характеристики идеальных растворов (в частности для слабых электролитов).

Величина K_{∂} для слабых кислот зависит от температуры. Но, в отличие от K_w , с повышением температуры в интервале от 0 до 60 °C значение K_{∂} изменяется всего лишь на 3 – 8 %.

Формула (3.1.3) для разбавленных растворов сильных электролитов и для растворов слабых электролитов имеет вид:

$$K_{\partial, CH_3COOH} = K_c \cdot \frac{\gamma_{CH_3COO^-} \cdot \gamma_{H_3O^+}}{\gamma_{CH_3COOH}} = K_c \cdot \gamma_{CH_3COO^-} \cdot \gamma_{H_3O^+} \quad (3.1.4)$$

Выразим величину K_c через общую концентрацию бинарного одно-однозначного электролита (C) и степень диссоциации (α):

$$C_{CH_3COO^-} = C \cdot \alpha; C_{H_3O^+} = C \cdot \alpha; C_{CH_3COOH} = (1 - \alpha) \cdot C$$

Тогда

$$K_c = \frac{C_{CH_3COO^-} \cdot C_{H_3O^+}}{C_{CH_3COOH}} = \frac{C \cdot \alpha \cdot C \cdot \alpha}{C(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

$$K_c = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \quad (3.1.5)$$

Уравнение (3.1.5) является наиболее простой формой **закона разбавления Оствальда**.

$$\text{Если } \alpha \ll 1, \text{ то } K_c = \alpha^2 C; \alpha = \sqrt{\frac{K_c}{C}} \quad (3.1.6)$$

Суть закона Оствальда: чем меньше концентрация *слабого электролита*, тем больше его степень диссоциации, причем при бесконечном разведении величина $\alpha \rightarrow 1$.

Чем больше степень диссоциации α , тем выше K_c .

Величина K_c возрастает с увеличением температуры T . Зависимость описывается уравнением изохоры (изобары) химической реакции:

$$\frac{dK_c}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{дисс.}}}{RT^2} \quad (3.1.7)$$

Проинтегрируем уравнение (3.1.7) от T_1 до T_2 :

$$\lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = -\frac{\Delta H_{\text{дисс.}}}{2.3R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (3.1.8)$$

где $\Delta H_{\text{дисс.}}$ - теплота процесса диссоциации.

Величина K_c может служить мерой силы кислоты (мерой кислотности).

Умеренно слабые электролиты (H_3PO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$): $K_c = 10^{-2} - 10^{-4}$

Слабые электролиты (CH_3COOH , NH_4OH): $K_c = 10^{-5} - 10^{-9}$

Очень слабые электролиты (H_2O , $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$): $K < 10^{-10}$.

Выразим закон разведения Оствальда через λ .

Для слабых электролитов:

$$\lambda = (U + V) \cdot \alpha$$

Для разбавленных электролитов:

$$\lambda^0 = U^0 + V^0,$$

где $U = U^0$, $V = V^0$ (согласно закону Кольрауша).

Разделим:
$$\frac{\lambda}{\lambda^0} = \frac{(U + V) \cdot \alpha}{(U^0 + V^0)}$$

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0} \quad (3.1.9)$$

Подставим уравнение (3.1.7) в уравнение закона Оствальда (3.1.5):

$$K_c = C \cdot \frac{\lambda^2}{(\lambda^0)^2 (1 - \frac{\lambda}{\lambda^0})} = \frac{C \lambda^2}{\lambda^0 (\lambda^0 - \lambda)}$$

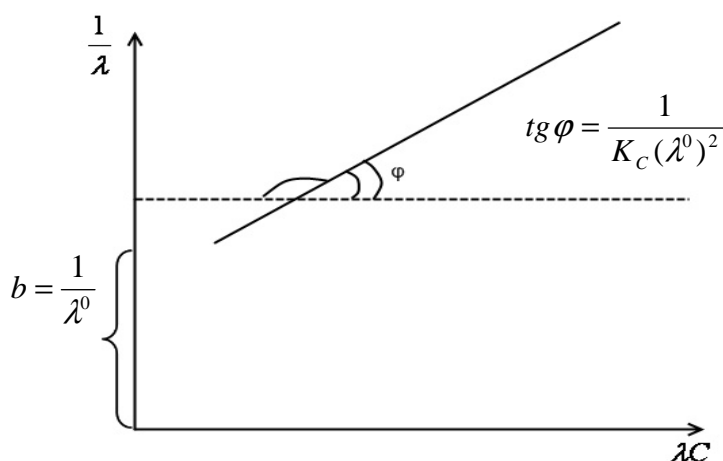
Получим более сложную форму закона Оствальда:

$$K_c = \frac{\lambda^2 C}{\lambda^0 (\lambda^0 - \lambda)} \quad (3.1.10)$$

Величины K_c и λ^0 можно найти графически. После преобразования закона Оствальда получим следующее выражение:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda^0} + \frac{\lambda \cdot C}{K_c (\lambda^0)^2} \quad (3.1.11)$$

Строим график в координатах данного уравнения:



Для наглядности перепишем уравнение (3.1.9) в следующем виде:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda^0} + (\lambda \cdot C) \cdot \frac{1}{K_c (\lambda^0)^2}$$

Обозначим $1/\lambda$ как **Y**, $(\lambda \cdot C)$ – как **X**, $\frac{1}{\lambda^0}$ – как **A** и $\frac{1}{K_c(\lambda^0)^2}$ как **B**, получим уравнение прямой линии **Y=A+B·X**. Строим зависимость $1/\lambda$ от $(\lambda \cdot C)$, тогда тангенс угла наклона полученной линейной зависимости равен $\frac{1}{K_c(\lambda^0)^2}$, а отрезок, отсекаемый прямой на оси Oy – это величина $\frac{1}{\lambda^0}$.

3.2. Определение истинной степени диссоциации. Вычисление степени и константы диссоциации слабых электролитов

Степень диссоциации для слабых электролитов, выраженная через λ , рассчитывается по формуле:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0}$$

где α – **кажущаяся степень диссоциации**, определяемая экспериментально; λ – эквивалентная электропроводность при данном разбавлении; λ^0 – эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении.

Однако, правильнее сопоставлять λ при данном разбавлении с электропроводностью λ' неосуществимо на практике раствора с той же концентрацией, но полностью диссоциированного на ионы. Тогда **истинную степень диссоциации** (α') можно рассчитать по формуле:

$$\alpha' = \frac{\lambda}{\lambda'} \quad (3.2.1)$$

где λ – эквивалентная электропроводность раствора электролита при заданной концентрации; λ' – эквивалентная электропроводность неосуществимо на практике раствора с той же концентрацией, но полностью продиссоциированного на ионы.

Сопоставляя эти две величины можно отметить что $\lambda' < \lambda^0$ (так как при λ' количество ионов больше, а значит их подвижность меньше). Соответственно $\alpha' > \alpha$.

Для расчета λ' используется уравнение Онзагера (2.4.1):

- 1) для разбавленных растворов сильных одно-одновалентных электролитов (при $\alpha = 1$; полная диссоциация):

$$\lambda' = \lambda^0 - (A + B \cdot \lambda^0) \cdot \sqrt{C};$$

где C – концентрация раствора, моль/л.

- 2) для разбавленных растворов слабых электролитов ($\alpha < 1$):

$$\lambda' = \lambda^0 - (A + B \cdot \lambda^0) \cdot \sqrt{\alpha \cdot C}$$

При $T=298K$ для разбавленных растворов величины $A=60,32$ и $B=0,2289$, тогда уравнение Онзагера примет вид:

$$\lambda' = \lambda^0 - (60,32 + 0,2289\lambda^0) \cdot \sqrt{\alpha \cdot C} \quad (3.2.2)$$

С учетом введенного понятия истинной степени диссоциации α' рассмотрим **расчет истинной степени диссоциации λ' и термодинамической константы диссоциации K_d для слабых электролитов** на примере бинарного слабого электролита CH_3COOH (водный разбавленный раствор с концентрацией 0,002 моль/л). **Алгоритм расчета:**

- 1) вычисляем кажущуюся степень диссоциации α слабого электролита CH_3COOH :

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0}$$

где λ – определяется экспериментально для 0,002 М раствора CH_3COOH ;

λ^0 - рассчитывается по закону Кольрауша ($\lambda^0 = U^0 + V^0$, где U^0 и V^0 - справочные величины).

Уточняем полученное значение α , рассчитывая истинную степень диссоциации α' :

$$\alpha' = \frac{\lambda}{\lambda'}$$

где λ' - эквивалентная электропроводность неосуществимого на практике раствора 0,002М CH_3COOH , которую рассчитываем по формуле Онзагера:

$$\lambda' = \lambda^0 - (60,32 + 0,2289 \cdot \lambda^0) \sqrt{\alpha \cdot C}$$

Затем повторяем расчет:

$$\lambda'' = \lambda^0 - (60,32 + 0,2289 \cdot \lambda^0) \sqrt{\alpha' \cdot C}$$

$$\alpha'' = \frac{\lambda}{\lambda''}$$

Степень диссоциации считается истинной, если ее величина после очередной подстановки совпадает с предыдущим значением. Как правило требуется для этого 3 – 4 подстановки.

- 2) Используя истинное значение α , находим K_c по закону разбавления Оствальда:

$$K_c = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

- 3) Затем рассчитываем термодинамическую константу диссоциации:

$$K_{d, \text{CH}_3\text{COOH}} = K_c \cdot \frac{\gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\gamma_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

а) если раствор электролита сильно разбавленный ($< 0,01\text{н}$)

($\gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} = \gamma_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1$):

$$K_{d, \text{CH}_3\text{COOH}} = K_c$$

б) если раствор электролита умеренно разбавленный ($> 0,01\text{н}$)

($\gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \neq 1; \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \neq 1; \gamma_{\text{CH}_3\text{COOH}} \neq 1$):

$$K_{\partial, CH_3COOH} = K_c \cdot \frac{\gamma_{CH_3COO^-} \cdot \gamma_{H_3O^+}}{\gamma_{CH_3COOH}} = K_c \cdot \gamma_{\pm}^2$$

где γ_{\pm} - средний ионный коэффициент активности, который определяется по формуле Гюнтельберга:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{Z_+ Z_- A \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

где

$$A = 0,509;$$

$$Z_+ = Z_- = 1;$$

$$C_{H_3O^+} = C_{CH_3COO^-} = C_i = C_{\alpha}$$

$$I = \frac{C_{H_3O^+} \cdot 1^2 + C_{CH_3COO^-} \cdot 1^2}{2} = \frac{2 \cdot C_i}{2} = C_i = C \cdot \alpha$$

Тогда

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{0,509 \sqrt{\alpha \cdot C}}{1 + \sqrt{\alpha \cdot C}}$$

Работа 1. Измерение электропроводности растворов слабых электролитов и расчет константы диссоциации

Цель работы:

- 1) изучить метод прямой кондуктометрии;
- 2) измерить удельную электропроводность воды;
- 3) измерить электропроводность и рассчитать константу электролитической диссоциации растворов слабых электролитов;
- 4) изучить температурную зависимость константы диссоциации и рассчитать теплоту процесса диссоциации слабого электролита на ионы в растворе.

Оборудование и реактивы:

- 1) установка для измерения электропроводности – универсальный цифровой измеритель Е7-12;
- 2) сменные электролитические ячейки;
- 3) термостат;
- 4) дистиллированная вода, хлористый калий (марка ч.д.а.), уксусная, щавелевая, бензойная, винная, яблочная, борная, малоновая кислоты (марки ч.д.а.);
- 5) набор мерной посуды.

Техника безопасности: изучить правила работы с электрическими приборами, кислотами, щелочами, стеклянной посудой.

Вопросы для допуска к лабораторной работе.

1. Как определить величину постоянной ячейки ($k_{\text{яч}}$)? Единицы измерения $k_{\text{яч}}$?
2. Как приготовить 0,1н водный раствор хлористого калия?
3. Представьте схему лабораторной установки для измерения электропроводности. Расскажите порядок проведения измерений сопротивления (R) растворов электролитов на цифровом измерителе Е7-12?
4. Как рассчитать величину удельного сопротивления ρ для 0,1н раствора KCl при температурах 25°C и 45°C?
5. В течение какого времени термостатируется раствор электролита перед измерением его сопротивления? Для чего это необходимо?
6. Как определить величину κ для дистиллированной воды? В каких случаях она используется для расчета удельной электропроводности слабого электролита?
7. Приведите формулу для расчета κ слабого электролита.
8. Как рассчитать предельную эквивалентную электропроводность слабого электролита по закону Кольрауша?
9. Представьте формулы для расчета величин α и K_c слабого электролита.
10. Как изменяется величина K_c с ростом температуры ? По какому уравнению рассчитывается теплота ($\Delta H_{\text{дисс}}$) процесса диссоциации слабого электролита на ионы в растворе?

Экспериментальная часть.

1. Определение постоянной прибора (ячейки) $k_{\text{яч}}$:

Перед началом работы необходимо изучить схему лабораторной установки для измерения электропроводности растворов электролитов и методику работы на цифровом измерителе Е7-12 (см. Приложение 1).

В мерную колбу на 100 мл помещают приготовленный 0,1н водный раствор хлористого калия (KCl). Полученный раствор термостатируют 25-30 мин. при заданной температуре (T), после чего измеряют сопротивление (R). Для этого в промытую и высушенную электролитическую ячейку наливают 0,1н раствор KCl так, чтобы электроды были погружены в раствор полностью, и проводят три параллельных измерения, согласно методике работы на цифровом измерителе Е7-12 (см. Приложение 1). Опыты проводят при температурах 25°C и 45°C. Величина удельной электропроводности (κ) 0,1н раствора KCl при температуре 25°C дана в Приложении 2, а при температуре 45°C – рассчитывается по уравнению (2.1.7). Для дальнейших расчетов берется среднее значение $k_{\text{яч(среднее)}}$. Результаты измерений и всех расчетов заносятся в таблицу 1.

Таблица 1 - Данные измерений и результаты расчетов постоянной прибора.

Концентрация водного раствора KCl	T, °C	R, Ом	$\kappa, \frac{1}{\text{Ом} \cdot \text{см}}$	$\kappa_{\text{яч.}}, \frac{1}{\text{см}}$	$\kappa_{\text{яч. (ср.)}}, \frac{1}{\text{см}}$
0,1 н	25
0,1 н	45

2. Определение удельной электропроводности дистиллированной воды.

Мерную колбу на 100 мл, заполненную дистиллированной водой термостатируют при заданной температуре в течение 25-30 мин., затем измеряют сопротивление (см. методику работы на цифровом измерителе Е7-12 в Приложении 1). Опыты проводят при температуре 25° С и 45° С. Величина $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ воды рассчитывается по формуле (2.1.5). Полученные результаты заносят в табл.2.

Таблица 2 - Данные измерений и результаты расчета удельной электропроводности ($\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$) дистиллированной воды.

Исследуемый раствор	T, °C	$\kappa_{\text{яч.}}, \frac{1}{\text{см}}$	R, Ом	$\kappa_{\text{H}_2\text{O}}, \frac{1}{\text{Ом} \cdot \text{см}}$	$\kappa_{\text{H}_2\text{O} (\text{ср.})}, \frac{1}{\text{Ом} \cdot \text{см}}$
Дистиллированная вода	25
Дистиллированная вода	45

3. Измерение электропроводности и расчет константы диссоциации растворов слабых электролитов.

Приготовить исходный 0,1 н водный раствор слабого электролита (по указанию преподавателя). Путем разбавления из исходного раствора приготовить растворы 0,05; 0,025; 0,01; 0,005; 0,0025н концентраций. Измерить сопротивление (R) исследуемых растворов, начиная с наиболее разбавленного, согласно методике в Приложении 1.

Величины удельной (κ) и эквивалентной (λ) электропроводностей, степени (α) и константы диссоциации (K_c) рассчитать по уравнениям (2.1.5), (2.1.6), (2.1.9), (3.1.5), (3.1.9). Значения предельных эквивалентных электропроводностей (λ°) для некоторых слабых электролитов представлены в Приложении 2. Полученные результаты занести в таблицу 3.

4. Установление зависимости константы диссоциации от температуры и расчет теплоты ($\Delta H_{\text{дисс.}}$) процесса диссоциации слабого электролита.

Измерить сопротивление исследуемых растворов слабого электролита, начиная с наиболее разбавленного, предварительно термостатированных при температурах 25°C и 45°C. Рассчитать константы диссоциации при заданных температурах (расчеты аналогичны п. 3) Определить теплоту процесса диссоциации слабого электролита по уравнению (3.1.8). Полученные результаты представить в таблице 3.

Задания к лабораторной работе.

В лабораторной работе должны быть представлены все используемые расчетные формулы, данные промежуточных вычислений и конечные результаты, занесенные в соответствующие таблицы.

1. Рассчитать константу ячейки $k_{\text{яч.}}$ при температурах 25°C и 45°C.
2. Определить удельную электропроводность дистиллированной воды ($\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$) при температурах 25°C и 45°C.
3. Используя значения $k_{\text{яч.}}$ и $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ определить κ и λ исследуемого раствора для шести концентраций электролита.
4. Построить графики зависимостей $\kappa=f(c)$ и $\lambda=f(c)$.
5. Проверить справедливость закона разбавления Оствальда (см. раздел 3.1).
6. Рассчитать степень диссоциации (α) раствора слабого электролита для шести концентраций.
7. Найти для всех изученных растворов слабого электролита значения K_c . Сравнить полученное $K_{c(\text{среднее})}$ с соответствующей справочной величиной из Приложения 3.
8. Как изменяется величина K_c с ростом температуры? Рассчитать теплоту ($\Delta H_{\text{дисс.}}$) процесса диссоциации слабого электролита. Процесс диссоциации изученного слабого электролита является экзо- или эндотермическим процессом?
9. Рассчитать истинную степень диссоциации (α') и термодинамическую константу (K_d) диссоциации 0,1н раствора электролита (см. раздел 3.2). Сравнить расчетные значения α' и K_d с экспериментальными α и K_c .

Контрольные вопросы.

При подготовке ответов на контрольные вопросы необходимо использовать теоретический материал разделов 1.1, 2.1, 2.3, 3.1, 3.2.

1. Сформулируйте основные положения теории Аррениуса и её недостатки.
2. Что означает термин «удельная электропроводность» (κ)? Нарисуйте зависимость κ от концентрации для растворов H_2SO_4 , NaOH , CH_3COOH ?
3. Изменяется ли величина κ с увеличением температуры? Почему?

Таблица 3 - Данные измерений и результаты расчета константы диссоциации (K_c) и теплоты диссоциации ($\Delta H_{\text{дисс}}$) слабого электролита.

Кон-ция раствора электролита	T, °C	$\frac{\kappa_{\text{яч.}},}{\text{см}}$	$R,$ <i>Ом</i>	$R_{\text{ср}},$ <i>Ом</i>	$\frac{\kappa_1}{\text{Ом} \cdot \text{см}}$	$\frac{\lambda,}{\text{Ом} \cdot (\text{моль} - \text{экв})}$ <i>см²</i>	$\frac{\lambda^{\circ},}{\text{Ом} \cdot (\text{моль} - \text{экв})}$ <i>см²</i>		K_c	$K_{c(\text{ср.})}$	$\frac{\Delta H_{\text{дисс}},}{\frac{\kappa D J}{\text{моль}}}$
0,1н	25	
0,05н					
0,025н					
0,01н					
0,005н					
0,0025н					
0,1н	45		
0,05н					
0,025н					
0,01н					
0,005н					
0,0025н					

4. Приведите метод определения удельной электропроводности.
5. Что означает термин «эквивалентная электропроводность» (λ)? Нарисуйте график зависимости λ от концентрации (c) и разбавления (V) для растворов HCl , KOH и CH_3COOH .
6. Что означает термин «абсолютная подвижность ионов»? Выведите уравнение и сформулируйте закон Кольрауша.
7. Для каких электролитов применимо эмпирическое уравнение Кольрауша? Представьте графический метод определения предельной эквивалентной электропроводности (λ°) сильного электролита.
8. В чем отличие между «кажущейся» и «термодинамической» константами диссоциации? В чем суть закона разбавления Оствальда? Приведите две формы этого закона.
9. Как проверить справедливость закона разбавления Оствальда? Приведите графический метод определения предельной эквивалентной электропроводности (λ°) слабого электролита.
10. Приведите способ расчета истинной степени диссоциации (α') и K_d на примере 0,01н раствора CH_3COOH .

Работа 2. Кондуктометрическое титрование

Цель работы:

- 1) ознакомиться с методом кондуктометрического титрования;
- 2) освоить методику определения точной концентрации растворов кислот на основании измерения их электропроводности;
- 3) определить точную концентрацию исследуемого раствора электролита.

Оборудование и реактивы:

- 1) установка для измерения электропроводности – универсальный цифровой измеритель Е7-12;
- 2) электролитическая ячейка;
- 3) магнитная мешалка;
- 4) установка для титрования;
- 5) дистиллированная вода, растворы слабых и сильных кислот, раствор щелочи;
- 6) набор мерной посуды.

Техника безопасности: изучить правила работы с электрическими приборами, кислотами, щелочами, стеклянной посудой.

Перед выполнением лабораторной работы необходимо изучить теоретический материал разделов 1.1, 2.2, 2.4, 2.5.

Вопросы для допуска к лабораторной работе.

1. Как приготовить исследуемый раствор кислоты? Во сколько раз необходимо разбавить исходный раствор?
2. Представьте схему лабораторной установки для измерения электропроводности. Расскажите методику измерения электропроводности на цифровом измерителе Е7-12.
3. Что такое электропроводность? Единицы измерения?
4. Какие электроды используются в данной работе? Постоянный или переменный ток проходит через электролитическую ячейку?
5. Что значит термин «точная» концентрация раствора электролита?
6. Что такое кондуктограмма? В каких координатах она строится?
7. Что такое «точка эквивалентности» и как она определяется?
8. Сколько точек эквивалентности имеет кондуктометрическая кривая в случае титрования щелочью: а) сильной кислоты; б) слабой кислоты; в) смеси слабой и сильной кислот? Нарисуйте данные кривые.
9. Как рассчитать объем щелочи, пошедший на титрование раствора слабой кислоты, сильной кислоты и их смеси?
10. Как определить точную концентрацию анализируемого раствора кислоты методом кондуктометрического титрования?

Экспериментальная часть.

1. Определение точной концентрации раствора слабой кислоты.

Перед началом работы необходимо изучить схему лабораторной установки для измерения электропроводности растворов электролитов и методику работы на цифровом измерителе Е7-12 (см. Приложение 1).

Указанную преподавателем слабую кислоту (с заданной концентрацией) в количестве 10 мл разбавляют в 20 раз дистиллированной водой, помещают в электролитическую ячейку. Ячейку с электродами, подключенными к присоединительному устройству цифрового измерителя Е7-12, устанавливают на магнитной мешалке, включают постоянное умеренное перемешивание и через 1 - 2 мин. производят измерение исходного сопротивления раствора, согласно методике в Приложении 1. Затем раствор слабой кислоты титруют щелочью. После каждой порции прилитой щелочи выжидают 1-2 мин. и измеряют сопротивление.

Первое титрование можно провести с повышенной скоростью, приливая по 1 мл титранта. Титрование производят до тех пор, пока повышение электропроводности раствора ($\frac{1}{R}$) не сменится его резким ростом по мере добавления титранта (V_T). Приблизительно определяют точку эквивалентности (см. раздел 2.2).

Затем готовят новый раствор как указано выше и проводят повторное титрование. **При втором титровании** вблизи точки эквивалентности уменьшают порции титранта до 0,1 мл. После точки перегиба определяют

электропроводность еще в 4 - 5 точках. Количество измерений зависит от исходного объема кислоты.

По полученным данным строят график зависимости электропроводности $\frac{1}{R}$ от объема (V , мл) прибавленного титранта. Две полученные прямые линии продолжают до взаимного пересечения. Точка их пересечения, или точка перегиба, будет отвечать точке эквивалентности ($V_{т.э.}$). Концентрация исследуемого раствора ($C_{\text{анализ.}}$) рассчитывается по уравнению (2.2.2). Результаты измерений (расчетов) кондуктометрического титрования слабой кислоты сильным основанием заносят в таблицу 1.

2. Определение точной концентрации раствора сильной кислоты.

Порядок определения точной концентрации раствора сильной кислоты такой же, как и в п.1. Титрование проводят до тех пор, пока понижение электропроводности ($\frac{1}{R}$) не сменится его резким возрастанием по мере добавления титранта (V_T) (см. раздел 2.2). Полученные результаты заносят в таблицу 2, которую оформляют аналогично табл. 1.

3. Определение точной концентрации слабой и сильной кислот в растворе при их совместном присутствии.

Смесь сильной ($V_{\text{к-та } 1}$) и слабой ($V_{\text{к-та } 2}$) кислот объемом по 5 мл каждая помещают в электролитическую ячейку, разбавляют в 20 раз дистиллированной водой. Затем полученный раствор титруют аналогично п.1. Титруют раствор до тех пор, пока на кондуктограмме не будут наблюдаться два перегиба (см. раздел 2.2). По точкам перегиба находят первую и вторую точки эквивалентности и соответствующие эквивалентные объемы щелочи ($V_{т.э. 1}$ и $V_{т.э. 2}$), пошедшие на титрование. Результаты представляют в таблице 3, которую оформляют аналогично табл. 1.

Задания к лабораторной работе.

В лабораторной работе должны быть представлены все используемые расчетные формулы, данные промежуточных вычислений и конечные результаты, занесенные в соответствующие таблицы.

1. Оттитровать раствор сильной кислоты щелочью. Данные занести в таблицу 1. По полученным результатам выполнить следующие задания:
 - а) рассчитать электропроводность раствора для всех проведенных опытов;
 - б) построить графики зависимости электропроводности ($\frac{1}{R}$) от объема титранта (V_T);

Таблица 1- Результаты измерений (расчетов) кондуктометрического титрования раствора слабой кислоты сильным основанием.

Титрование 1				Титрование 2				Объем анализируемого раствора $V_{к-та}$, мл	Объем титранта в т.э. $V_{т.э.}$, мл	Концентрация титранта C_t , $\frac{моль-экв}{л}$	Концентрация анализируемого р-ра $C_{к-та}$, $\frac{моль-экв}{л}$
Аликвота титранта V_t , мл	Общий объем титранта V_t , мл	Сопротивление раствора R , Ом	Электропроводность раствора $\frac{1}{R}$, $\frac{1}{Ом}$	Аликвота титранта V_t , мл	Общий объем титранта V_t , мл	Сопротивление раствора R , Ом	Электропроводность раствора $\frac{1}{R}$, $\frac{1}{Ом}$				
...				
...				
...				
...				
...				
...				
...
...				
...				
...				
...				

- в) по графику повторного титрования найти точку эквивалентности (т.э.) и определить объем титранта до точки эквивалентности ($V_{т.э.}$);
- г) рассчитать точную концентрацию исследуемого раствора сильной кислоты ($C_{к-та}$) и сравнить ее с известной концентрацией кислоты;
2. Оттитровать раствор слабой кислоты щелочью и выполнить задания п.1. Результаты занести в таблицу 2.
3. Оттитровать слабую и сильную кислоты при их совместном присутствии в растворе щелочью и выполнить задания п.1. Результаты занести в таблицу 3.

Контрольные вопросы.

При подготовке ответов на контрольные вопросы необходимо использовать теоретический материал разделов 1.1, 2.2, 2.4, 2.5.

1. Представьте график зависимости электропроводности от объёма прибавленной щелочи при кондуктометрическом титровании сильной кислоты сильным основанием.
2. Какие процессы происходят в растворе при титровании сильным основанием смеси соляной и уксусной кислот? Объясните кондуктометрические кривые.
3. Почему при титровании уксусной кислоты раствором щелочи её электропроводность не падает, а растёт?
4. Сформулируйте основные положения и недостатки теории слабых электролитов Аррениуса?
5. Какое значение в методе кондуктометрического титрования играет подвижность ионов? Какие ионы обладают наибольшей подвижностью?
6. В чем суть «эстафетного механизма» переноса заряда ионами H_3O^+ и OH^- ? Как этот механизм реализуется в кислой и щелочной средах?
7. Почему скорость движения протона водорода H^+ по «эстафетному механизму» велика?
8. Чем объясняется аномально высокая электропроводность водных растворов кислот и оснований?
9. Методы кондуктометрии. Основные недостатки кондуктометрического титрования.
10. Каковы основные закономерности проводимости ионов H_3O^+ и OH^- в водных средах?

Раздел II. Термодинамика и кинетика электродных процессов (электродика)

4. Электрохимические элементы. Электродвижущие силы

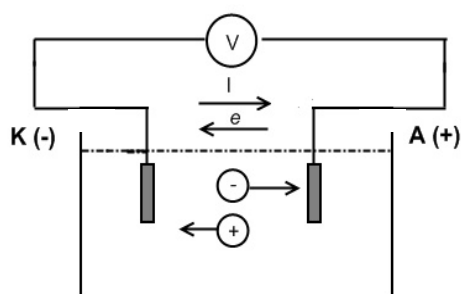
4.1. Электрохимические элементы и э.д.с.

Электрохимический элемент (или гальванический элемент) – это устройство для получения электрического тока за счет протекания в нем электрохимических реакций.

Электрохимическая реакция – это реакция, которая протекает на границе электрод / раствор электролита и состоит в обмене электронами между электродом и ионами в растворе.

Электрохимические реакции могут быть обратимыми и необратимыми. Если элемент работает в режиме гальванического элемента (то есть вырабатывает электрический ток), то на электродах протекают *обратимые электрохимические реакции*. Если элемент работает в режиме электролизера (то есть подключен к внешнему источнику тока и через него проходит ток), то на электродах протекают *необратимые реакции электролиза*.

Простейший электрохимический элемент состоит из следующих частей:

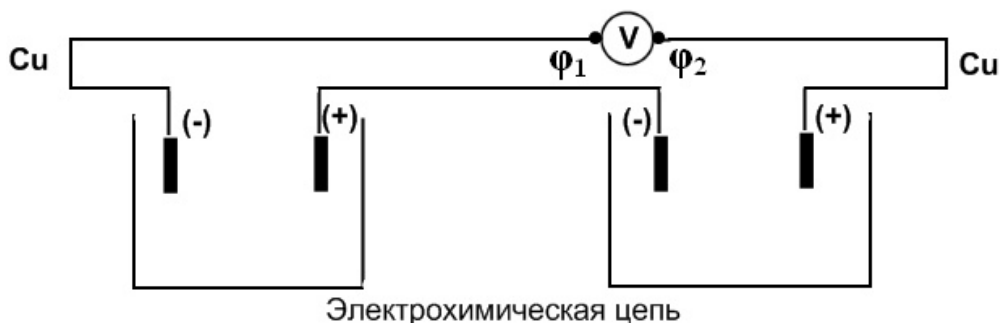


- 1) двух металлических электродов (проводники I рода). Один из них **анод – заряжен положительно**, к нему направляются ионы заряженные отрицательно – **анионы**. Другой **катод – заряжен отрицательно**, к нему направляются положительные ионы – **катионы**. Ток проходит от (+) к (-), а электроны наоборот от (-) к (+)

- 2) раствор электролита (проводник II рода), куда погружены электроды.
- 3) электроды соединены между собой металлическими контактами (проводниками I рода).

Если в цепи из проводников I рода есть хотя бы один проводник II рода, то такая цепь является **электрохимическим элементом**.

Несколько электрохимических элементов, соединенных последовательно, образуют **электрохимическую цепь элементов**.



Количественной характеристикой электрохимического элемента или цепи элементов является **электродвижущая сила (э.д.с.) (E, В)**

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 \quad (4.1.1)$$

где φ_2 - потенциал более положительного электрода (анода), φ_1 - потенциал более отрицательного электрода (катода).

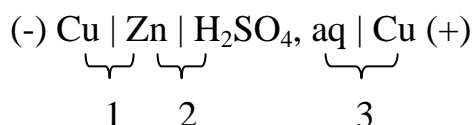
Электродвижущая сила равна разности потенциалов между концами проводников I рода из одного и того же материала, присоединенных к конечным электродам элемента (или цепи).

Э.д.с. элемента непосредственно измерить обычным вольтметром невозможно, поэтому для этой цели применяют компенсационные методы.

Различают следующие электрохимические элементы:

- 1) **правильно разомкнутый элемент** – это элемент, у которого проводники, присоединенные к конечным электродам, состоят из одного и того же материала;
- 2) если проводники состоят из разных материалов, то такой элемент считают **неправильно разомкнутым**.
- 3) **необратимый элемент** – это элемент, у которого на электродах при изменении направления тока протекают необратимые реакции.

Пример: **необратимый элемент Вольта**.



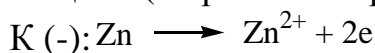
1 – поверхность соприкосновения электрод/металлический контакт;

2, 3 – поверхность соприкосновения электрод/раствор и раствор/электрод.

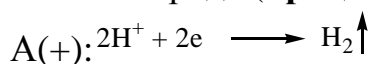
Если электрод и металлический контакт из одного металла, то их поверхность сопротивления не указывается. В дальнейшем, если цепь правильно разомкнута, то одинаковые металлические проводники не отмечаются при схематической записи элемента.



Работа элемента при замыкании цепи (в прямом направлении):

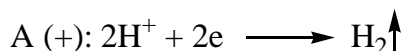
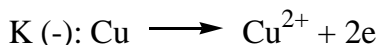


ионизация металла электрода (процесс окисления катода)



разряд ионов из раствора (процесс восстановления анода)

При изменении направления тока:



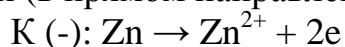
- 4) **Обратимый элемент** – это элемент, у которого при прохождении электрического тока в разных направлениях на поверхности электрода протекает одна и та же реакция, но в противоположных направлениях.

Пример: **обратимый элемент Даниэля –Якоби.**

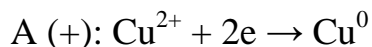


где \parallel - полупроницаемая перегородка, препятствующая прохождению ионов, поскольку в электрохимической реакции, в отличие от химической, растворы не должны смешиваться, каждый электрод должен находиться в своем растворе. Может также применяться агар-агаровый мостик (электролитический ключ), который из-за большой вязкости также препятствует смешению ионов. Схематическая запись элемента ведется слева направо.

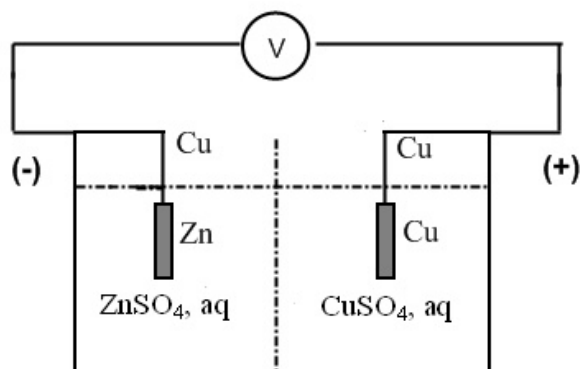
Работа элемента при замыкании цепи (в прямом направлении):



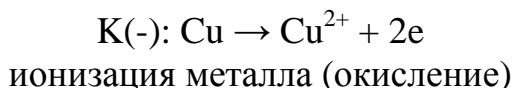
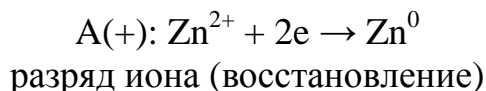
ионизация металла
(окисление катода)



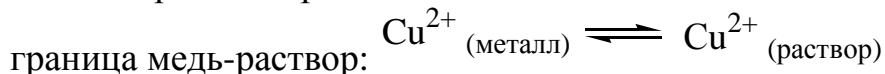
разряд ионов металла из раствора
(восстановление анода)



При изменении направления тока:



Видно, что в элементе Даниэля-Якоби на границе электрод/раствор протекают обратимые реакции



граница цинк-раствор: $\text{Zn}^{2+}_{(\text{металл})} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}_{(\text{раствор})}$

поэтому со временем на границе фаз устанавливается **равновесие, которое называется электрохимическим.**

Для установления условия электрохимического равновесия необходимо дать понятие электрохимического потенциала.

Если мы переносим заряженную частицу из вакуума в рассматриваемую фазу, мы совершаем работу $\overline{\mu}_i$, которая называется **электрохимическим потенциалом** частицы в данной фазе. *Электрохимический потенциал состоит из двух слагаемых – химического потенциала μ_i и электрического – φ .*

$$\overline{\mu}_i = \mu_i + z_i \cdot F \cdot \varphi \quad (4.1.2)$$

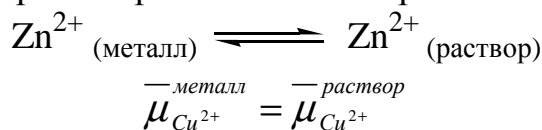
где φ – электрический потенциал в той части системы, где находятся частицы компонента; z_i – заряд частицы с учетом знака; F – число Фарадея.

Общее условие электрохимического равновесия: при электрохимическом равновесии электрохимические потенциалы заряженных частиц, по которым происходит обмен между фазами, одинаковы в обеих фазах:

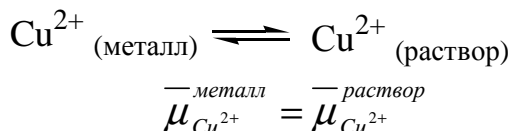
$$\sum_i \nu_i \overline{\mu}_i^1 = \sum_f \nu_f \overline{\mu}_i^2 \quad (4.1.3)$$

где $\overline{\mu}_i$ – электрохимический потенциал; ν – стехиометрический коэффициент электрохимической реакции; i – нижние индексы соответствуют исходным компонентам электрохимической реакции; f – конечным компонентам. У заряженных частиц (ионов) верхний индекс соответствует фазе. Для незаряженных частиц (молекул, атомов) $\overline{\mu} = \mu$ и указание фазы необязательно.

Так, для элемента Даниэля-Якоби при установлении электрохимического равновесия происходит выравнивание электрохимических потенциалов ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} в растворе и в кристаллической решетке металла. Тогда



$$\mu_{\text{Cu}^{2+}(\text{металл})} + Z_{\text{Cu}^{2+}} \cdot F \cdot \varphi_{\text{металл}} = \mu_{\text{Cu}^{2+}(\text{раствор})} + Z_{\text{Cu}^{2+}} \cdot F \cdot \varphi$$

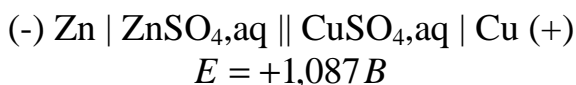


$$\mu_{\text{Cu}^{2+}(\text{металл})} + Z_{\text{Cu}^{2+}} \cdot F \cdot \varphi_{\text{металл}} = \mu_{\text{Cu}^{2+}(\text{раствор})} + Z_{\text{Cu}^{2+}} \cdot F \cdot \varphi$$

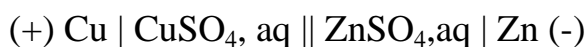
Э.д.с. элементов может быть положительной и отрицательной.

Если схема записана так, что правый электрод заряжен “+”, а левый “-”, то **э.д.с. такой цепи будет положительная.**

Пример: схема элемента Даниэля-Якоби:

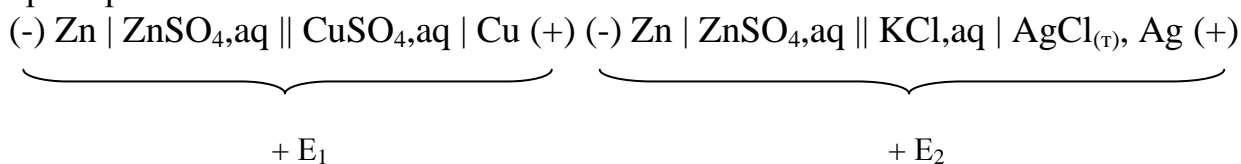


Если схема цепи записана так, что правый электрод заряжен отрицательно “-”, а левый положительно “+”, то **э.д.с. такой цепи будет отрицательной.**



Суммарная э.д.с. электрохимической цепи равна алгебраической сумме положительных и отрицательных э.д.с. отдельных элементов.

Пример 1:

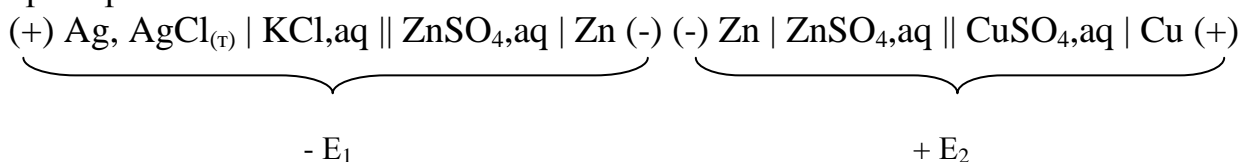


$$E_1 = +1,087 \text{ В};$$

$$E_2 = +0,985 \text{ В};$$

$$E = E_1 + E_2 = 1,087 + 0,985 = 2,072 \text{ В}$$

Пример 2:



$$E_1 = -1,087 \text{ В};$$

$$E_2 = +0,985 \text{ В};$$

$$E = -E_1 + E_2 = -1,087 + 0,985 = -0,102 \text{ В}$$

4.2. Методы измерения э.д.с. Нормальный элемент Вестона

Измерить э.д.с. гальванического элемента непосредственно очень сложно, так как при работе элемента его э.д.с. постоянно меняется из-за протекания электрохимической реакции на границе электрод/раствор, что приводит к изменению концентрации раствора электролита, состава электрода (растворение или восстановление электродов). Поэтому необходимо создать такие условия, при которых реакция в элементе

протекала бы бесконечно медленно, а значит можно предположить, что он находится в состоянии равновесия, и рассчитать его постоянное равновесное значение э.д.с. Для точного измерения равновесной величины э.д.с. элемента необходимо использовать компенсационный метод.

Компенсационный метод – заключается в том, что исследуемый элемент включается последовательно против внешней разности потенциалов (аккумулятора) так, чтобы э.д.с. аккумулятора была равна (т. е. скомпенсирована) э.д.с. исследуемого элемента. Тогда, ток в цепи будет отсутствовать и можно считать, что электрохимические процессы в элементе протекают бесконечно медленно, элемент вырабатывает бесконечно малую силу тока и находится в состоянии равновесия. В этих условиях можно измерить равновесную э.д.с. данного элемента.

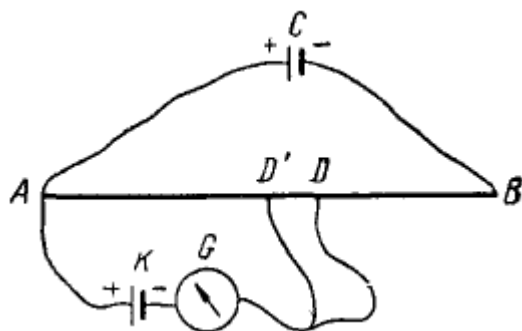


Рис. 4.2.1. - Схема установки для измерения э.д.с. Сравнительный метод или метод Дюбуа-Реймонда и Кларка:

AB – реохорд (однородная проволока с одинаково большим сопротивлением по всей длине; при этом условии падение напряжения от A до B пропорционально длине проволоки);

C – внешняя разность потенциалов (аккумулятор – источник тока), э.д.с. которой равна $E_{ак}$;

D – подвижный контакт на реохорде AB , соединенный с концом реохорда A через гальванометр G и исследуемый элемент K ;

G – гальванометр предназначен для фиксирования тока в контуре $AKGD$;

K – исследуемый элемент с неизвестной э.д.с. (E_x), которую необходимо измерить.

Принцип измерения э.д.с.: смещаем подвижный контакт D на реохорде AB до тех пор пока не будет достигнута **точка компенсации**, когда стрелка гальванометра покажет нулевое значение, что будет соответствовать отсутствию тока в контуре $AKGD$. При таком положении и аккумулятор, и исследуемый элемент K создают между точками A и D одинаковую разность потенциалов.

Элемент K создаст разность потенциалов между т. A и т. D равную всей его э.д.с. E_x , так как присоединен к точкам A и D . Аккумулятор C создаст

разность потенциалов равную всей его э.д.с. $E_{ак}$ на участке AB , тогда на участке AD он создаст разность потенциалов равную X :

$$\begin{aligned} &AB - E_1 \\ &AD - X \\ &X = \frac{AD}{AB} E_1 \end{aligned}$$

Поскольку разности потенциалов на участке AD , создаваемые K и C равны, то $E=X$, тогда:

$$E_x = \frac{AD}{AB} E_{ак}. \quad (4.2.1)$$

Непосредственно из уравнения (4.2.1) величина E_x вычислена быть не может, так как неизвестно значение $E_{ак}$. Если вместо исследуемого элемента K включить нормальный элемент Вестона с известной и постоянной э.д.с. равной E_0 , то положение контакта D соответствующего точке компенсации, изменится и переместится в какую-то точку D' , тогда:

$$E_0 = \frac{AD'}{AB} E_x \quad (4.2.2)$$

Из уравнений (4.2.1) и (4.2.2) находим э.д.с. гальванического элемента:

$$E_x \frac{AB}{AD} = E_{ак};$$

$$E_0 \frac{AB}{AD'} = E_{ак};$$

Тогда

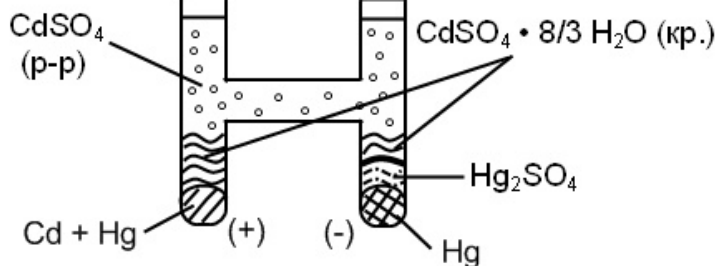
$$E_x \frac{AB}{AD} = E_0 \frac{AB}{AD'}$$

$$E_x = \frac{AD}{AD'} E_0 \quad (4.2.3)$$

где AD и AD' – отрезки, длину которых определяют по линейке.

Нормальный элемент Вестона. Применяется при измерении э.д.с. элементов. Элемент Вестона изготовлен из стеклянных трубочек в виде Н-образной формы. В нижнюю часть (в электроды) впаяны платиновые контакты.

Правая половина элемента: это ртутный электрод, покрытый пастой из твердой соли Hg_2SO_4 в насыщенном растворе $CdSO_4$ (с кристаллами $CdSO_4 \cdot 8/3 H_2O$).



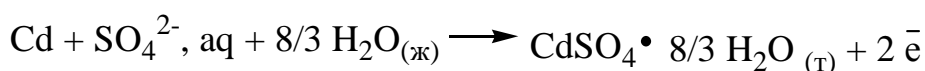
Левая часть: это электрод, состоящий из амальгамы кадмия (раствор кадмия в ртути 12,5 % Cd + 87,5 % Hg), сверху которого

лежит слой кристаллогидрата $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$.

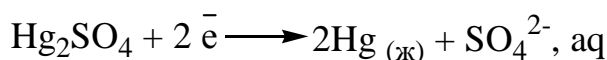
Весь элемент заполнен насыщенным раствором CdSO_4 с кристаллами $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$.

Электрохимические реакции, протекающие в элементе Вестона:

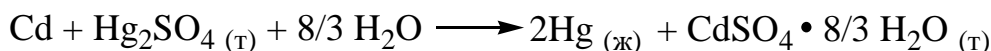
К (-):



A(+):



Общая реакция:



При работе нормальный элемент Вестона может длительное время сохранять постоянную э.д.с. Это связано с тем, что оба электрода погружены в насыщенный раствор CdSO_4 с кристаллами $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$, а значит поддерживается постоянная концентрация ионов. При $T = 20^\circ \text{C}$ величина э.д.с. $E = 1,01830 \text{ В}$.

Для других температур E определяется по уравнению:

$$E = 1,01830(1 - 4,06 \cdot 10^{-5}(t - 20) - 9,5 \cdot 10^{-7}(t - 20)^2 + 1 \cdot 10^{-8}(t - 20)^3) \quad (4.2.4)$$

где t – температура в $^\circ \text{C}$. Уравнение справедливо в интервале температур от 0 до 40°C .

Известен также ненасыщенный элемент Вестона, который не содержит в растворе твердой соли $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$. Э.д.с. сохраняется постоянной за счет того, что концентрация раствора постоянна из-за тщательной герметизации элемента.

4.3. Термодинамика гальванического элемента

Применение II закона термодинамики в электрохимической цепи (уравнение Гиббса-Гельмгольца). Пусть при протекании в гальваническом элементе химической реакции на каждом электроде выделяется или растворяется 1 моль-экв вещества (ионов). Заряд, который несет 1 моль-экв ионов равен числу Фарадея $F = 96485 \text{ Кл}$. Тогда количество электричества, которое несет 1 моль-экв ионов определенного вида равно $n \cdot F$.

Пусть обратимый элемент (например, элемент Даниэля-Якоби) работает самопроизвольно и обратимо. Тогда, согласно II закону термодинамики уменьшение энергии Гиббса равно максимально полезной работе:

$$-\Delta G = A_{\max} \quad (4.3.1)$$

где $\Delta G < 0$, поскольку процесс самопроизвольный.

Максимально полезная работа элемента равна произведению э.д.с. элемента на количество прошедшего через него электричества:

$$A_{\max} = nFE \quad (4.3.2)$$

Тогда

$$-\Delta G = A_{\max} = nFE.$$

В результате подстановки **II закон термодинамики применительно к электрохимической цепи** будет иметь следующий вид:

$$\Delta G = -nFE \quad (4.3.3)$$

где n - число электронов участвующих в электрохимической реакции; ΔG – изменение энергии Гиббса для химической реакции, протекающей в гальваническом элементе.

Производная ΔG по температуре T дает значения энтропии ΔS :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p &= -nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -\Delta S \\ \Delta S &= nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \end{aligned} \quad (4.3.4)$$

где ΔS - изменение энтропии для химической реакции, протекающей в гальваническом элементе; $\frac{\partial E}{\partial T}$ - температурный коэффициент э.д.с.

Если $\frac{\partial E}{\partial T} \leq 0$, то химическая реакция протекающая в элементе, может

быть только экзотермической;

$\frac{\partial E}{\partial T} > 0$, то химическая реакция в элементе может быть как экзо-,

так и эндотермической.

Измерив э.д.с. элемента и ее температурный коэффициент, можно найти ΔG и ΔS для суммарного процесса, протекающего в элементе.

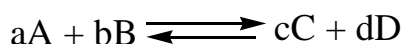
Изменение энтальпии для химической реакции в элементе вычисляют, используя уравнение Гиббса-Гельмгольца:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ \Delta G &= \Delta H - T \frac{\partial}{\partial T}(\Delta G)_p \\ \Delta H &= \Delta G - T \cdot \frac{\partial}{\partial T}(\Delta G)_p = -nFE + nFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \end{aligned}$$

Уравнение Гиббса-Гельмгольца применительно к электрохимической цепи:

$$\Delta H = -nFE + nFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \quad (4.3.5)$$

Равновесие в электрохимической цепи (уравнение Нернста). Поскольку мы рассматриваем обратимый элемент, то в определенный момент времени в нем устанавливается равновесное состояние:



Найдем взаимосвязь э.д.с. такого элемента E с ΔG (изобарным потенциалом) и K_a (константой равновесия реакции, протекающей в элементе). Величина ΔG связана с K_a посредством уравнения изотермы химической реакции:

$$\begin{aligned} \Delta G &= RT \left(\ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} - \ln K_a \right) \\ -\Delta G &= RT \left(\ln K_a - \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right) \end{aligned}$$

Тогда

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} = \frac{RT}{nF} \ln K_a - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

Если активности всех участников реакции равны $a_A = a_B = a_C = a_D = 1$, то э.д.с. элемента называется **стандартной** и обозначается как E^0 :

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K_a \quad (4.3.6)$$

Тогда для равновесной электрохимической цепи получаем **уравнение Нернста для э.д.с. обратимого элемента:**

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (4.3.7)$$

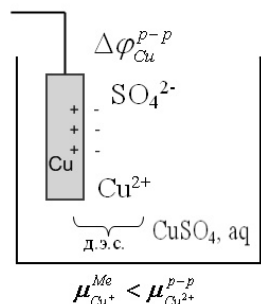
5. Электродные потенциалы. Типы электродов

5.1. Возникновение скачков потенциала на границе фаз

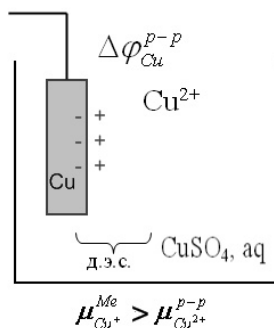
При соприкосновении проводников I и II рода, то есть на границе электрод/раствор электролита может возникать двойной электрический

слой (д.э.с.). Наличие д.э.с. приводит к возникновению скачка потенциала на границе фаз.

Рассмотрим пути образования д.э.с. на примере медного электрода, погруженного в раствор CuSO_4 (водн.).



1) Пусть концентрация раствора CuSO_4 такова, что химический потенциал ионов Cu в металле меньше, чем в растворе: $\mu_{\text{Cu}^+}^{\text{Me}} < \mu_{\text{Cu}^{2+}}^{p-p}$. Тогда при погружении металла в раствор часть ионов Cu^{2+} из раствора переходит на металл, создав на нем положительный заряд. Положительные ионы Cu^{2+} на поверхности электрода притягивают к себе анионы из раствора SO_4^{2-} . Образуется **ионный д.э.с.**



2) пусть концентрация CuSO_4 такова, что $\mu_{\text{Cu}^+}^{\text{Me}} > \mu_{\text{Cu}^{2+}}^{p-p}$. В этом случае наблюдается обратный процесс: переход ионов Cu^{2+} из кристаллической решетки металла в раствор. Электрод окажется заряженным отрицательно. Отрицательно заряженный электрод из раствора будет притягивать к себе катионы Cu^{2+} из раствора. При этом также образуется **ионный д.э.с.**

На границе электрод/раствор электролита в ионных д.э.с. возникает скачок потенциала $\Delta\varphi_{\text{Me}}^{p-p}$, так называемый гальвани-потенциал.

3) пусть концентрация раствора CuSO_4 такова, что $\mu_{\text{Cu}^+}^{\text{Me}} = \mu_{\text{Cu}^{2+}}^{p-p}$, тогда на границе электрод / раствор **не образуется ионный д.э.с.**

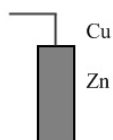
Раствор электролита, имеющий концентрацию, при которой химический потенциал ионов в металле и растворе одинаков, называется **нулевым раствором**.

Потенциал электрода, погруженного в нулевой раствор электролита, называется **потенциалом нулевого заряда**. Однако, несмотря на отсутствие д.э.с., величина потенциала нулевого заряда не равна нулю: $\Delta\varphi_{\text{Me}}^{\text{нул.}p-p} \neq 0$.

Рассмотрим основные виды скачков потенциала, возникающих на границе соприкосновения двух фаз:

1. **Гальвани-потенциал** ($\Delta\varphi$) – это разность электрических потенциалов между двумя точками в разных фазах. Экспериментально гальвани-потенциал не определяется. Гальвани-потенциал может возникать на границе соприкосновения следующих фаз:

а) **Гальвани-потенциал на границе $\text{Me}_1 - \text{Me}_2$.**



$$\Delta\varphi_{\text{Zn}}^{\text{Cu}} = \psi_{\text{Cu}} - \psi_{\text{Zn}},$$

где ψ_{Cu} , ψ_{Zn} – электрические потенциалы соответствующих металлов.

б) Гальвани-потенциал на границе Ме-раствор:



$\Delta\varphi_{Cu}^{p-p}$ возникает в ионном д.э.с.

в) Гальвани-потенциал на границе Ме-диэлектрик:



Ионный д.э.с. не образуется ($\Delta\varphi_{Me}^{p-p}$). Нулевой водный раствор $CuSO_4$ можно рассматривать как диэлектрик – воду. Тогда скачок потенциала на границе металл-диэлектрик (нулевой раствор) обусловлен адсорбцией диполей воды на поверхности электрода.

$\Delta\varphi_{Me}^{диэл.}$ возникает в адсорбционном д.э.с.; $\Delta\varphi_{Me}^{нул.p-p} \neq 0$.

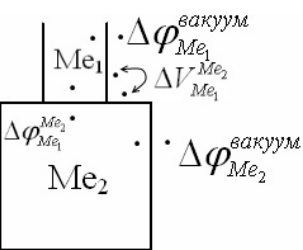
Тогда можно сказать, что потенциал нулевого заряда равен $\Delta\varphi_{Me}^{диэл.}$ в адсорбционном д.э.с.

г) Гальвани-потенциал на границе Ме-вакуум.

Электронны в металле обладают кинетической энергией при любых T . Поэтому так называемый электронный газ выходит за пределы кристаллической решетки. На поверхности металла возникает избыточный отрицательный заряд, а изнутри – избыточный положительный. Это приводит к образованию на поверхности металла д.э.с. и следовательно к скачку потенциала $\Delta\varphi_{Me}^{вакуум}$ в д.э.с. (за счет выхода электронного газа).

2. Вольт-потенциал (или контактный потенциал) ΔV – это разность потенциалов между двумя точками, находящимися в одной фазе. Измеряется экспериментально как разность потенциалов между двумя точками вблизи поверхностей двух металлов, находящихся в одной (например, вакуум или диэлектрик) фазе. Вольт-потенциал представляет собой алгебраическую сумму гальвани-потенциалов. Существуют следующие типы потенциала:

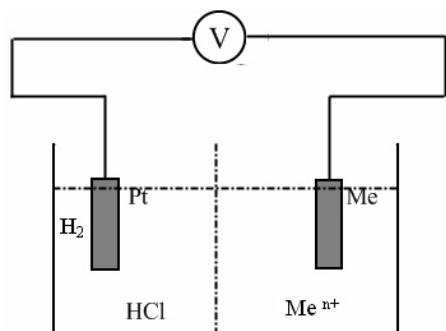
а) Вольт-потенциал на поверхности Me_1 - Me_2 в вакууме.



Вольт-потенциал между двумя точками на поверхности двух металлов в вакууме равен сумме внутренней и внешней контактной разности потенциалов:

$$\Delta V_{Me_1}^{Me_2} = \underbrace{\Delta\varphi_{Me_2}^{вакуум} - \Delta\varphi_{Me_1}^{вакуум}}_{\text{внешняя контактная разность потенциалов между границами } Me_2\text{-вакуум и } Me_1\text{-вакуум.}} + \underbrace{\Delta\varphi_{Me_1}^{Me_2}}_{\text{внутренняя контактная разность потенциалов на границе } Me_1\text{-}Me_2.}$$

б) Вольта-потенциал на поверхности Me_1 - Me_2 в диэлектрике (нулевой раствор).



$$\Delta V_{Me_1}^{Me_2} = \underbrace{\Delta \varphi_{Me_2}^{диэл.} - \Delta \varphi_{Me_1}^{диэл.}}_{\text{внешняя контактная разность потенциалов}} + \underbrace{\Delta \varphi_{Me_1}^{Me_2}}_{\text{внутренняя контактная разность потенциалов}}$$

$$\Delta V_{Me_1}^{Me_2} \approx \Delta V_{Me_1}^{Me_2} \text{ (нул. } p-p \text{)}$$

Тогда, с учетом Вольта-потенциала, э.д.с. элемента, состоящего из электродов, опущенных в ненулевые водные растворы равна сумме разности гальвани-потенциалов в ионных д.э.с. на границе электрод-раствор ($\Delta \varphi_{Me_2}^{p-p} - \Delta \varphi_{Me_1}^{p-p}$) и Вольта-потенциала на поверхности Me_1 - Me_2 (электрод-металлический контакт) ($\Delta V_{Me_1}^{Me_2}$) в воде:

$$E = \Delta \varphi_{Me_2}^{p-p} - \Delta \varphi_{Me_1}^{p-p} + \Delta V_{Me_1}^{Me_2}$$

Поскольку величина $\Delta V_{Me_1}^{Me_2}$ очень мала по сравнению с $\Delta \varphi_{Me_2}^{p-p} - \Delta \varphi_{Me_1}^{p-p}$, то при записи его как правило не учитывают:

$$E = \Delta \varphi_{Me_2}^{p-p} - \Delta \varphi_{Me_1}^{p-p} \quad (5.1.1)$$

5.2. Электродный потенциал

На границе электрод-раствор возникает скачок потенциала, который называют **электродным потенциалом (φ , В)**.

Электродный потенциал, как и разность потенциалов между двумя точками в разных фазах, экспериментально *определить невозможно*. Поэтому φ измеряют косвенно через э.д.с. элемента компенсационным методом.

Исходя из вышеизложенного, электродному потенциалу можно дать следующее определение:

электродным потенциалом электрода называется э.д.с. элемента, состоящего из исследуемого электрода справа и стандартного электрода слева.

Стандартным электродом (или электродом сравнения) называют обратимый водородный электрод, в котором газообразный водород, находящийся под давлением 1 атм., насыщает платиновый электрод, погруженный в раствор с активностью равной 1. В качестве раствора используют HCl_{aq} или H_2SO_{4aq} .

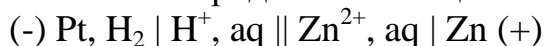
Электродный потенциал стандартного водородного электрода равен 0:

$$\varphi^0 = 0$$

Согласно определению, э.д.с. такого элемента равна электродному потенциалу определяемого электрода:

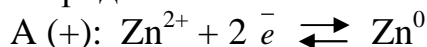
$$E = \varphi_n - \varphi_l = \varphi - 0 = \varphi$$

Пример: рассмотрим цинковый электрод. В этом случае составляется элемент согласно определению электродного потенциала:



$$E = \varphi_n - \varphi_l = \varphi_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}} - \varphi_{\text{Pt, H}_2 / \text{H}^+} = \varphi_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}}$$

Реакция, протекающая на электроде:



Величина и знак электродного потенциала равны э.д.с. составленного элемента. Поскольку в элементе справа (+), а слева (-), то э.д.с. такого элемента положительна ($E = 0,763\text{В}$), а значит положителен и потенциал цинкового электрода $E = 0,763\text{В}$. Электродный потенциал записывается следующим образом:

$$\text{Zn}^{2+}, \text{aq} \mid \text{Zn}; \quad \varphi_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}} = 0,763\text{В}.$$

При записи электродного потенциала необходимо писать сочетание электрод-раствор в том же порядке, что и в элементе.

Величина электродного потенциала зависит от концентрации электролита. Данную зависимость можно вывести, используя методы термодинамики (вывод термодинамический).

Определим потенциал металлического электрода, погруженного в свой раствор. Составим соответствующий элемент:



Э.д.с. данного элемента равна:

$$E = \varphi_n - \varphi_l = \varphi_{\text{Me}^{n+} / \text{Me}} - \varphi_{\text{Pt, H}_2 / \text{H}^+} = \varphi_{\text{Me}^{n+} / \text{Me}};$$

Поскольку $E = -\frac{\Delta G}{nF}$, то

$$\varphi_{\text{Me}^{n+} / \text{Me}} = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (5.2.1)$$

В уравнении (5.2.1) величины n и F известны, необходимо найти изменение энергии Гиббса для обратимой реакции протекающей на металлическом электроде:



Поскольку $\Delta G = (\sum v_{\text{кон}} \mu_{\text{кон}}) - (\sum v_{\text{исх}} \mu_{\text{исх}})$, то согласно уравнению (5.2.2) имеем:

$$\Delta G = \mu_{\text{Me}} - \mu_{\text{Me}^{n+}}$$

где $\mu_{Me} = \mu_{Me}^0$ (при постоянных T и P в чистом металле);
 $\mu_{Me^{n+}} = \mu_{Me^{n+}}^0 + RT \ln a_{Me^{n+}}$.

$$\Delta G = \mu_{Me} - \mu_{Me^{n+}} = \mu_{Me}^0 - \mu_{Me^{n+}}^0 - RT \ln a_{Me^{n+}};$$

$$\varphi_{Me^{n+}/Me} = -\frac{\Delta G}{nF} = -\underbrace{\frac{\mu_{Me}^0 - \mu_{Me^{n+}}^0}{nF}}_{\varphi_{Me^{n+}/Me}^0} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}}$$

$$\varphi_{Me^{n+}/Me}^0 = -\frac{\mu_{Me}^0 - \mu_{Me^{n+}}^0}{nF}$$

$\varphi_{Me^{n+}/Me}^0$ - **стандартный электродный потенциал** – это потенциал электрода, погруженного в раствор с активностью ионов равной 1. Величина φ^0 зависит от T и при $T = const$ и $P = const$ величина φ^0 тоже постоянна.

Тогда

$$\varphi_{Me^{n+}/Me} = \varphi_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}} \quad (5.2.3)$$

Выражение (5.2.3) является **уравнением Нернста для электродного потенциала**.

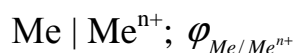
Для разбавленных растворов $a_{Me^{n+}} = C_{Me^{n+}}$, тогда уравнение Нернста примет вид:

$$\varphi_{Me^{n+}/Me} = \varphi_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_{Me^{n+}} \quad (5.2.4)$$

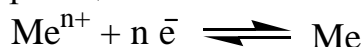
5.3. Типы электродов

Электроды в зависимости от того относительно какого иона они обратимы делятся на два класса – **электроды первого и второго рода**, иначе называемые **индикаторными электродами**, поскольку их потенциал однозначно зависит от концентрации определенного вида ионов в растворе.

- 1) **Электроды I рода** – представляет собой металл, погруженный в раствор, содержащий ионы этого же металла. Электроды I рода обратимы относительно катионов. Записываются как

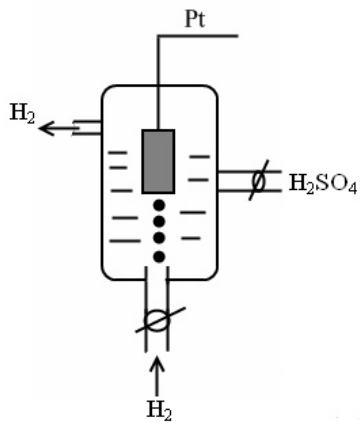


На электроде протекает реакция



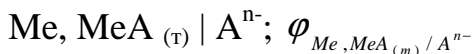
Потенциал электрода согласно уравнению (5.2.3) зависит от активности катиона:

$$\varphi_{Me/Me^{n+}} = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{+}$$



Пример: серебряный электрод ($\text{Ag} \mid \text{Ag}^+$); медный электрод ($\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+}$); водородный электрод ($\text{Pt}, \text{H}_2 \mid \text{H}^+$).

2) Электроды II рода – представляют собой металл, покрытый слоем малорастворимой соли и погруженный в раствор, насыщенный этой солью и содержащий другую легкорастворимую соль с тем же анионом. Обратимы относительно анионов. Записываются как



На электроде протекает реакция:



Потенциал электрода зависит от активности аниона:

$$\varphi_{\text{Me}, \text{MeA}_{(м)} / \text{A}^{n-}} = \varphi^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{-}$$

Пример: каломельный электрод ($\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(т)} \mid \text{Cl}^-$); хлорсеребряный электрод ($\text{Ag}, \text{AgCl}_{(т)} \mid \text{Cl}^-$).

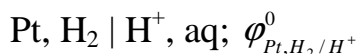
Рассмотрим другие типы электродов.

Электроды сравнения

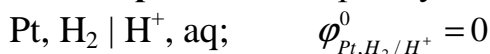
Электрод сравнения – это электрод, у которого точно известен электродный потенциал. С электродами сравнения сравнивают другие электроды, чей потенциала необходимо установить.

Электроды сравнения бывают следующие:

I. Стандартный водородный (газовый) электрод – является основным электродом сравнения. Представляет собой платинированную платиновую пластинку погруженную в водный раствор HCl или серной кислоты H_2SO_4 . Через раствор пропускается ток чистого H_2 под постоянным давлением. Записывается как

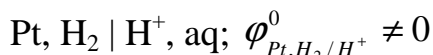


а) если давление H_2 равно 1 атм., а активность раствора равна 1, то это **стандартный водородный электрод** для которого условно считают что.



$$P = 1 \text{ атм.} \quad a_{\text{H}^+} = 1$$

б) если $P_{\text{H}_2} \neq 1 \text{ атм.}$, $a_{\text{H}^+} \neq 1$, то это **нестандартный водородный электрод**:



$$P \neq 1 \text{ атм.} \quad a_{\text{H}^+} \neq 1$$

На электроде протекает следующая обратимая электрохимическая реакция:



Видно, что водородный электрод обратим относительно катиона. Выведем уравнение для электродного потенциала нестандартного водородного электрода. Для этого составляем элемент, у которого слева стандартный водородный электрод с $\varphi_{\text{Pt}, \text{H}_2 / \text{H}^+}^0 = 0$, а справа обычный водородный электрод с определенным потенциалом $\varphi_{\text{Pt}, \text{H}_2 / \text{H}^+}$. Тогда э.д.с. такого элемента равна:

$$E = \varphi_{\text{Pt}, \text{H}_2 / \text{H}^+} - \varphi_{\text{Pt}, \text{H}_2 / \text{H}^+}^0 = \varphi_{\text{Pt}, \text{H}_2 / \text{H}^+} - 0;$$

$$E = \varphi_{\text{Pt}, \text{H}_2 / \text{H}^+}$$

$$\text{Поскольку } E = -\frac{\Delta G}{zF} \text{ и } z = 1, \text{ то } \varphi_{\text{Pt}, \text{H}_2 / \text{H}^+} = -\frac{\Delta G}{zF}.$$

Изменение энергии Гиббса $\Delta G = (\sum v_{\text{кон}} \mu_{\text{кон}}) - (\sum v_{\text{исх}} \mu_{\text{исх}})$ согласно уравнению (5.3.1) равно:

$$\Delta G = \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2} - \mu_{\text{H}^+}$$

где $\mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{H}_2}^0 + RT \ln p_{\text{H}_2}$ (для газообразного состояния);
 $\mu_{\text{H}^+} = \mu_{\text{H}^+}^0 + RT \ln a_{\text{H}^+}$ (в растворе).

Тогда

$$\Delta G = \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2}^0 + RT \ln p_{\text{H}_2}^{1/2} - \mu_{\text{H}^+}^0 - RT \ln a_{\text{H}^+} = \left(\frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2}^0 - \mu_{\text{H}^+}^0 \right) + RT \ln p_{\text{H}_2}^{1/2} - RT \ln a_{\text{H}^+}$$

$$\varphi_{\text{Pt}, \text{H}_2 / \text{H}^+} = -\underbrace{\frac{\frac{1}{2}(\mu_{\text{H}_2}^0 - \mu_{\text{H}^+}^0)}{1 \cdot F}}_{\varphi^0 = 0} + \frac{RT}{1 \cdot F} \ln a_{\text{H}^+} - \frac{RT}{1 \cdot F} \ln p_{\text{H}_2}^{1/2}$$

$$\varphi_{\text{Pt}, \text{H}_2 / \text{H}^+} = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}} \quad (5.3.2)$$

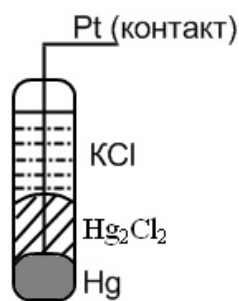
Из уравнения (5.3.2) видно, потенциал водородного электрода уменьшается с повышением давления H_2 на электроде.

Поскольку $p\text{H} = -\lg a_{\text{H}^+}$, то уравнение (5.3.2) примет вид:

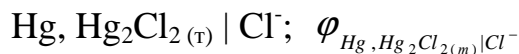
$$\varphi_{\text{Pt}, \text{H}_2 / \text{H}^+} = \varphi^0 - 0,0591 p\text{H} - 0,0296 p_{\text{H}_2} \quad (5.3.3)$$

II. Каломельный электрод: более простое устройство, служит вспомогательным электродом сравнения, его потенциал точно известен относительно стандартного электрода. Представляет собой ртутный

электрод, покрытый труднорастворимой солью Hg_2Cl_2 – каломелью и погруженный в раствор, насыщенный этой же солью (каломелью) и содержащий другую легкорастворимую соль с тем же анионом хлорид калия KCl .



Записывается как:



На электроде протекает реакция:



Каломельный электрод обратим относительно аниона. Используя уравнение Нернста (5.2.3), запишем выражение для электродного потенциала:

$$\varphi_{\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{м})} \mid \text{Cl}^-} = \varphi^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Hg}_2^{2+}}$$

Поскольку раствор насыщен труднорастворимой каломелью, то произведение активностей ионов будет постоянно: $a_{\text{Hg}_2^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2 = \text{const}$, а

значит $a_{\text{Hg}_2^{2+}} = \frac{\text{const}}{a_{\text{Cl}^-}^2}$.

Тогда

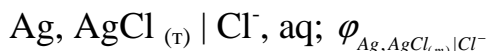
$$\varphi_{\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{м})} \mid \text{Cl}^-} = \underbrace{\varphi^0 + \frac{RT}{2F} \ln \text{const}}_{\varphi^0} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}^-}^2$$

$$\varphi_{\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{м})} \mid \text{Cl}^-} = \varphi^0 - \frac{RT}{2F} a_{\text{Cl}^-}^2 \quad (5.3.4)$$

Из уравнения (5.3.4) видно, что потенциал каломельного электрода зависит от активности Cl^- (которая задается концентрацией соли KCl). Если используется 1н раствор KCl , то электрод называется нормальным каломельным, если 0,1 н – децинормальным, если насыщенный раствор KCl , то насыщенным каломельным электродом.

III. Хлорсеребряный электрод: также используется в качестве электрода сравнения. Представляет собой серебряный электрод, покрытый малорастворимой солью AgCl и погруженный в раствор, насыщенный этой солью и содержащий другую легкорастворимую соль с тем же анионом KCl .

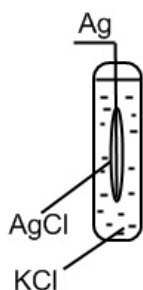
Записывается как:



На электроде протекает реакция:



Уравнение для электродного потенциала равно:



$$\varphi_{Ag, AgCl(m)|Cl^-} = \varphi^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad (5.3.5)$$

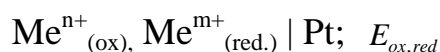
Из уравнения (5.3.5) видно, что хлорсеребряный электрод обратим относительно аниона Cl^- .

Окислительно-восстановительные электроды

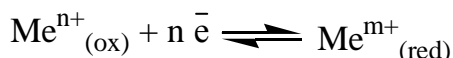
Рассмотрим другой тип электродов, у которых электрохимические реакции получения или отдачи электронов не связаны с окислением или восстановлением электродов. В таких электродах электрохимические реакции связаны с изменением валентности ионов в растворе. *Электрод обменивается с электролитом не ионами, а электронами. Это так называемые окислительно-восстановительные электроды.*

Окислительно-восстановительные электроды представляют собой инертный металл, погруженный в раствор, который содержит окисленную и восстановленную форму металла. Инертный металл обменивается с раствором электролита не ионами, а электронами.

Записывается как:



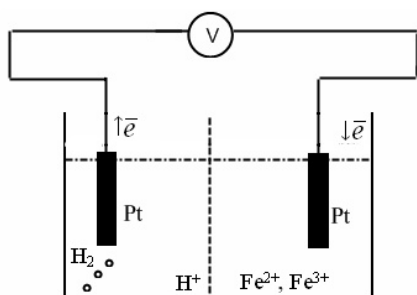
На электроде протекает реакция:



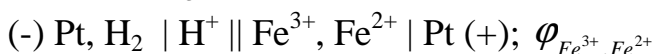
Потенциал окислительно-восстановительного электрода зависит от активностей окисленной и восстановленной формы ионов:

$$\varphi_{ox,red} = \varphi^0_{ox,red} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (5.3.6)$$

Потенциал окислительно-восстановительного электрода называется **окислительно-восстановительным** или **редокспотенциалом**.



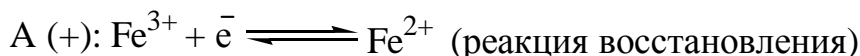
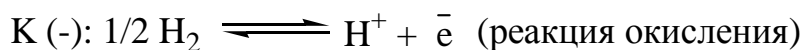
Пример: для определения окислительно-восстановительного потенциала составим следующий электрохимический элемент – слева стандартный водородный электрод, а справа окислительно-восстановительный электрод – платина, погруженная в раствор, содержащий $FeCl_2$ и $FeCl_3$.



$$P_{H_2} = 1; a_{H^+} = 1$$

Атомы платины не участвуют в электродном процессе, а служат лишь переносчиками электронов. От платинового электрода электроны переходят к ионам Fe^{3+} и восстанавливают их до Fe^{2+} .

В элементе протекают следующие электрохимические реакции:



Поскольку $\varphi^0 = 0$ на катоде, то для расчета будем учитывать реакцию только на аноде.

Тогда

$$E = \varphi_{ox,red} - \varphi_{Pt,H_2/H^+}^0 = \varphi_{ox,red} - 0 = \varphi_{ox,red}; \quad E = \varphi_{ox,red};$$

Согласно уравнению (4.3.7) имеем:

$$\varphi_{ox,red} = \varphi_{ox,red}^0 - \frac{RT}{zF} \ln K_a = \varphi_{ox,red}^0 - \frac{RT}{1F} \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}}$$

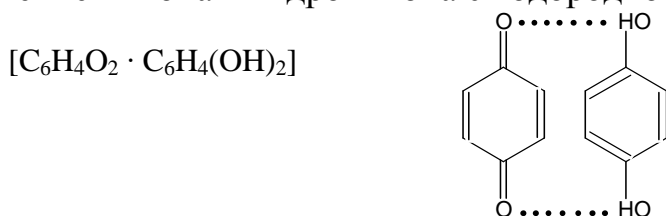
$$\varphi_{ox,red} = \varphi_{ox,red}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} \quad (5.3.7)$$

Окислительно-восстановительные электроды могут быть составлены и на основе органических окислительно-восстановительных систем. Особый интерес представляет хингидронный электрод.

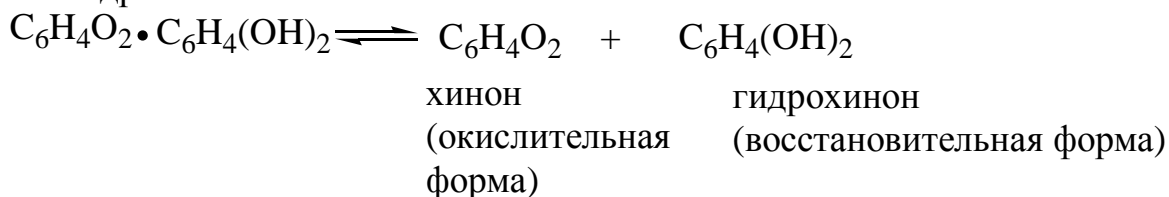
Хингидронный электрод – это платиновый электрод, погруженный в раствор хингидрона (насыщенный раствор с кристалликами хингидрона):



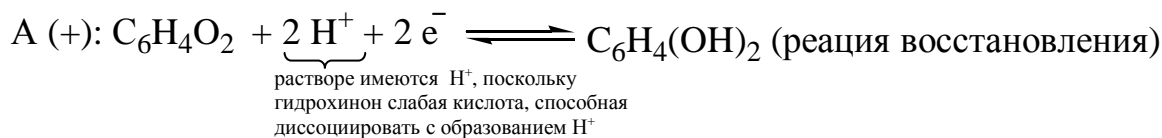
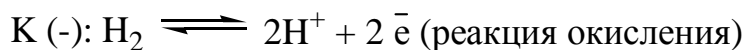
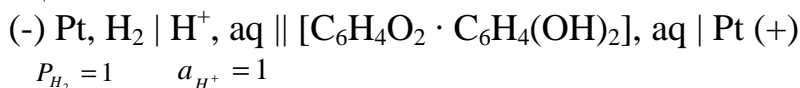
Органическое соединение хингидрон – это труднорастворимое в воде соединение хинона и гидрохинона с водородной связью.



В растворе хингидрон частично распадается (то есть диссоциирует) на хинон и гидрохинон:



Для определения электродного потенциала хингидронного электрода составим следующий гальванический элемент:



Тогда:

$$E = \varphi_{x,z} - \varphi_{Pt,H_2/H^+}^0 = \varphi_{x,z} - 0; \quad E = \varphi_{x,z}$$

Рассмотрим $\varphi_{x, z}$ для правого электрода. Согласно уравнению Нернста (4.3.7) для э.д.с. обратимого элемента будем иметь следующее:

$$\varphi_{x, z} = \varphi_{x, z}^0 - \frac{RT}{zF} \ln K_a = \varphi_{x, z}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_x \cdot a_{H^+}^2}{a_z}$$

В насыщенном растворе хингидрона соотношение $C_x : C_z = 1$ постоянно, а значит и $a_x : a_z = \text{const} = 1$. Тогда

$$\varphi_{x, z} = \varphi_{x, z}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \quad (5.3.8)$$

или

$$\varphi_{x, z} = \varphi_{x, z}^0 - 0,0591 \text{pH} \quad (5.3.9)$$

Потенциал хингидронного электрода зависит от a_{H^+} в растворителе и от температуры T . Хингидронный электрод нельзя использовать в щелочных растворах, так как гидрохинон, как слабая кислота, будет сильно диссоциировать на ионы и его концентрация будет непостоянной (то есть не будет соблюдаться соотношение $a_x : a_z = 1$).

5.4. Потенциометрия

Потенциометрия – это совокупность методов, позволяющих определять разные физико-химические величины и проводить количественный анализ на **основе измерений электродвижущих сил (э.д.с.)** разных электрохимических элементов (**метод э.д.с.**). Потенциометрически можно определять коэффициенты активности, константы равновесий разных химических реакций (в том числе константы диссоциации слабых электролитов, константы комплексообразования), произведение растворимости, рН, числа переноса и т.д. Определение физико-химических констант методом э.д.с. называется **прямой потенциометрией**. Способ установления конечной точки титрования по резкому изменению потенциала индикаторного электрода называется **потенциометрическим титрованием**.

Потенциометрическое титрование используют для определения концентраций электролитов, констант диссоциации, констант комплексообразования и т.д. Его можно применять в случае окрашенных или мутных растворов, где невозможно титрование с помощью индикаторов.

Для титрования используют цепи с переносом. Один из электродов – **индикаторный** – потенциал которого однозначно зависит от концентрации определяемых ионов, обратим относительно катионов или анионов вещества, которое титруется (или титранта), второй – **вспомогательный или электрод сравнения**, имеет постоянный потенциал, не изменяющийся в процессе титрования:

Индикаторный электрод/раствор// электрод сравнения

В ходе титрования к определенному объему исследуемого раствора добавляют небольшие порции титранта (V) и каждый раз изменяют э.д.с.

цепи. Точку эквивалентности определяют по резкому изменению (скачку) э.д.с. вблизи этой точки. Титрование продолжают до тех пор пока добавление щелочи уже не будет вызывать значимого изменения значения э.д.с.

Ход кривой титрования рассмотрим на примере кислотно-основного титрования. Как индикаторный используется электрод обратимый относительно ионов водорода. Это может быть водородный электрод (что на практике весьма не удобно), хингидронный (только в кислых и слабо щелочных средах) или стеклянный электрод. Как электрод сравнения часто используют хлор серебряный (или каломельный), потенциал которого достаточно постоянный и имеет малый температурный коэффициент:

Стеклянный электрод/ исследуемый раствор (H^+)// KCl/AgCl/Ag

Э.д.с. этой цепи равна разнице потенциалов стеклянного и хлор серебряного электродов, а также включает диффузионный потенциал. Но, поскольку потенциал хлор серебряного электрода остается постоянным, а диффузионный потенциал также изменяется незначительно, то их величины и стандартный потенциал стеклянного электрода можно объединить в одну постоянную E^0 . Тогда

$$E = \varphi_{\text{стекло} | H^+} - \varphi_{Ag, AgCl(m) | Cl^-} = \varphi_{\text{стекло} | H^+}^0 + \frac{2,3RT}{F} \lg a_{H^+} - \varphi_{Ag, AgCl(m) | Cl^-};$$

$$\varphi_{Ag, AgCl(m) | Cl^-} = const;$$

$$\varphi^0 = \varphi_{\text{стекло} | H^+}^0 - \varphi_{Ag, AgCl(m) | Cl^-};$$

$$E = \varphi^0 + \frac{2,3RT}{F} \lg a_{H^+} = \varphi^0 - \frac{2,3RT}{F} pH \quad (5.4.1)$$

Из уравнения (5.4.1) видно, что изменение E в процессе титрования пропорционально изменению pH , то есть ход кривой потенциометрического титрования в координатах $E - V$ полностью отвечает зависимости $pH - V$. Величину pH находят по шкале pH -метра.

При титровании слабых кислот скачок потенциала (или pH) на кривой титрования сильно размыт. Для точного нахождения точки эквивалентности строят дифференциальные кривые титрования (рис. 5.4.1б) в координатах $\frac{\Delta E}{\Delta V} \left(\frac{\Delta pH}{\Delta V} \right) - V$, на которых вместо перегиба (как на интегральных кривых (рис. 5.4.1а)) в точке эквивалентности появляется экстремум. Величина ΔV представляет собой определенное количество титранта ΔV , добавление которого к буферному раствору изменяет его pH на величину ΔpH . Значение ΔV находится как разность между текущим и предыдущим значением объема (V_T) титранта, а ΔpH - как разность между текущим и предыдущим значением pH буферного раствора.

Рассмотрим определение буферной емкости раствора и pH гидратообразования методом потенциометрического титрования.

Определение буферной емкости раствора. Сущность применяемого для определения буферной емкости метода потенциометрического титрования в том, что точка эквивалентности и концентрация раствора

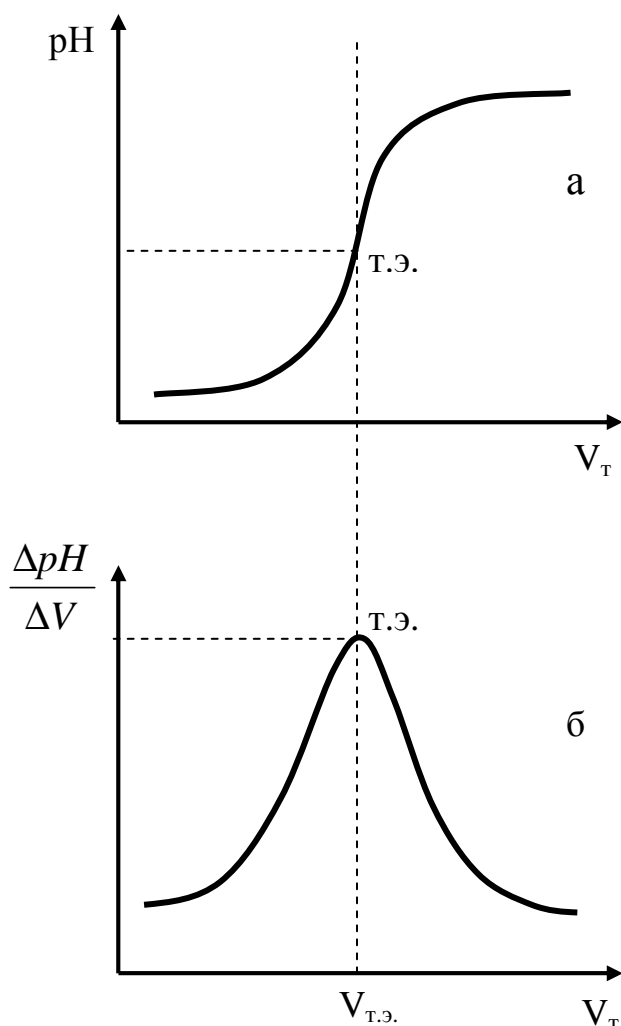


Рис. 5.4.1 – Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые потенциометрического титрования.

находятся по изменению потенциала индикаторного электрода, который пропорционален изменению рН (см. уравнение (5.4.1)).

Существуют растворы называемый **буферными**, добавление к которым некоторых количеств кислоты или основания не вызывает заметного изменения их рН.

Растворы такого типа представляют собой смеси слабых кислот и оснований с какой-либо их солью, образованной сильным основанием или кислотой. Например, $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$, $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$, $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$. Буферным действием обладают и индивидуальные кислоты и основания. Многие биологические системы являются буферными. Например, кровь человека и животных представляет собой сложную буферную систему с $\text{pH} = 7,3-7,4$. Постоянное рН крови поддерживается белками плазмы, гемоглобином, фосфатами, гидрокарбонатом натрия и др.

Значение рН буферного раствора, состоящего из кислоты (НА) и ее соли (КА) рассчитывают по уравнению:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{HA}} - \lg \frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{KA}}} \quad (5.4.2)$$

где K_{HA} – константа диссоциации кислоты.

Для буферного раствора, состоящего из слабого основания (ВОН) и его соли (ВА):

$$pH = 14 - pK_{BOH} + \lg \frac{C_{BOH}}{C_{BA}} \quad (5.4.3)$$

Чем больше концентрация компонентов буферного раствора и чем ближе отношение этих концентраций к единице, тем больше буферная емкость.

Противодействие раствора изменению концентрации ионов водорода при добавлении кислоты или щелочи определяют буферное действие раствора. Буферное действие данного раствора определяется его **буферной емкостью**, которая характеризуется числом моль-эквивалентов кислоты или основания, которое надо добавить к 1л раствора для изменения рН на единицу. **Буферную емкость (Б)** можно рассчитать по уравнению:

$$B = \frac{a}{\Delta pH} = \frac{C_{HCl} \cdot \Delta V_{HCl} \cdot 1000}{V_0 \cdot \Delta pH} \quad (\text{основной буфер}) \quad (5.4.4)$$

$$B = \frac{b}{\Delta pH} = \frac{C_{NaOH} \cdot \Delta V_{NaOH} \cdot 1000}{V_0 \cdot \Delta pH} \quad (\text{кислый буфер}) \quad (5.4.5)$$

где a , b – число молярных эквивалентов кислоты (HCl) или основания (NaOH); ΔpH – изменение рН при добавлении кислоты (ΔV_{HCl}) или основания (ΔV_{NaOH}) к объему буферного раствора (V_0).

Значение буферной емкости (Б) и зависимость ее от соотношения $\frac{C_{HA}}{C_{KA}}$ или $\frac{C_{BOH}}{C_{BA}}$ изучают по потенциометрическим кривым титрования (рис. 5.4.1).

Поскольку буферная емкость (Б) обратно пропорциональна ΔpH , то ее можно **определить графически** в каждой точке потенциометрической кривой титрования как величину, обратную тангенсу угла наклона касательной в этой точке к оси абсцисс. Наиболее точно определяется **максимальная буферная емкость (B_{\max})** в точке эквивалентности на дифференциальных кривых титрования (рис.5.4.1б) как

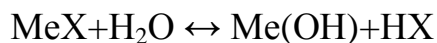
$$B_{\max} = \frac{1}{\left(\frac{\Delta pH}{\Delta V} \right)_{m.э.}} \quad (5.4.6)$$

Буферную емкость можно так же **рассчитать по уравнениям** (5.4.4), (5.4.5).

Определение рН гидратообразования.

Значения рН, при которых начинается выпадение в осадок малорастворимых гидроксидов или основных солей металлов называется **рН гидратообразования**.

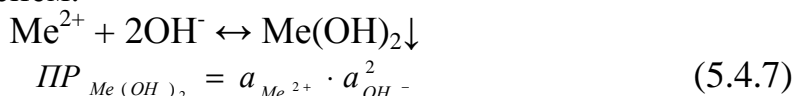
В процессе электролиза солей образование гидроксидов при гидролизе



приводит к осаждению в прикатодном пространстве гидроксидов металлов, что нарушает выделение металла на электроде. Следовательно, *величину рН образования Me(OH) необходимо знать и учитывать при выборе условий электролиза.*

Величина рН образования гидроксидов может быть рассчитана теоретически и определена экспериментально.

Теоретически рассчитать рН гидратообразования можно следующим образом: для двухвалентного металла образование гидроксидов можно представить равновесием:



$$a_{\text{OH}^-} = \frac{K_w}{a_{\text{H}^+}} \quad (5.4.8)$$

где K_w – ионное произведение воды.

$$PP_{\text{Me(OH)}_2} = a_{\text{Me}^{2+}} \cdot \frac{K_w^2}{a_{\text{H}^+}^2} \quad (5.4.9)$$

$$a_{\text{H}^+} = K_w \cdot \sqrt{\frac{a_{\text{Me}^{2+}}}{PP_{\text{Me(OH)}_2}}} \quad (5.4.10)$$

$$pH = -\lg a_{\text{H}^+} = \frac{1}{2} \lg PP_{\text{Me(OH)}_2} - \lg K_w - \frac{1}{2} \lg a_{\text{Me}^{2+}} \quad (5.4.11)$$

При валентности иона металла, равной n , имеем:

$$pH = \frac{1}{n} \lg PP_{\text{Me(OH)}_n} - \lg K_w - \frac{1}{n} \lg a_{\text{Me}^{n+}} \quad (5.4.12)$$

Как видно из выше приведенных уравнений (5.4.10, 5.4.11), **с ростом концентрации соли величина рН образования гидроксидов уменьшается.** Посторонние электролиты, присутствующие в растворе, существенно изменяют значение рН гидратообразования, поскольку они изменяют ионную силу (I) раствора и средний коэффициент активности. В концентрированных растворах солей чаще всего образуются не гидроксиды, а основные соли металлов.

Экспериментальное определение рН образования гидроксидов осуществляется методом потенциометрического титрования раствора соли щелочью. В качестве индикаторного электрода используется стеклянный электрод, а в качестве электрода сравнения – каломельный.



Для титрования готовятся растворы солей CuSO_4 , ZnSO_4 или CdSO_4 с разными концентрациями. Титрование проводят раствором щелочи с определенной концентрацией. После каждой порции добавленной щелочи измеряют значение pH раствора. При достижении pH образования гидроксида дальнейшее прибавление щелочи в раствор не приводит к повышению значения pH до тех пор, пока не завершится процесс образования гидроксида.

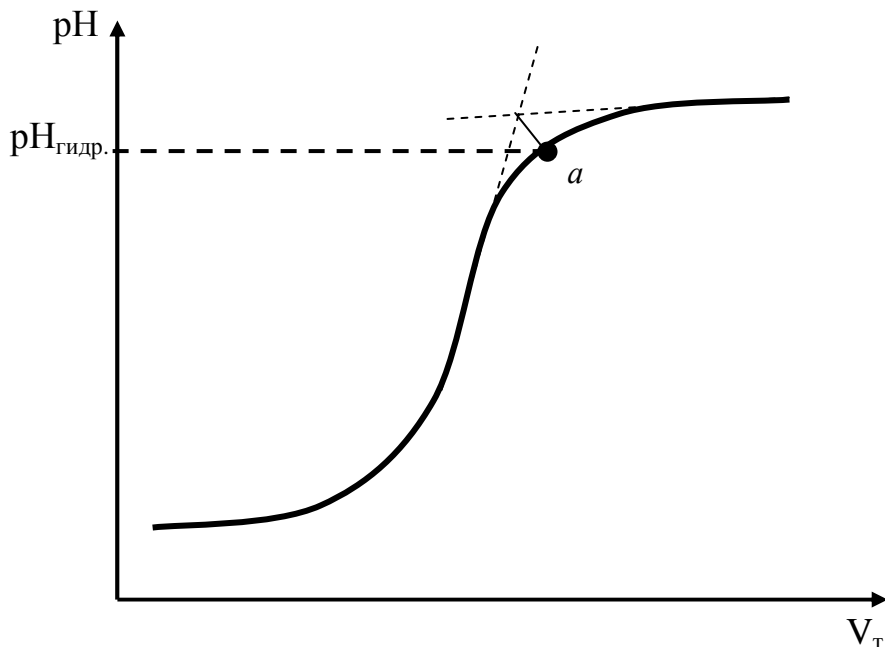


Рис. 5.4.2 - Интегральная потенциометрическая кривая титрования раствора соли щелочью.

По полученным данным строят кривые титрования (рис. 5.4.2) и по графику определяют **pH гиратообразования** как значение pH в точке a , за которой следует горизонтальный участок потенциометрической кривой титрования. Точку a определяют графически (рис. 5.4.2) следующим образом: экстраполируют прямолинейные участки в начале и конце кривой титрования до их пресечения, затем из точки пересечения опускают перпендикуляр на кривую. Пересечение перпендикуляра с потенциометрической кривой и является искомой точкой a .

6. Классификация электрохимических элементов (цепей)

6.1. Концентрационные элементы без переноса

Все электрохимические элементы (цепи) по характеру суммарного процесса, лежащего в основе их действия, можно разделить на следующие группы:

- 1) **химические гальванические элементы**, в основе действия которых лежит химический процесс (обратимый, необратимый, окислительно-восстановительный элементы и т. д.);
- 2) **концентрационные гальванические элементы**, в основе действия которых лежит процесс выравнивания концентраций между двумя растворами одного и того же электролита. Концентрационные элементы в свою очередь можно подразделить на две подгруппы:
 - а) *концентрационные элементы (цепи) с переносом*, если в элементе присутствует диффузионный потенциал;
 - б) *концентрационные элементы (цепи) без переноса*, если в элементе отсутствует диффузионный потенциал.

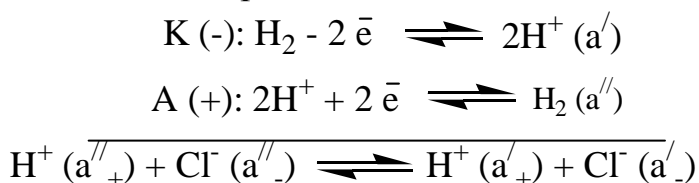
Рассмотрим вышеперечисленные концентрационные элементы (цепи).

Концентрационный элемент представляет собой два одинаковых электрода, погруженных в растворы одного и того же электролита с разной концентрацией.

Пример: $(-) \text{Pt}, \text{H}_2 \mid \text{HCl}, a' \parallel \text{HCl}, a'' \mid \text{H}_2, \text{Pt} (+)$

$a' \qquad a''$ где $a'' > a'$

Принцип действия концентрационного элемента:

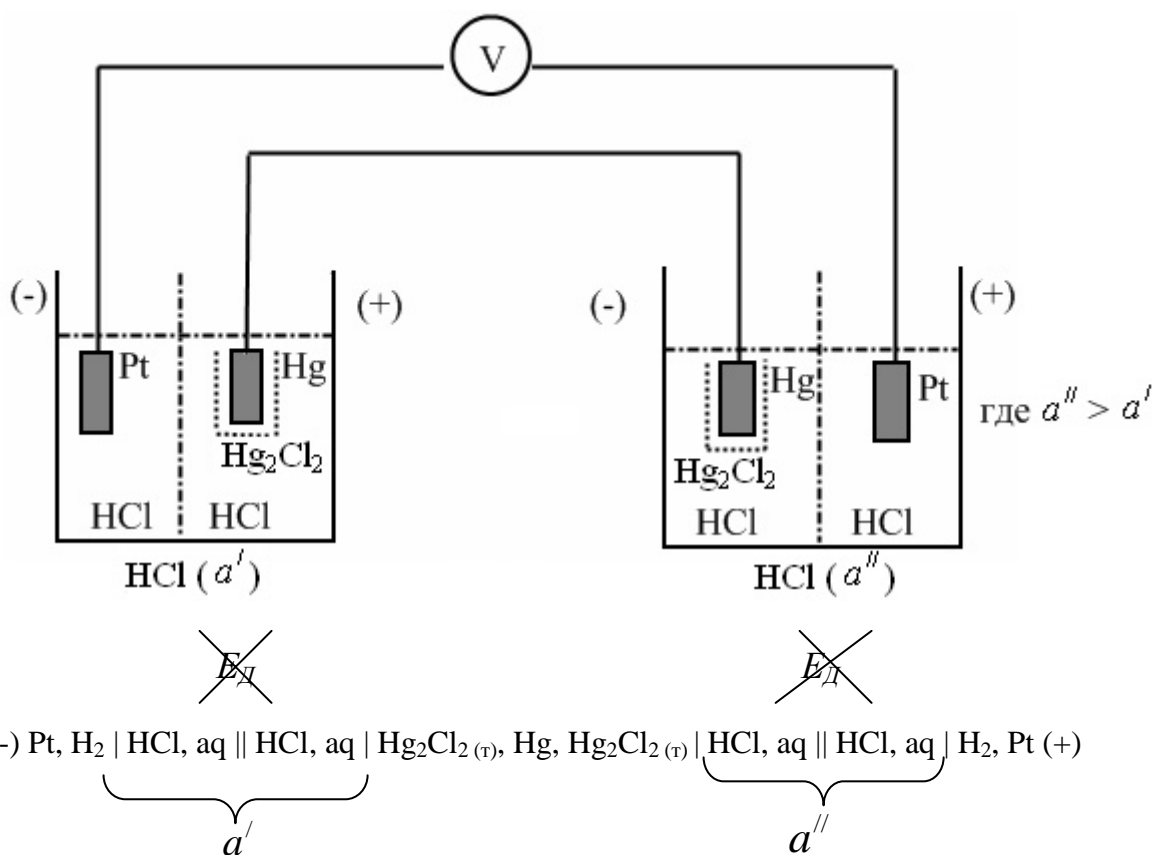


Суммарный химический процесс в элементе отсутствует. Единственный процесс, протекающий в элементе – это перенос вещества из правого более концентрированного раствора в левый более разбавленный. Перенос вещества HCl осуществляется не прямо через полупроницаемую перегородку, а косвенно за счет того, что на левом электроде протекают реакции, приводящие к росту концентрации HCl, а на правом электроде – к уменьшению концентрации HCl.

На границе соприкосновения растворов одного и того же электролита с разной концентрацией возникает **диффузионный потенциал E_d** . Его наличие является нежелательным, поскольку осложняет определение э.д.с. концентрационного элемента.

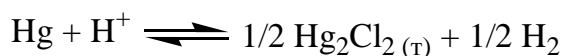
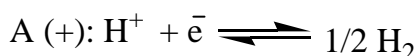
Концентрационный элемент без переноса представляет собой два одинаковых электрода, погруженных в растворы одного и того же электролита с разной концентрацией, которые не способны непосредственно соприкасаться. Если два раствора электролита с разной концентрацией не соприкасаются, то диффузионный потенциал в элементе отсутствует.

Рассмотрим концентрационную цепь без переноса: между двумя водородными электродами помещен каломельный электрод.



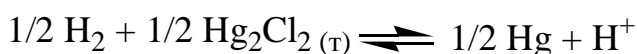
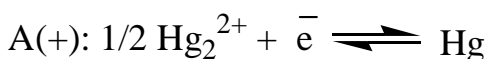
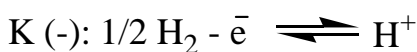
Непосредственно через пористую перегородку соприкасаются только растворы HCl с одинаковой концентрацией, что не приводит к возникновению E_D на границе их соприкосновения. Рассмотрим принцип действия концентрационного элемента без переноса.

Правый элемент:



В правом элементе концентрация $\text{HCl} (a'')$ убывает.

Левый элемент:



В левом элементе концентрация $\text{HCl} (a')$ увеличивается.

Суммарный процесс в концентрационной цепи:



Рассчитаем э.д.с. (E) концентрационного элемента без переноса согласно уравнению (4.3.3).

$$E = -\frac{\Delta G}{nF}$$

где $n = 1$; $\Delta G = (\mu'_+ - \mu''_+) + (\mu'_- - \mu''_-)$.

Уравнения для химических потенциалов равны соответственно:

$$\mu'_+ = \mu''_+ + RT \ln a'_+;$$

$$\mu''_+ = \mu''_+ + RT \ln a''_+;$$

$$\mu'_- = \mu''_- + RT \ln a'_-;$$

$$\mu''_- = \mu''_- + RT \ln a''_-;$$

$$\mu''_+ = \mu''_+;$$

$$\mu''_- = \mu''_-.$$

Тогда

$$\Delta G = (RT \ln a''_+ - RT \ln a'_+) + (RT \ln a'_- - RT \ln a''_-) = RT \ln \frac{a'_+}{a''_+} + RT \ln \frac{a'_-}{a''_-};$$

Поскольку $(a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-})^{1/v} = a_{\pm}$; $(a_+ \cdot a_-)^{1/2} = a_{\pm}$; $a_+ \cdot a_- = a_{\pm}^2$, то

$$\Delta G = RT \ln \frac{a'_+ \cdot a'_-}{a''_+ \cdot a''_-} = RT \ln \left(\frac{a'_{\pm}}{a''_{\pm}} \right)^2 \quad (6.1.1)$$

Подставим уравнение (6.1.1) в (4.3.3):

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a''_{\pm}}{a'_{\pm}} \right)^2 = \frac{2RT}{nF} \ln \frac{a''_{\pm}}{a'_{\pm}};$$

Поскольку $a_{\pm} = a \cdot v_{\pm}$; $v_{\pm} = (v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-}) = 1$; $a_{\pm} = a$, то

$$E = \frac{2RT}{nF} \ln \frac{a''}{a'} \quad (\text{где } a'' > a') \quad (6.1.2)$$

Выражение (6.1.2) является уравнением для э.д.с. концентрационного элемента без переноса.

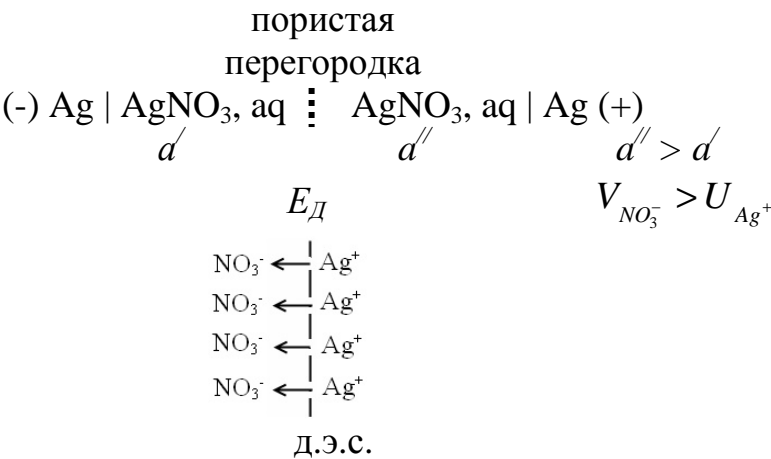
6.2. Концентрационные элементы с переносом

Концентрационный элемент с переносом представляет собой два одинаковых электрода, погруженных в растворы одного и того же электролита с разной концентрацией, которые непосредственно соприкасаются. Если два раствора электролита с разной концентрацией

соприкасаются через пористую перегородку в элементе, то на границе их соприкосновения возникает E_D .

Диффузионный потенциал E_D возникает в д.э.с., который образуется вследствие диффузии ионов с разной подвижностью через границу соприкосновения растворов из области с большей концентрацией в область с меньшей концентрацией.

Пример:

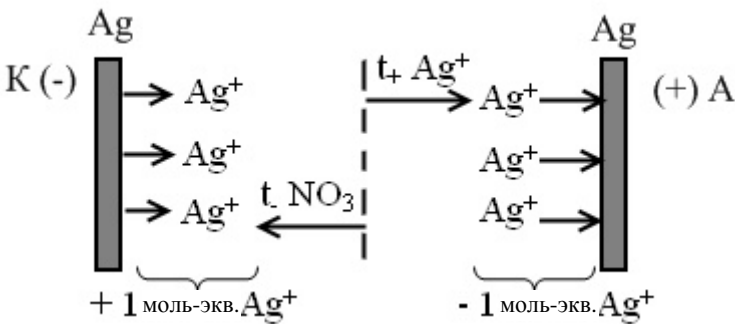


Поверхность соприкосновения со стороны разбавленного раствора заряжается знаком ионов с большей подвижностью, а со стороны концентрационного раствора – противоположным знаком ионов с меньшей подвижностью. Образуется д.э.с., в котором возникает E_D .

Рассчитаем э.д.с. концентрационного элемента с переносом согласно уравнению (4.3.3):

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} ;$$

Для расчета ΔG суммарного процесса в элементе необходимо составить материальный баланс катода и анода.



$$1 Ag^+ - t_+ Ag^+ + t_- Ag^+ + t_- NO_3^- =$$

$$= (t_+ + t_-) Ag^+ - t_+ Ag^+ + t_- NO_3^- =$$

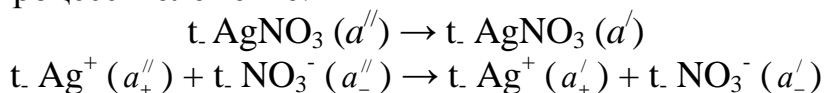
$$= t_- Ag^+ + t_- NO_3^- = + t_- AgNO_3 (a')$$

$$- 1 Ag^+ + t_+ Ag^+ - t_- NO_3^- =$$

$$= - (t_+ + t_-) Ag^+ + t_+ Ag^+ - t_- NO_3^- =$$

$$= - t_+ Ag^+ - t_- NO_3^- = - t_- AgNO_3 (a'')$$

Суммарный процесс в элементе:



Вывод уравнения для $E = -\frac{\Delta G}{nF}$ аналогичен концентрационному элементу без переноса (см. раздел 6.1):

$$\Delta G = (t. \mu'_+ - t. \mu''_+) + (t. \mu'_- - t. \mu''_-)$$

Тогда

$$E = 2t_- \frac{RT}{nF} \ln \frac{a''}{a'} = 2 \left(\frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \right) \frac{RT}{nF} \ln \frac{a''}{a'} \quad (\text{где } a'' > a') \quad (6.2.1)$$

Выражение (6.2.1) является **уравнением для э.д.с. концентрационного элемента с переносом**.

Если $E_D = 0$ отсутствует, то $\lambda_+ = \lambda_-$; $t_+ = t_- = 0,5$; $2t_- = 1$, тогда

$$E_K = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a''}{a'} \quad (6.2.2)$$

Уравнение (6.2.2) для собственно концентрационной э.д.с. элемента.

Тогда, э.д.с. концентрационного элемента с переносом равна

$$E = E_K + E_D$$

$$E_D = E - E_K = 2t \frac{RT}{nF} \ln \frac{a''}{a'} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a''}{a'} = (2t_- - 1) \frac{RT}{nF} \ln \frac{a''}{a'} \quad (6.2.3)$$

Выражение (6.2.3) является **уравнением диффузионного потенциала**.

Если $t_- > t_+$, то $E_D > 0$, $E > E_K$ – величина E_D увеличивает э.д.с. концентрационного элемента с переносом E .

Если $t_+ > t_-$, то $E_D < 0$, $E < E_K$ – величина E_D уменьшает э.д.с. элемента E .

Если $t_+ = t_-$, то $E_D = 0$, $E = E_K$ – дифференциальный потенциал E_D отсутствует.

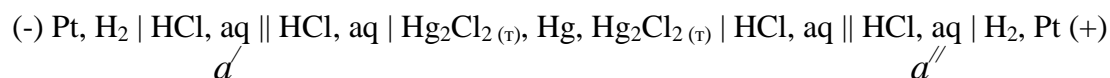
E_D усложняет определение E элемента, поэтому стремятся его устранить.

Методы устранения диффузионного потенциала E_D : на границе растворов электролита с разной концентрацией помещают солевой мостик, который представляет собой концентрированный раствор KCl или NH_4NO_3 . В зоне соприкосновения солевой мостик – раствор электролита E_D определяется только диффузией K^+ , Cl^- или NH_4^+ , NO_3^- . Поскольку их числа переноса равны $t_+ = t_- = 0,5$, то согласно уравнению (6.2.3)

$$E_D = (2t_- - 1) \cdot \frac{RT}{nF} \ln \frac{a''}{a'} = 0$$

Концентрационные элементы получили свое применение в области определение различных физико-химических величин. Так, на примере концентрационного элемента без переноса можно показать способ

определения коэффициентов активности электролитов. Поскольку в выражение (6.1.2) для э.д.с. входят активности электролитов, то возможно определение этих величин при помощи измерения э.д.с. Этот метод весьма привлекателен, так как измерение э.д.с. может быть осуществлено с большой точностью.



разбавленный раствор HCl,
концентрация которого
уменьшается при разбавлении
($m' \rightarrow 0$)

менее разбавленный раствор,
концентрация которого не
изменяется в эксперименте
($m'' = \text{const}$)

Э.д.с. концентрационного элемента без переноса:

$$E = 2 \frac{RT}{nR} \ln \frac{a''}{a'};$$

$$a' = m' \cdot \gamma';$$

$$E = \frac{2RT}{nF} \ln a'' - \frac{2RT}{nF} \ln m' - \frac{2RT}{nF} \ln \gamma';$$

$$E + \frac{2RT}{nF} \ln m' = \frac{2RT}{nF} \ln a'' - \frac{2RT}{nF} \ln \gamma' \quad (6.2.4)$$

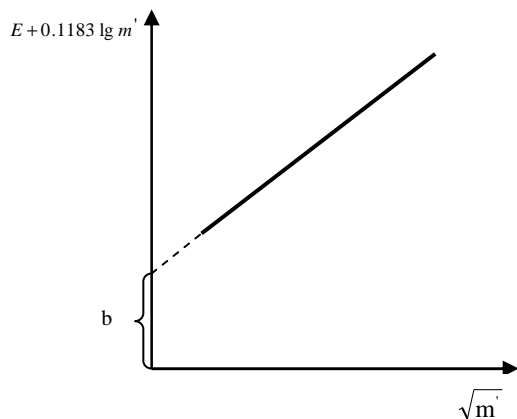
Так как $m' \rightarrow 0$, то $\gamma' = 1$, тогда

$$E + \frac{2RT}{nF} \ln m' = \frac{2RT}{nF} \ln a''$$

При 25°C и $n=1$ имеем

$$E + 0.1183 \lg m' = 0.1183 \lg a''$$

Затем строим зависимость $E + 0.1183 \lg m'$ от $\sqrt{m'}$. При достаточно малых концентрациях m' можно получить прямую, которая легко экстраполируется до $m'=0$, что позволяет определить величину $0.1183 \lg a''$ как отрезок (b) на оси Оу, отсекаемый прямой.



$$b = 0.1183 \lg a''$$

Тогда из уравнения (6.2.4), зная рассчитанную величину a'' и измеренную экспериментально E при заданной концентрации m' , можно рассчитать соответствующий коэффициент активности γ' :

$$0.1183 \lg \gamma' = b - (E + \frac{2RT}{nF} \ln m')$$

6.3. Химические источники тока

Химические источники тока делятся на два вида:

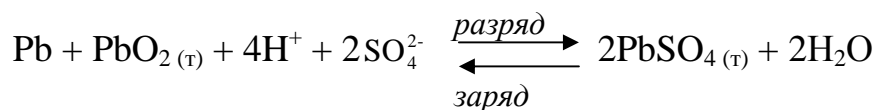
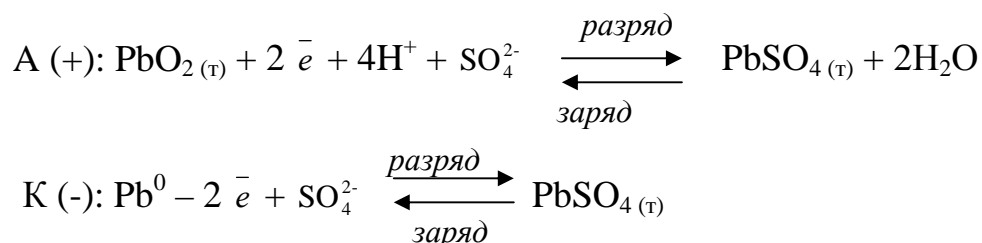
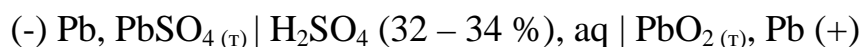
- 1) источники тока одноразового действия – гальванические элементы;
- 2) источники тока многоразового действия – аккумуляторы.

Аккумуляторы – это элементы, у которых при пропускании тока от внешнего источника (в обратном направлении) происходят химические изменения на электродах и в растворе, в результате чего работа электрического тока запасается в форме свободной энергии продуктов реакции. Такой процесс называется **заряджением**. *Заряженный аккумулятор отдает электрический ток в процессе **разряджения**, после чего может быть вновь заряжен.*

В промышленности и производстве наиболее распространены свинцовый, щелочной кадмиево-никелевый аккумуляторы, топливные элементы.

Более современные аккумуляторы используются в электронике и радиотехнике: никель-металлгидридные, литий-ионные, литий-полимерные.

Свинцовый аккумулятор в заряженном состоянии представляет собой элемент:



При работе аккумулятора в процессе его разряджения происходит уменьшения концентрации H_2SO_4 и накопления твердой соли PbSO_4 . При зарядке элемента концентрация H_2SO_4 увеличивается.

Э.д.с. свинцового аккумулятора: $E = -\frac{\Delta G}{nF}$

$$\Delta G = 2 \mu_{\text{PbSO}_4(\text{м})} + 2 \mu_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{Pb}} - \mu_{\text{PbO}_2(\text{м})} - 2 \mu_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

Химический потенциал твердых веществ (чистых) при данной Т и р:

$$2 \mu_{\text{PbSO}_4(\text{м})}^0 - \mu_{\text{Pb}}^0 - \mu_{\text{PbO}_2(\text{м})}^0 = \text{const} = C$$

Тогда

$$\Delta G = C + 2\mu_{H_2O}^0 + 2RT \ln a_{H_2O} - 2\mu_{H_2SO_4}^0 - 2RT \ln a_{H_2SO_4}$$

$n = 2;$

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{C - 2\mu_{H_2O}^0 + 2\mu_{H_2SO_4}^0}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2SO_4}^2}{a_{H_2O}^2}$$

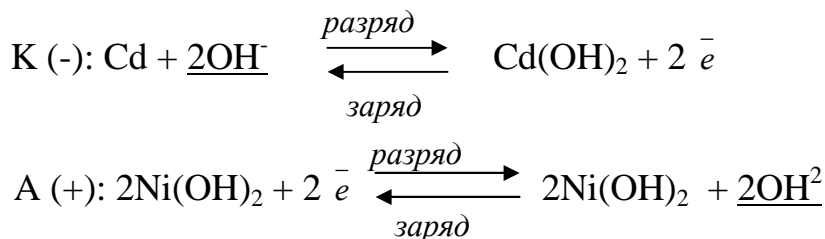
$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H_2SO_4}}{a_{H_2O}} \quad (6.4.1)$$

Из уравнения (6.4.1) видно, что э.д.с. свинцового аккумулятора зависит от концентрации H_2SO_4 .

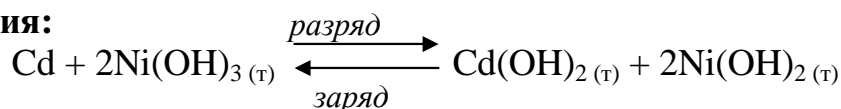
Щелочной кадмиево-никелевый аккумулятор в заряженном состоянии представляет следующий элемент:

(-) Cd, $Cd(OH)_2$ (т) | KOH (20 %) || KOH (20 %) | $Ni(OH)_2$ (т), $Ni(OH)_3$ (т), Ni (+)

Процессы протекающие в аккумуляторе:



Суммарная реакция:



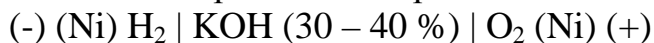
Э.д.с. кадмиево-никелевого аккумулятора равна $E = 1,36B$. Значение E не зависит от концентрации KOH, поскольку в суммарной реакции участвуют только твердые вещества. Однако, реакции на электродах сопровождаются изменением концентрации щелочи, а значит образованием разности концентраций электролита у поверхности двух электродов. Это должно приводит к концентрационной поляризации, которая уменьшает э.д.с. элемента. Но в результате естественного перемешивания раствора из-за близости электродов концентрационная поляризация не возникает.

Топливные элементы. В современной промышленности для получения электрической энергии используется очень энергетически невыгодная схема: на тепловых электростанциях химическая энергия окисления природного газа или угля сначала превращается в тепловую, потом в механическую, и лишь затем в электрическую. Поэтому с конца 19 ст. начались исследования по созданию элементов, в которых реакция окисления топлива сразу же бы

переходила в электрическую энергию, то есть протекали бы электрохимические реакции. Такие элементы были созданы – это так называемые топливные элементы.

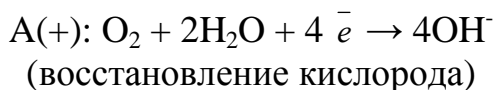
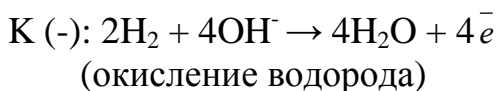
Топливные элементы (или электрохимические генераторы) – это устройства, в которых можно проводить непрерывное превращение энергии окисления H_2 , CO , компонентов природного газа и других органических соединений в электрическую энергию.

Пример: наиболее реакционноспособным видом топлива является H_2 . Поэтому широко применимы водородно-кислородные элементы:

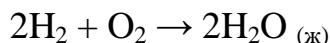


Они представляют собой мелкопористые угольные или никелевые электроды, погруженные в щелочной раствор электролита. К электродам соответственно подается газообразное топливо.

Работа топливного элемента:



Суммарная реакция:



Э.д.с. элемента не зависит от состава электролита. Элемент работает при низких температурах ($25^\circ C$, $E = 1,229$ В).

Другие виды топлива – CO , углеводороды – могут быть использованы в топливных элементах только при повышенных T (выше $400^\circ C - 500^\circ C$).

7. Кинетика электродных процессов

7.1. Электролиз и законы Фарадея

Электролиз – это химический процесс, возникающий на границе электрод/раствор при пропускании через элемент электрического тока от внешнего источника.

При электролизе на электродах непрерывно протекают окислительно-восстановительные реакции. На катоде происходит процесс восстановления, на аноде – процесс окисления. Продукты этих реакций или осаждаются на электродах, или вступают во вторичные реакции (взаимодействуют между собой, с молекулами растворителя, с веществом электрода), или накапливаются в растворе у электродов.

Изменение массы электродов и состава растворов электролитов вблизи их поверхности под действием электрического тока свидетельствует о наличии химических превращений. Следовательно, должна существовать определенная зависимость между количеством электричества и массой прореагировавших веществ. Эта зависимость выражается законами Фарадея.

Первый закон Фарадея: масса вещества (m), выделяемая на электроде электрическим током, пропорциональна количеству электричества (Q), прошедшему через электролит:

$$m = k \cdot Q \quad \text{или} \quad m = k \cdot I \cdot t \quad (7.1.1)$$

где k – электрохимический эквивалент или коэффициент пропорциональности, равный количеству вещества, выделяемого при прохождении 1 Кулона (Кл) электричества, г/Кл; $Q=I \cdot t$ – количество электричества; I – сила тока, А; t – время пропускания тока, сек.

Второй закон Фарадея: массы различных веществ, выделенных одним и тем же количеством электричества, пропорциональны их химическим эквивалентам (\mathcal{E}):

$$m_1 : m_2 = \mathcal{E}_1 : \mathcal{E}_2 \quad (7.1.2)$$

Из второго закона следует, что для электрохимического превращения 1 моль-экв любого вещества требуется одинаковое количество электричества. Это количество электричества равно числу F , называемому **постоянной Фарадея**: $F = 96485$ (≈ 96500) Кл/моль.

Величина электрохимического эквивалента равна:

$$k = \frac{\mathcal{E}}{69500} = \frac{Ar}{B \cdot 69500} \quad (7.1.3)$$

где $\mathcal{E}=Ar/B$ – химический эквивалент; Ar – атомная масса элемента; B – валентность элемента.

Подставив в уравнение (7.1.1) величину k из (7.1.3), получим формулу, объединяющую оба закона Фарадея:

$$m = \frac{\mathcal{E}}{96500} \cdot I \cdot t \quad (7.1.4)$$

При практическом проведении электролиза всегда некоторая часть электрической энергии затрачивается на побочные процессы. В связи с этим важной характеристикой рентабельности установки для проведения электролиза является **выход по току (η , %)**:

$$\eta = \frac{m_{\text{практ.}}}{m_{\text{теор.}}} \cdot 100\% \quad (7.1.5)$$

где $m_{\text{практ.}}$ – масса фактически выделенного вещества; $m_{\text{теор.}}$ – масса вещества, которая должна была выделиться в соответствии с законом Фарадея.

Скорость электрохимической реакции, как и скорость химической реакции, определяется как изменение концентрации вещества (dc) в единицу времени (dt):

$$v = \pm \frac{dc}{dt}$$

Однако, поскольку между количеством прореагировавшего вещества и количеством электричества существует прямо пропорциональная зависимость, то на основании уравнения (7.1.1) можно записать, что

$$v = \pm \frac{dc}{dt} = k \frac{dQ}{dt} = kI$$

то есть скорость электрохимической реакции пропорциональна величине тока. Поскольку для каждой реакции k является постоянной величиной, то величина *силы тока есть удобной характеристикой для выражения скорости любого электрохимического процесса.*

Все электрохимические реакции, и электролиз в том числе, протекают на границе раздела электрод/раствор электролита, и потому их скорость зависит от площади поверхности раздела S . *В связи с этим принято относить скорость электрохимической реакции к единице поверхности раздела и определять ее как плотность тока:*

$$i = \frac{I}{S} \quad (7.1.6)$$

где S – площадь рабочей поверхности электрода; i – плотность тока (это сила тока (I), приходящаяся на единицу рабочей поверхности электрода) в А/см² или А/дм².

7.2. Кулонометрия

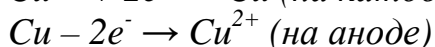
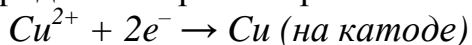
Законы Фарадея лежат в основе самого точного метода измерения количества электричества, прошедшего через цепь, по количеству выделившегося на электроде вещества – **кулонометрии**.

Количество протекающего через цепь электричества определяется с помощью **кулонометров** – приборов, основанных на электрохимическом принципе действия. Расчет количества электричества производится на основании законов электролиза Фарадея. Необходимым условием при этом является протекание на электроде одного единственного электрохимического процесса, отсутствие побочных химических реакций и механических потерь продукта, то есть электродный процесс должен проходить с выходом по току 100%.

По методам определения количества образующихся веществ кулонометры подразделяются на весовые, объемные и титрационные.

Рассмотрим принцип действия весовых кулонометров на примере медного.

Медный кулонометр (весовой) состоит из медных электродов-пластинок, погруженных в раствор CuSO_4 . На границе раздела электрод – электролит протекают процессы:



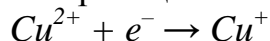
Определение количества протекающего электричества $Q = eF$ производится по привесу катода за счет выделившейся на нем меди:

$$Q = eF = \frac{m}{31,77} \quad (7.2.1)$$

где m – масса выделившейся меди, г; 31,77 – химический эквивалент меди.

Точность показаний кулонометра 0,1-0,5%. Основным источником погрешностей является:

1. частичное растворение медных электродов в кислом растворе, особенно в присутствии кислорода воздуха, и образование оксида меди (I) за счет реакции на катоде:



в нейтральном растворе и при малых плотностях тока;

2. осаждение меди на катоде в губчатой форме при высоких плотностях тока.

Для повышения точности показаний кулонометра рекомендуется:

- 1) в качестве электролита использовать раствор следующего состава: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – 150 г/л; H_2SO_4 – 50 г/л; C_2H_5OH – 50 г/л. При этом серная кислота обеспечивает высокую электропроводность раствора, а этиловый спирт предотвращает окислительные процессы.
- 2) вести электролиз при умеренных плотностях тока на катоде в пределах от 2 до 20 $mA \cdot cm^{-2}$.

Кулонометрия широко используется для определения чисел переноса ионов по количеству электричества, прошедшего через раствор, и изменения содержания электролита около электродов.

Допустим, что электролизу с инертным анодом подвергается электролит АВ, дающий при диссоциации ионы A^{+} и B^{-} , с числами переноса t_k и t_a . При пропускании тока ионы будут в определенных количествах, в зависимости от их скорости, перемещаться от одного электрода к другому, и содержание электролита АВ в растворе около электродов будет изменяться.

Предположим, что через электролизер прошло $Q = eF$ фарадеев электричества. Тогда согласно закону Фарадея на каждом электроде выделится в результате разряда ионов eF моль-экв вещества. Одновременно при прохождении тока из анодного пространства в катодное перейдет $t_k eF$ моль-экв катионов A^{+} , а из катодного пространства в анодное $t_a eF$ моль-экв анионов B^{-} . Найдем изменение содержания электролита АВ в анодном и катодном пространствах электролизера (в моль- экв).

В анодном пространстве.

В анодном пространстве будет *наблюдаться увеличение содержания электролита АВ*, что видно из следующего баланса:

Перейдет с анода в раствор катионов A^{+}	eF
Уйдет в катодное пространство катионов A^{+}	$t_k eF$
Придет из катодного пространства анионов B^{-}	$t_a eF$

По окончании электролиза в анодном пространстве увеличится

Катионов A^{+}	$eF - t_k eF = eF (1 - t_k) = eF t_a$
Анионов B^{-}	$eF t_a$

Увеличение содержания электролита АВ (в моль-экв) составит:

$$\Delta v_a = t_a eF \quad (7.2.2)$$

Из последнего выражения можно вычислить значение

$$t_a = \frac{\Delta v_a}{eF} \quad (7.2.3)$$

В катодном пространстве.

В катодном пространстве будет *наблюдаться убыль содержания АВ*, что видно из следующего баланса:

Перейдет с катода в раствор анионов В⁻ eF

Уйдет в анодное пространство анионов В⁻ $t_a eF$

Придет из анодного пространства катионов А⁺ $t_k eF$

По окончании электролиза в анодном пространстве уменьшится

Анионов В⁻ $eF - t_a eF = eF (1 - t_a) = eF t_k$

Катионов А⁺ $eF t_k$

Убыль содержания электролита АВ (в моль-экв) составит:

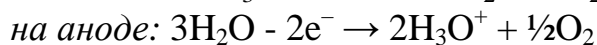
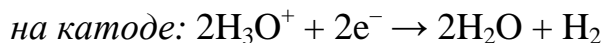
$$\Delta v_k = t_k eF \quad (7.2.4)$$

Из последнего выражения можно вычислить значение

$$t_k = \frac{\Delta v_k}{eF} \quad (7.2.5)$$

Таким образом, определяя экспериментально Δv_k или Δv_a и количество электричества eF , прошедшего через раствор, можно найти числа переноса ионов исследуемых электролитов при условии, что на электродах не проходят побочные электрохимические процессы.

В качестве примера рассмотрим электрохимические процессы при **электролизе раствора Н₂SO₄**. При электролизе с инертными электродами в растворе Н₂SO₄ происходят следующие электрохимические процессы:



Перенос электричества в растворе осуществляется ионами Н₃О⁺ и SO₄²⁻ (концентрация ОН⁻ ничтожно мала). Поэтому изменение содержания серной кислоты за время опыта в катодном пространстве будет соответствовать балансу, приведенному выше. Видно, что увеличение содержания серной кислоты в анодном пространстве при электролизе согласно формуле (7.2.2) будет равно:

$$\Delta v_a = t_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot eF$$

Поэтому число переноса анионов можно определить по увеличению содержания Н₂SO₄ в анодном пространстве согласно формуле (7.2.3):

$$t_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{\Delta v_a}{eF} \quad (7.2.6)$$

Аналогично для катионов:

$$t_{H_3O^+} = \frac{\Delta V_{\kappa}}{eF} \quad (7.2.7)$$

Работа 3. Определение буферной ёмкости методом потенциометрического титрования

Цель работы:

- 1) ознакомиться с методом потенциометрии;
- 2) определить максимальную буферную ёмкость слабых, сильных кислот и их смеси методом потенциометрического титрования;
- 3) вычислить концентрацию исследуемых растворов кислот.

Оборудование и реактивы:

- 1) иономер лабораторный И-160М;
- 2) стеклянный электрод, каломельный электрод сравнения;
- 3) магнитная мешалка;
- 4) установка для титрования;
- 5) дистиллированная вода, растворы слабых и сильных кислот, раствор щелочи;
- 5) набор мерной посуды.

Техника безопасности: изучить правила работы с электрическими приборами, кислотами, щелочами, стеклянной посудой.

Перед выполнением лабораторной работы необходимо изучить теоретический материал разделов 5.1 – 5.4, 2.2.

Вопросы для допуска к лабораторной работе.

1. Во сколько раз необходимо разбавить исследуемый раствор электролита? Растворы каких электролитов изучаются в данной работе? Какой гальванический элемент составляют для проведения потенциометрического титрования? ?
2. Из чего состоит установка для определения рН растворов? Как проводят измерение рН растворов? До каких пор проводят потенциометрическое титрование?
3. В каких координатах строится потенциометрическая кривая? Какую форму она будет иметь для сильных, слабых кислот и их смеси?
4. Как построить интегральную и дифференциальную потенциометрическую кривую?

5. Что такое точка эквивалентности? Как по кривым потенциометрического титрования определить точку эквивалентности?
6. Что значит термин «точная» концентрация раствора электролита? Как рассчитать точную концентрацию исследуемого раствора кислоты?
7. Что такое буферная емкость? В каких единицах измеряется?
8. Как определить буферную емкость графическим и расчетным методами?
9. Как определить максимальную буферную емкость раствора?
10. Как определить значения рН в точке эквивалентности?

Экспериментальная часть.

1. Определение буферной ёмкости раствора сильной кислоты.

Перед началом работы необходимо изучить схему лабораторной установки для потенциометрического титрования и методику работы на иономере И-160М (см. Приложение 4).

Указанную преподавателем сильную кислоту (с заданной концентрацией) в количестве 10 мл разбавляют в 20 раз дистиллированной водой, помещают в стеклянный стакан ёмкостью 200 мл. Погружают в раствор электроды рН-метра. Устанавливают стакан на поверхность магнитной мешалки, включают постоянное умеренное перемешивание и начинают титрование раствором 0,1н щелочи (согласно методике в Приложении 4). После каждой порции титранта (V_t) снимают показания прибора (значение рН). Вначале приливают порции по 1 мл, а когда значения рН становятся близкими к нейтральным (5,0 – 5,5), порции уменьшают до 0,5 мл. После точки эквивалентности добавление титранта ведут до значения рН 11,0-11,5.

Данные измерений и результаты расчетов заносят в таблицу 1.

По полученным данным строят потенциометрическую кривую в координатах $\text{pH} - V_t$ и $\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V} - V$ (аналогично рис.5.4.1). Следует учесть, что при титровании сильных кислот скачок рН на кривой титрования должен быть четко виден. Точку эквивалентности определяют графически по дифференциальной кривой титрования (см. раздел 5.4, рис.5.4.1б). По объему щелочи ($V_{т.э.}$), пошедшей на титрование до точки эквивалентности, рассчитывают точную концентрацию титруемого раствора сильной кислоты ($C_{к-та}$) согласно формуле (2.2.2). Величину максимальной буферной ёмкости (B_{max}) в точке эквивалентности рассчитывают по формуле (5.4.6).

2. Определение буферной ёмкости раствора слабой кислоты.

Максимальную буферную емкость слабой кислоты в точке эквивалентности и ее точную концентрацию определяют аналогично п.1. При этом следует учесть, что при титровании слабых кислот скачок рН на кривой титрования сильно размыт. Результаты измерений и расчетов заносят в таблицу 2, оформленную аналогично табл.1.

Таблица 1- Результаты измерений (расчетов) потенциметрического титрования раствора сильной кислоты сильным основанием.

Объем титранта $V_{т}$, мл	pH раствора	ΔV , мл	ΔpH	$\frac{\Delta pH}{\Delta V}$	B_{max} (эксп.), моль-экв.	B_{max} (расчет.), моль-экв.	Объем анализируемого раствора $V_{к-та}$, мл	Объем титранта в т.э. $V_{т.э.}$, мл	Концентрация титранта $C_{т}$, $\frac{моль-экв}{л}$	Концентрация анализируемого раствора $C_{к-та}$, $\frac{моль-экв}{л}$
...							
...							
...							
...							
...							
...
...							
...							
...							
...							

3.Определение буферной ёмкости раствора смеси сильной и слабой кислот.

Максимальную буферную емкость смеси сильной и слабой кислот в точке эквивалентности и их точные концентрации в растворе определяют аналогично п.1. В этом случае следует учесть, что на кривой титрования смеси сильной и слабой кислот должны быть два скачка рН (вначале следует сильный скачок рН, соответствующий сильной кислоте, а затем менее выраженный, характерный для слабой кислоты). Соответственно определяются для обеих кислот точки эквивалентности (т.э.1, т.э.2), максимальные буферные емкости ($B_{\max 1}$, $B_{\max 2}$) и точные концентрации кислот в растворе ($C_{\text{к-та1}}$, $C_{\text{к-та2}}$). Результаты измерений и расчетов заносят в таблицу 3, оформленную аналогично табл.1.

Задания к лабораторной работе.

В лабораторной работе должны быть представлены все используемые расчетные формулы, данные промежуточных вычислений и конечные результаты, занесенные в соответствующие таблицы.

1. Оттитровать раствор сильной кислоты щелочью. Данные занести в таблицу 1. По полученным результатам выполнить следующие задания:
 - а) построить интегральные и дифференциальные кривые потенциометрического титрования в координатах рН – V и $\frac{\Delta pH}{\Delta V} - V$;
 - б) по максимуму на дифференциальной кривой определить точку эквивалентности;
 - в) по объему щелочи ($V_{\text{т.э.}}$), пошедшей на титрование до точки эквивалентности, рассчитать точную концентрацию титруемого раствора кислоты;
 - г) по дифференциальной кривой определить величину максимальной буферной ёмкости ($B_{\max(\text{эксп.})}$) раствора кислоты в точке эквивалентности;
 - д) рассчитать величину максимальной буферной ёмкости ($B_{\max(\text{расчет.})}$) раствора кислоты в точке эквивалентности по формуле (5.4.5) и сравнить расчетную величину ($B_{\max(\text{эксп.})}$) с определенной экспериментально.
2. Оттитровать раствор слабой кислоты щелочью и выполнить задания п.1. Результаты занести в таблицу 2.
3. Оттитровать смесь слабой и сильной кислот щелочью и выполнить задания п.1. Результаты занести в таблицу 3.

Контрольные вопросы.

При подготовке ответов на контрольные вопросы необходимо использовать теоретический материал разделов 5.1 - 5.4 .

1. Объясните механизм возникновения скачка потенциала на границе фаз?

2. Какие типы скачков потенциала существуют?
3. Что означает термин “электродный потенциал”? Чем определяется знак электродного потенциала? Каковы правила схематической записи электродного потенциала?
4. Представьте термодинамический вывод уравнения Нернста для электродного потенциала. Что означает термин “стандартный потенциал электрода”?
5. Объясните классификацию электродов I и II рода. Приведите примеры таких электродов.
6. Дайте определение стандартного водородного электрода. Напишите реакцию, протекающую на обычном водородном электроде, и составьте уравнение зависимости электродного потенциала от концентрации и давления.
7. Что такое электроды сравнения? Дайте характеристику каломельному и хлорсеребряному электродам.
8. Каковы особенности окислительно-восстановительных электродов? Приведите пример окислительно-восстановительного электрода на основе неорганической окислительно-восстановительной системы.
9. Приведите пример окислительно-восстановительного электрода на основе органической окислительно-восстановительной системы.
10. На чем основано определение буферной емкости раствора методом потенциометрического титрования? Что такое буферные растворы? Что такое буферная емкость? Способы ее определения?

Работа 4. Определение рН образования гидроксидов металлов

Цель работы:

- 1) ознакомиться с методом потенциометрии;
- 2) определить рН образования гидроксидов методом потенциометрического титрования;
- 3) рассчитать произведение растворимости гидроксида металла;
- 4) установить зависимость рН образования гидроксида от активности ионов металла в растворах соли разной концентрации.

Оборудование и реактивы:

- 1) иономер лабораторный И-160М;
- 2) стеклянный электрод, каломельный электрод сравнения;
- 3) магнитная мешалка;
- 4) установка для титрования;
- 5) дистиллированная вода, растворы солей (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} или Cd^{2+}) разной концентрации;
- 6) набор мерной посуды.

Техника безопасности: изучить правила работы с электрическими приборами, щелочами, стеклянной посудой.

Перед выполнением лабораторной работы необходимо изучить теоретический материал разделов 5.4, 1.2 – 1.4.

Вопросы для допуска к лабораторной работе.

1. Растворы каких солей изучаются в данной лабораторной работе? Как их приготовить?
2. Какой элемент составляет для проведения потенциометрического титрования?
3. Из чего состоит лабораторная установка для определения рН растворов?
4. Расскажите методику измерения рН растворов? До каких пор проводят потенциометрическое титрование?
5. Что такое рН гидратообразования? Зачем необходимо определение данной величины?
6. Как рассчитать теоретически рН гидратообразования?
7. Как определить экспериментально рН гидратообразования?
8. Как рассчитать активность гидроксид ионов? Как рассчитать активность ионов металла в растворе?
9. По какой формуле рассчитывается произведение растворимости гидроксида металла?
10. Как зависит рН образования гидроксида от активности ионов металла в растворах соли разной концентрации?

Экспериментальная часть.

1. Определение рН образования гидроксидов (рН гидратообразования) металлов.

Перед началом работы необходимо изучить схему лабораторной установки для потенциометрического титрования и методику работы на иономере И-160М (см. Приложение 4).

В мерной посуде готовятся растворы солей CuSO_4 , ZnSO_4 или CdSO_4 , следующих концентраций 0,02н, 0,01н, 0,005н, 0,001н. Затем необходимо вымыть дистиллированной водой ячейку и электроды. В стакан для титрования наливают 200 - 250 мл 0,001н раствор соли, опускают в него электроды, присоединенные к иономеру. Включают магнитную мешалку и при постоянном перемешивании раствора титруют его 0,1н раствором щелочи. После каждой порции добавленной щелочи измеряют значение рН раствора. Объем аликвоты титранта колеблется от 0,1 до 1мл в зависимости от природы исследуемой соли и характера изменения рН. Титрование проводят до тех пор пока добавление титранта уже не приводит к значимым изменениям рН раствора (как правило это область значений рН равная 11 – 12). При достижении рН образования гидроксида дальнейшее прибавление щелочи в раствор не приводит к повышению значения рН, пока не

завершится процесс образования гидроксида (см. раздел 5.4, рис. 5.4.2). Полученные значения объема щелочи (титранта) V_T и соответствующие рН заносят в таблицу 1.

Затем строят кривые титрования (по аналогии с рис. 5.4.2) и по графику определяют экспериментальные значения рН образования гидроксида (методику определения см. в разделе 5.4).

рН гидратообразования также рассчитывают теоретически, используя формулы (5.4.12), (1.2.7), (1.2.9), (1.3.1), (1.4.1), (1.4.4):

$$pH = \frac{1}{n} \lg PP_{Me(OH)_n} - \lg K_w - \frac{1}{n} \lg a_{Me^{n+}}$$

где n – валентность металла; $PP_{Me(OH)_n}, K_w$ – произведение растворимости гидроксида металла и ионное произведение воды соответственно (справочные величины из Приложения 5).

Активность $\lg a_{Me^{n+}}$ находится следующим образом:

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot C_{\pm}$$

где $C_{\pm} = C \cdot \nu_{\pm}$, $\nu_{\pm} = (\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}$ – средний ионный стехиометрический коэффициент.

В зависимости от концентрации соли для расчета среднего коэффициента активности применяется I либо II приближение Дебая-Хюккеля:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A \cdot |z_+ \cdot z_-| \cdot \sqrt{I}$$

или

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{|z_+ z_-| A \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

где - $I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$ – ионная сила раствора соли; $C_i = \nu_i \cdot C$ – молярность i -го иона; C – молярность электролита; Z_i – заряд i -го иона, ν_i – стехиометрический коэффициент иона.

Результаты расчетов заносят в табл. 1.

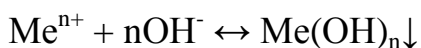
Аналогично титруют растворы соли с концентрацией 0,005; 0,01 и 0,02н. Результаты измерений и расчетов заносят в табл. 2, 3 и 4, оформленные аналогично табл. 1.

Таблица 1 – Результаты измерений и расчетов рН гидратообразования и произведения растворимости $Me(OH)_n$ при потенциометрическом титровании раствора соли металла щелочью.

Концентрация раствора соли, <i>моль – экв</i> <i>л</i>	Объем титранта V _т , мл	рН	рН _{гидрат.} (эксп.)	рН _{гидрат.} (расчет.)	ПР (расчет.)	ПР (справ.)
0,001н
				
				
				
				
				
				
				
				
				
				
				
				
				
				
				
				
				

2. Расчет произведения растворимости (ПР) гидроксидов металлов.

Расчет ПР гидроксидов проводится по формулам (5.4.7 – 5.4.9). Для металла с валентностью равной n образование гидроксидов можно представить равновесием:



$$\text{ПР}_{\text{Me}(\text{OH})_n} = a_{\text{Me}^{n+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^n$$

$$a_{\text{OH}^-} = \frac{K_w}{a_{\text{H}^+}}$$

$$\text{ПР}_{\text{Me}(\text{OH})_n} = a_{\text{Me}^{n+}} \cdot \frac{K_w^n}{a_{\text{H}^+}^n}$$

Активность соли Me^{n+} ($a_{\text{Me}^{n+}}$) рассчитывается по аналогии с п.1. с использованием формул (1.2.7), (1.2.9), (1.3.1), (1.4.3), (1.4.5), величину a_{H^+} находят из экспериментально определенного значения pH гидратообразования ($\text{pH}_{\text{гидр.}}$) как

$$-\lg a_{\text{H}^+} = \text{pH}$$

Результаты расчетов занести в табл. 1 – 4.

Задания к лабораторной работе.

В лабораторной работе должны быть представлены все используемые расчетные формулы, данные промежуточных вычислений и конечные результаты, занесенные в соответствующие таблицы.

- Оттитровать 0,001н раствор соли щелочью. Полученные результаты занести в табл.1. Построить интегральную потенциометрическую кривую титрования в координатах pH от $V_{\text{т}}$. Выполнить следующие задания:
 - по графику определить pH образования гидроксида металла ($\text{pH}_{\text{гидрат. (эксп.)}}$);
 - расчетным методом вычислить pH образования гидроксида металла ($\text{pH}_{\text{гидрат. (расчет.)}}$);
 - рассчитать на основании экспериментальных данных произведение растворимости гидроксида металла (ПР(расчет.)) и сравнить полученное значение со справочными данными (ПР(справ.)).
- Оттитровать растворы соли с концентрациями 0,005; 0,01 и 0,02н. щелочью. Построить интегральные потенциометрические кривые титрования в координатах pH от $V_{\text{т}}$. Для каждой из концентраций соли выполнить задания п.1. Результаты измерений и расчетов занести в табл. 2, 3 и 4, оформленные аналогично табл. 1.
- Построить график зависимости $\text{pH}_{\text{гидрат. (эксп.)}}$ от активности исследуемой соли $a_{\text{Me}^{n+}}$.

Контрольные вопросы.

При подготовке ответов на контрольные вопросы необходимо использовать теоретический материал разделов 5.4, 1.2 – 1.4.

1. Дайте краткую характеристику метода потенциометрии. В каком случае он применяется?
2. Почему при потенциометрическом титровании изменение E в процессе титрования пропорционально изменению pH ? Ответ аргументируйте.
3. На чем основано определение pH образования гидроксидов металлов методом потенциометрического титрования?
4. Что представляет собой средняя активность и средний коэффициент активности? В чем заключается метод активности?
5. Как рассчитывается ионная сила раствора? В чем отличия γ от I ? Сформулируйте правило ионной силы.
6. Сформулируйте основные положения теории Дебая-Хюккеля.
7. Приведите уравнения, описывающие зависимость коэффициентов активности электролитов от ионной силы раствора согласно трем приближениям теории Дебая-Хюккеля. В чем заключается различие между ними.
8. Нарисуйте график зависимости $\lg \gamma_{\pm}$ от ионной силы раствора в соответствие с тремя приближениями теории Дебая-Хюккеля.
9. Будут ли отличаться (в соответствие с I приближением теории Дебая-Хюккеля) γ_{\pm} в водных растворах: а) KCl и $NaCl$; б) KCl и $BaCl_2$; в) $BaCl_2$ и $BaSO_4$, если рассматривать раствор одинаковой ионной силы (1 случай) и одинаковой молярной концентрации (2 случай)?
10. Какие существуют виды коэффициента активности в зависимости от способа выражения концентрации электролита? Как величина γ_{\pm} зависит от концентрации электролита?

Работа 5. Компенсационный метод определения э.д.с. элементов

Цель работы:

- 1) ознакомиться с компенсационным методом измерения э.д.с. элементов;
- 2) научиться составлять элемент Даниэля-Якоби;
- 3) научиться составлять концентрационный элемент;
- 4) измерить стандартную э.д.с. элемента Даниэля-Якоби при заданных концентрациях солей;
- 5) измерить э.д.с. концентрационного элемента с разными концентрациями растворов электролитов;
- 6) сравнить полученные результаты с вычисленными значениями э.д.с.

Оборудование и реактивы:

- 1) установка для измерения э.д.с. компенсационным методом;
- 2) два стакана для приготовления полуэлементов;
- 3) медный и цинковый электроды;
- 4) электролитический ключ;
- 5) водные растворы CuSO_4 и ZnSO_4 разной концентрации, дистиллированная вода.

Техника безопасности: изучить правила работы с электрическими приборами и стеклянной посудой.

Перед выполнением лабораторной работы необходимо изучить теоретический материал разделов 4.1-4.3, 6.1-6.3, 1.2 -1.4.

Вопросы для допуска к лабораторной работе.

1. Почему для определения э.д.с. элемента необходим специальный метод? Что такое компенсационный метод? Представьте схему лабораторной установки для измерения э.д.с. компенсационным методом.
2. Что такое точка компенсации? Расскажите методику определения точки компенсации на лабораторной установке?
3. Почему при компенсационном методе измерения э.д.с. недопустимо длительное замыкание измерительной цепи ?
4. Представьте формулу используемую для расчета э.д.с. элемента в данной работе?
5. Что такое гальванометр? Что такое аккумулятор? Для чего они нужны в данной схеме?
6. Объясните устройство реохорда и его применение.
7. Что представляет собой элемент Вестона? Где он используется? Какова его э.д.с.?
8. Что такое обратимый элемент? Как составить элемент Даниэля-Якоби? Представьте его схематическую запись. Какие электродные реакции протекают в элементе? Как рассчитать э.д.с. элемента Даниэля-Якоби?
9. Как рассчитать стандартную э.д.с. на примере элемента Даниэля-Якоби?
10. Что такое концентрационный элемент? Как его составить? Представьте схематическую запись исследуемого концентрационного элемента. Какие реакции протекают в таком элементе? Как рассчитать э.д.с. концентрационного элемента?

Экспериментальная часть.

1. Определение стандартной э.д.с. (E^0) элемента Даниэля-Якоби.

Перед началом работы необходимо изучить схему лабораторной установки и методику определения э.д.с. компенсационным методом (см. Приложение б).

Приготовьте растворы сульфатов меди и цинка заданной концентрации. Концентрации растворов задаются преподавателем. Цинковый и медный электроды зачистите наждачной бумагой, промойте спиртом и дистиллированной водой. Составьте гальванический элемент из соответствующих растворов и электродов: цинковый и медный электроды поместите отдельно в два стакана, заполните растворами CuSO_4 и ZnSO_4 одинаковой концентрации. Замыкание между полуэлементами выполните с помощью электролитического ключа (агар-агарового мостика).

Для определения э.д.с. элемента Даниэля-Якоби и наблюдения за ее изменением в зависимости от изменения активности ионов в растворах составляют цепи:



Измерения проводят в растворах трех концентраций. Порядок проведения измерений см. в Приложении 6. Полученные данные записывают в таблицу 1.

Таблица 1 – Результаты измерений и расчетов определения э.д.с. элемента Даниэля – Якоби.

Кон-ция ZnSO_4 , <i>моль – экв</i>	Кон-ция CuSO_4 , <i>моль – экв</i>	I_{AC} , см	I_{AD} , см	$E_{\text{эксп.}}$, В	$E_{\text{расч.}}$, В	$E^0_{\text{эксп.}}$, В	$E^0_{\text{эксп.}}$ (среднее), В	$E^0_{\text{табл.}}$, В
<i>л</i>	<i>л</i>							
C_1	C_1							
C_2	C_2							
C_3	C_3							

Пренебрегая диффузионным потенциалом, для э.д.с. данной системы можем записать согласно формулам (4.1.1), (5.2.3) и (1.2.1) :

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

Поскольку для симметричного электролита типа CuSO_4 и ZnSO_4 коэффициенты активности отдельных ионов приближенно можно принять равными средним ионным коэффициентам активности γ_{\pm} , то представленное уравнение позволяет теоретически рассчитать э.д.с. элемента Даниэля-Якоби ($E_{\text{расч.}}$).

$$E_{\text{расч.}} = E^0_{\text{табл.}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\gamma_{\pm(\text{CuSO}_4)}}{\gamma_{\pm(\text{ZnSO}_4)}}$$

где γ_{\pm} - вычисляют с использованием формул (1.4.1), (1.4.5), (1.4.6), (1.3.1) в зависимости от концентрации электролита.

Если вместо $E_{\text{расч.}}$ подставить э.д.с., измеренную экспериментально $E_{\text{эксп.}}$ при различных $C_{\text{Cu}^{2+}} = C_{\text{Zn}^{2+}}$, то можем определить величину стандартной э.д.с. элемента $E^0_{\text{эксп.}}$:

$$E^0_{\text{эксп.}} = E_{\text{эксп.}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\gamma_{\pm(\text{CuSO}_4)}}{\gamma_{\pm(\text{ZnSO}_4)}}$$

Среднюю величину $E^0_{\text{эксп. (среднее)}}$ сопоставляют с табличным значением $E^0_{\text{табл.}}$, рассчитанным как

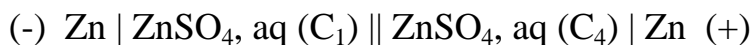
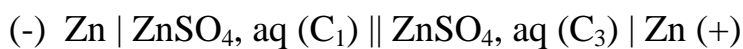
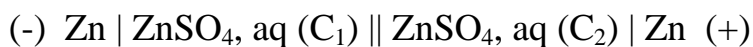
$$E^0 = \phi^0_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} - \phi^0_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}$$

где в правую часть входят стандартные потенциалы электродных реакций (см. Приложение 7). Результаты расчетов заносят в табл. 2.

2. Определение э.д.с. ($E_{(\kappa)}$) концентрационного элемента.

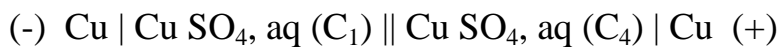
Приготовьте растворы одного и того же электролита заданной концентрации (причем концентрации должны различаться **не менее чем в 10 раз**). Электроды зачистите наждачной бумагой, промойте спиртом и дистиллированной водой. Составьте концентрационный элемент из соответствующих растворов и электродов, замыкание между полуэлементами выполните с помощью электролитического ключа (см. п. 1). Составы и концентрации растворов, электродов задаются преподавателем.

Для определения э.д.с. концентрационного элемента и наблюдения за ее изменением в зависимости от изменения активности ионов в растворах составляют цепи:



где $C_1 \gg C_2, C_3, C_4$.

или



где $C_1 \gg C_2, C_3, C_4$.

Измерения проводят в растворах трех концентраций. Порядок проведения измерений см. в Приложении 6. Полученные данные записывают в таблицу 2.

Таблица 2 – Результаты измерений и расчетов определения э.д.с. концентрационного элемента.

Кон-ция ZnSO ₄ , <i>моль – экв</i> <i>л</i>	Кон-ция CuSO ₄ , <i>моль – экв</i> <i>л</i>	<i>l</i> _{АС} , см	<i>l</i> _{AD} , см	<i>E</i> _{(к)эксп.} , В	<i>E</i> _{(к)расч.} , В
<i>C</i> ₁	<i>C</i> ₂				
<i>C</i> ₁	<i>C</i> ₃				
<i>C</i> ₁	<i>C</i> ₄				

Теоретически э.д.с. концентрационного элемента рассчитывают по формуле (6.2.2):

$$E_{(к)} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a''}{a'} \qquad \text{(где } a'' > a' \text{)}$$

Активность *a*_{Meⁿ⁺} находят следующим образом:

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot C_{\pm}$$

где *C*_± = *C* · *v*_±, *v*_± = (*v*₊^{*v*₊} · *v*_−^{*v*_−}) ^{$\frac{1}{\nu}$} - средний ионный стехиометрический коэффициент. *В зависимости от концентрации соли* для расчета среднего коэффициента активности применяется I, II или III приближение Дебая-Хюккеля:

$$\begin{aligned} \lg \gamma_{\pm} &= -A \cdot |z_+ \cdot z_-| \cdot \sqrt{I} && \text{или} \\ \lg \gamma_{\pm} &= \frac{|z_+ z_-| A \sqrt{I}}{1 + B \sqrt{I}} && \text{или} \\ \lg \gamma_{\pm} &= \frac{-|z_+ z_-| A \sqrt{I}}{1 + B \sqrt{I}} + CI \end{aligned}$$

где - *I* = $\frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$ - ионная сила раствора соли; *C*_{*i*} = *v*_{*i*} · *C* - молярность *i*-го иона; *C* – молярность электролита; *Z*_{*i*} – заряд *i*-го иона, *v*_{*i*} - стехиометрический коэффициент иона. Результаты расчетов заносят в табл. 2.

Задания к лабораторной работе.

В лабораторной работе должны быть представлены все используемые расчетные формулы, данные промежуточных вычислений и конечные результаты, занесенные в соответствующие таблицы.

1. Определить э.д.с. элемента Даниэля-Якоби (*E*_{эксп.}) при трех заданных концентрациях солей. Выполнить следующие задания:
 - а) рассчитать теоретически э.д.с. элемента (*E*_{расч.});
 - б) определить стандартную э.д.с. на примере элемента Даниэля-Якоби (*E*⁰_{эксп.}) и сравнить ее величину с табличным значением (*E*⁰_{табл.});

- в) установить зависимость между величиной э.д.с. элемента и активностью электролита.
2. Определить э.д.с. концентрационного элемента ($E_{(к)эксп.}$) при трех различных концентрациях одинаковых солей. Выполнить следующие задания:
- а) рассчитать теоретически э.д.с. элемента ($E_{(к)расч.}$) и сравнить ее величину с экспериментальным значением ($E_{(к)эксп.}$);
 - б) установить зависимость между величиной э.д.с. элемента и активностью электролита.

Контрольные вопросы.

При подготовке ответов на контрольные вопросы необходимо использовать теоретический материал разделов 4.1 - 4.3, 6.1 – 6.3.

1. Какое устройство называется гальваническим элементом? Расскажите о правилах схематической записи электрохимического элемента. Чем отличается течение реакции в гальваническом элементе от реакции, осуществляемой в обыкновенном сосуде?
2. Какая цепь называется правильно разомкнутой? Какой элемент называется обратимым (привести пример)? На примере элемента Даниэля-Якоби сформулируйте общее условие электрохимического равновесия на границе электрод-раствор.
3. Что означает термин э.д.с.? Можно ли э.д.с. измерить обычным вольтметром? Может ли э.д.с. элемента быть отрицательной? Чему равна э.д.с. электрохимической цепи элементов?
4. В чем суть компенсационного метода измерения э.д.с.? Что такое “точка компенсации”? Что представляет собой нормальный элемент Вестона? Почему его э.д.с. постоянна?
5. Применимо ли II начало термодинамики к электрохимической цепи (уравнение Гиббса-Гельмгольца)? Представьте вывод уравнения Нернста для э.д.с. обратимого элемента.
6. На чем основана работа концентрационных элементов? Выведите уравнение для э.д.с. концентрационного элемента без переноса?
7. Представьте уравнения для э.д.с. концентрационного элемента с переносом. Вследствие чего возникает диффузионный потенциал? Методы его устранения?
8. Приведите метод определения коэффициентов активности электролитов по э.д.с.
9. Что означает термин “аккумуляторы”? На чем основан принцип работы свинцового и щелочного кадмиево-никелевого аккумуляторов?
10. В чем отличие гальванического элемента от топливного? Расскажите о принципе работы водородно-кислородного топливного элемента.

Работа 6. Определение чисел переноса ионов H^+ и SO_4^{2-} в растворе серной кислоты

Цель работы:

- 1) ознакомиться с методом кулонометрии;
- 2) определить числа переноса ионов H^+ и SO_4^{2-} в растворе серной кислоты методом Гитторфа.

Оборудование и реактивы:

- 1) электролизер с инертными электродами;
- 2) стабилизированный источник постоянного тока (ТЕС 5010);
- 3) весовой (медный) кулонометр;
- 4) установка для титрования;
- 5) дистиллированная вода; 0,05н и 1н растворы серной кислоты; 0,1н раствор щелочи; кислотно-основной индикатор (фенолфталеин или метиловый оранжевый); этиловый спирт; 15%- ный раствор сульфата меди;
- 6) набор мерной посуды.

Техника безопасности: изучить правила работы с электрическими приборами, щелочами, стеклянной посудой.

Перед выполнением лабораторной работы необходимо изучить теоретический материал разделов 2.6, 7.1, 7.2.

Вопросы для допуска к лабораторной работе.

1. Схематически изобразите установку для определения чисел переноса. Из чего она состоит?
2. Как приготовить 15%-ный раствор медного купороса?
3. Как подготовить к работе кулонометр? Какие в нем используются электроды и как их подготовить к работе? Для чего в кулонометр добавляют раствор серной кислоты и этилового спирта? Какие реакции протекают в кулонометре?
4. Какой раствор заливают в электролизер? Какие электроды используют в электролизере? В течении какого времени проводят электролиз и при каком напряжении? Постоянный или переменный ток проходит через ячейку? Какие реакции протекают в электролизере?
5. Изложите порядок определения концентрации раствора электролита, помещенного в электролизер, до и после процесса электролиза? По какой формуле рассчитывается изменение электролита в катодном пространстве и анодном пространствах электролизера?
6. По привесу какого электрода и как можно определить количество электричества, прошедшего через электролизер? Напишите соответствующую формулу.

7. Что такое числа переноса? Их единицы измерения? Чему равна сумма чисел переноса для бинарного электролита?
8. По какому методу определяются числа переноса в лабораторной работе?
9. В растворе какого электролита определяются числа переноса и какими ионами будет переноситься электричество? Чему теоретически равна сумма чисел переноса для исследуемого электролита?
10. Напишите формулы для расчета чисел переноса в лабораторной работе.

Экспериментальная часть.

1. Подготовка медного кулонометра к работе.

При подготовке к работе необходимо изучить схему лабораторной установки для определения чисел переноса (см. Приложение 8).

Перед началом опыта медные электроды зачищают наждачной бумагой, промывают дистиллированной водой, этиловым спиртом (или ацетоном) и выдерживают на воздухе в течение 10 – 15 мин. Катод перед началом опыта должен быть покрыт свежесажженной медью (это будет способствовать небольшому приросту катода в массе при определении чисел переноса). Для этого собирают установку (см. Приложение 8) без электролизера, помещают в медный кулонометр, заполненный 15 - 20 %-ным раствором медного купороса, очищенный катод и пропускают ток 20 – 40 мА в течение 30 мин. Затем катод вынимают, промывают дистиллированной водой, этиловым спиртом (или ацетоном) и выдерживают на воздухе в течение 10 – 15 мин. при температуре не выше 40 – 50°C (свежесажженная медь легко окисляется) и взвешивают на аналитических весах. Затем катод крепится на прежнее место, электроды погружаются в электролит (ячейка должна быть отключена от цепи), и кулонометр готов для включения в рабочую цепь. При этом необходимо особенно внимательно следить, чтобы взвешенный электрод был включен катодом, а не анодом.

2. Определение чисел переноса ионов H^+ и SO_4^{2-} в растворе серной кислоты.

Собирают установку согласно схеме в Приложении 8 (не подключая к сети), *заполняют электролизер 0,05н раствором серной кислоты. В медный кулонометр* заливают 15 - 20 %-ный раствор медного купороса, добавляют 5 мл этилового спирта и 5 мл 1н серной кислоты. Через цепь пропускают ток силой 20 - 40 мА в течение 1-1,5 часа.

За время электролиза определяют начальную концентрацию серной кислоты, которую заливали в электролизер. Для этого берут пипеткой 5 мл кислоты и титруют пробу 0,05н раствором щелочи в присутствии фенолфталеина (цвет титруемого раствора меняется с бесцветного до розового). Концентрацию кислоты до электролиза определяют по формуле (2.2.2).

По окончании опыта в предварительно взвешенные стаканы (m_0) сливают кислоту из анодного (анолит) и катодного (католит) пространства. Стаканы с кислотой взвешивают (m_A и m_K) и определяют массу католита и анолит как

$$m_{\text{анолита}} = m_A - m_0$$

$$m_{\text{католита}} = m_K - m_0$$

Для разбавленных растворов плотность принимают равной единице и массы растворов считают совпадающими с их объемами. Затем из каждого стакана отбирают 2 - 3 пробы по 5 мл и титруют их в присутствии фенолфталеина 0,05н раствором щелочи. Концентрацию кислоты после электролиза определяют по формуле (2.2.2).

Катод медного кулонометра после промывки и просушки взвешивают на аналитических весах. Полученные данные заносят в табл. 1.

Расчет чисел переноса ($t_k = t_{H^+}$ и $t_a = t_{SO_4^{2-}}$) проводят по анолиту и католиту согласно уравнениям (7.2.3) и (7.2.5). Количество электричества ($Q = eF$) находят по данным кулонометра согласно уравнению (7.2.1). Убыль кислоты в католите и увеличение в анолите вычисляют по формулам:

$$\Delta V_k = \frac{m_{\text{католита}} (V_0 - V_k)}{10} \cdot C \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta V_a = \frac{m_{\text{анолита}} (V_0 - V_a)}{10} \cdot C \cdot 10^{-3}$$

где $m_{\text{католита}}$ ($m_{\text{анолита}}$) – масса католита (анолита), г; V_0 , $V_{k(a)}$ – объемы 0,05н раствора щелочи, израсходованного на титрование 5мл исходного раствора серной кислоты и католита (анолита) соответственно, мл; C – концентрация раствора щелочи, $\frac{\text{моль-экв}}{\text{л}}$. Результаты расчетов занести в табл. 1.

Задания к лабораторной работе.

В лабораторной работе должны быть представлены все используемые расчетные формулы, данные промежуточных вычислений и конечные результаты, занесенные в соответствующие таблицы.

1. Провести электролиз серной кислоты, контролируя количество прошедшего электричества с помощью медного кулонометра. Определить:
 - а) концентрацию серной кислоты до и после электролиза;
 - б) массу катода медного кулонометра до и после электролиза.
 Полученные данные занести в табл. 1.
2. Вычислить количество электричества ($Q = eF$) по данным кулонометра. Рассчитать убыль кислоты в католите и увеличение - в анолите. Данные расчетов занести в табл. 1.
3. Рассчитать числа переноса ионов H^+ и SO_4^{2-} в растворе серной кислоты. Насколько сумма определенных чисел переноса отличается от единицы? Почему?

Таблица 1 – Результаты измерений и расчетов при определении чисел переноса ионов H^+ и SO_4^{2-} в растворе серной кислоты методом Гитторфа.

Определяемая величина	До электролиза	После электролиза	
		католит	анолит
Концентрация титранта (щелочи), $\frac{\text{моль} - \text{экв}}{\text{л}}$			
Объем титранта в т.э., мл			
Титруемый объем серной кислоты, мл			
Точная концентрация серной кислоты, $\frac{\text{моль} - \text{экв}}{\text{л}}$			
Масса стакана m_0 , г	—		
Масса стакана с раствором $m_{\text{A(К)}}$, г	—		
Масса раствора $m_{\text{анолита(католита)}}$, г	—		
Масса катода медного кулонометра, г			
Привес катода медного кулонометра, г			
Количество электричества Q, Фарадеи			
Убыль кислоты в католите $\Delta \nu_{\text{к}}$, моль-ЭКВ			
Рост кислоты в анолите $\Delta \nu_{\text{а}}$, моль-ЭКВ			
Число переноса для $t_{\text{к}}=t_{\text{H}^+}$			
Число переноса для $t_{\text{а}}=t_{\text{SO}_4^{2-}}$			
Сумма чисел переноса $t_{\text{SO}_4^{2-}} + t_{\text{H}^+}$			

Контрольные вопросы.

При подготовке ответов на контрольные вопросы необходимо использовать теоретический материал разделов 2.4, 2.6, 7.1, 7.2.

1. Что такое электролиз? Представьте уравнения и сформулируйте и законы Фарадея.
2. Что значит термин «выход по току»? Почему скорость электрохимической реакции пропорциональна величине тока? Что такое плотность тока?

3. Что такое кулонометрия? Дайте краткую характеристику весового кулонометра (на примере медного кулонометра).
4. Какие электрохимические процессы происходят при электролизе раствора H_2SO_4 ? Чему равны в этом случае числа переноса для катиона и аниона?
5. На чем основано применение метода кулонометрии при определении чисел переноса (представьте полный вывод формул для чисел переноса)?
6. Сформулируйте основные положения теории Дебая-Хюккеля-Онзагера? Справедливо ли уравнение Онзагера для концентрированных растворов сильных электролитов?
7. В чем заключается эффект Вина? В растворах каких электролитов он имеет место?
8. В чем заключается эффект Дебая-Фалькенгагена? Зависит ли частота тока от концентрации раствора?
9. Что означает термин “числа переноса”? По каким уравнениям можно рассчитать числа переноса?
10. Представьте экспериментальные методы определения чисел переноса.

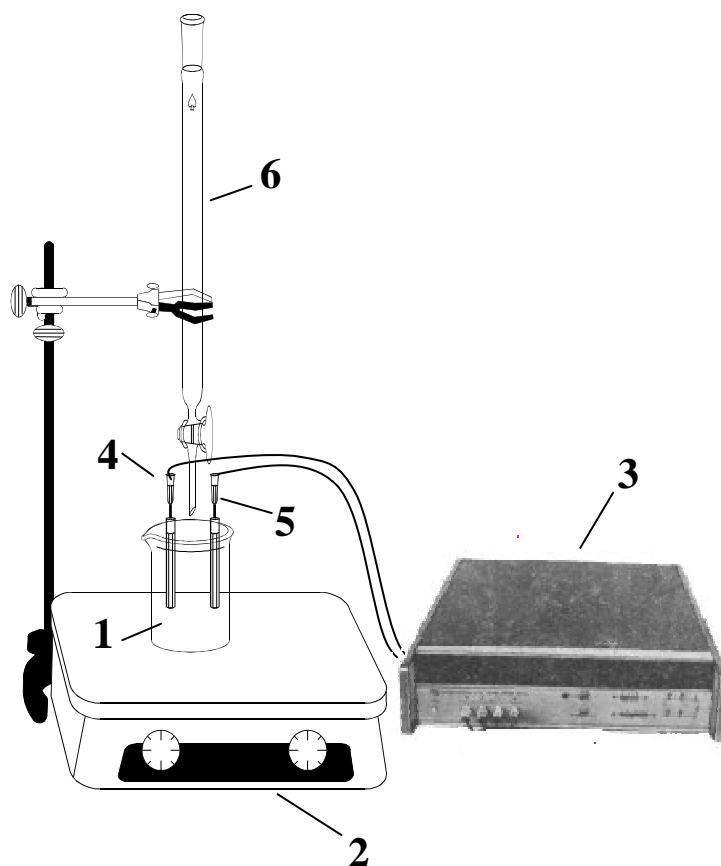


Схема лабораторной установки для измерения электропроводности растворов электролитов методом кондуктометрии: 1 – мерный стакан; 2 – магнитная мешалка; 3 – цифровой измеритель Е7-12; 4, 5 – электроды; 6 – бюретка для титрования.

Порядок проведения измерений на цифровом измерителе Е7-12:

- 1) включить прибор в сеть, прогреть в течение 30 мин;
- 2) установить режим измерения сопротивления R ;
- 3) залить в сменную ячейку (стакан) исследуемый раствор так, чтобы электроды были погружены в него полностью;
- 4) установить клеммы проводов от электродов в пазы устройства присоединительного Е7-12;
- 5) провести три параллельных измерения сопротивления, для расчетов использовать среднее значение.

Удельная электропроводность водных растворов хлорида калия κ , $\frac{1}{\text{Ом} \cdot \text{см}}$

Температура, °C	Концентрация KCl, моль-экв/л		
	0,1н	0,02н	0,01н
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	0,002449	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

Предельные значения эквивалентной электропроводности (λ^0) и величины констант диссоциации некоторых слабых кислот

Кислота	$\lambda^0, \frac{см^2}{Ом \cdot (моль - экв)}$	K_c
Щавелевая $C_2 H_2 O_4$	423,5	$6,5 \cdot 10^{-2}$ (Iступень) $6,1 \cdot 10^{-5}$ (IIступень)
Яблочная $HOOCCH_2CH(OH)COOH$	383,5	$4 \cdot 10^{-4}$ (Iступень) $9 \cdot 10^{-6}$ (IIступень)
Уксусная $CH_3 COOH$	391,6	$1,74 \cdot 10^{-5}$
Винная $HOOC (CH(OH))_2 COOH$	384,2	$1,1 \cdot 10^{-3}$ (Iступень) $6,2 \cdot 10^{-5}$ (IIступень)
Борная HBO_3	380,5	$6,1 \cdot 10^{-10}$
Бензойная $C_6 H_5 COOH$	383,1	$6,6 \cdot 10^{-5}$
Малоновая $HOOCCH_2 COO H$	383,5	$1,4 \cdot 10^{-3}$ (Iступень)

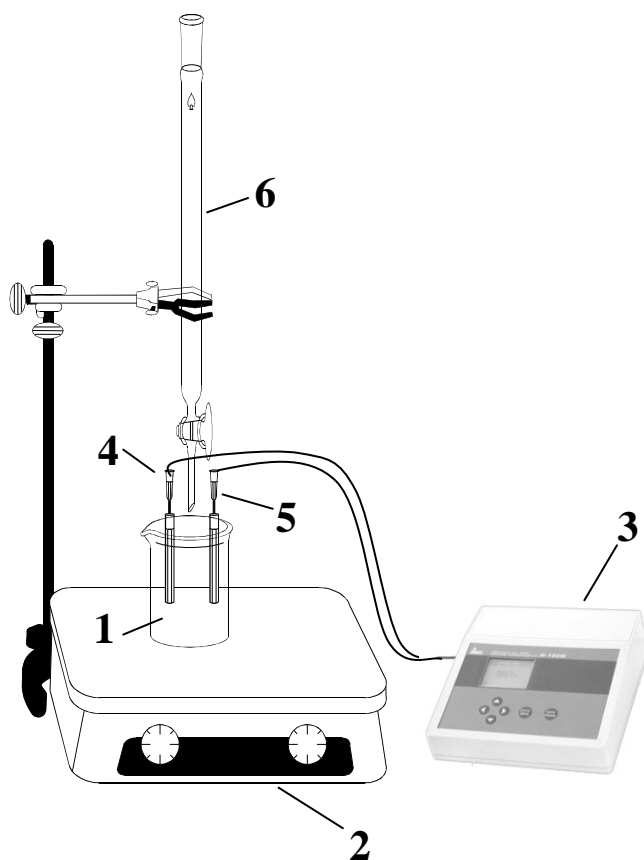


Схема лабораторной установки для потенциометрического титрования: 1 – мерный стакан; 2 – магнитная мешалка; 3 – иономер лабораторный И-160М; 4, 5 – индикаторный электрод и электрод сравнения; 6 – бюретка для титрования.

Порядок проведения измерений на иономере лабораторном И-160М:

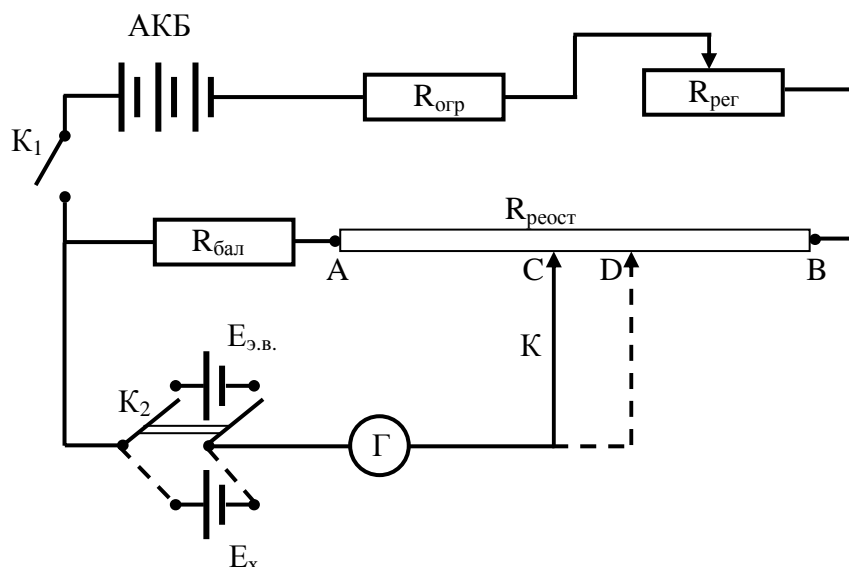
- 2) включить прибор в сеть, прогревать в течение 30 мин;
- 3) залить в сменную ячейку (стакан) исследуемый раствор так, чтобы электроды были погружены в него полностью;
- 4) снять показания после того как значение рН перестанет изменяться во втором знаке после запятой.

Ионное произведение воды $K_w = a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$ при различной температуре.

t, C	$K_w \cdot 10^{14}$	t, C	$K_w \cdot 10^{14}$	t, C	$K_w \cdot 10^{14}$	t, C	$K_w \cdot 10^{14}$
0	0,1139	20	0,6809	25	1,008	50	5,474
5	0,1846	21	0,742	30	1,469	55	7,297
10	0,2920	22	0,802	35	2,089	60	9,614
15	0,4505	23	0,868	40	2,919	100	59,0
18	0,5702	24	0,948	45	4,018		

Произведение растворимости (П Р) при 25° С.

Твердая фаза	ПР, (г -ион/ л) ^у	Твердая фаза	ПР, (г -ион/ л) ^у
AgBr	$5 \cdot 10^{-13}$	CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$
AgCN	$1,6 \cdot 10^{-14}$	Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-20}$
AgCl	$1,73 \cdot 10^{-10}$	Fe(OH) ₂	$1,4 \cdot 10^{-15}$
AgI	$8,1 \cdot 10^{-17}$	Hg ₂ Br ₂	$4 \cdot 10^{-23}$
AgBrO ₃	$6 \cdot 10^{-5}$	Hg ₂ Cl ₂	$1 \cdot 10^{-18}$
AgIO ₃	$3,0 \cdot 10^{-8}$	Hg ₂ I ₂	$4 \cdot 10^{-29}$
Ag ₂ CrO ₄	$4,4 \cdot 10^{-12}$	Hg ₂ SO ₄	$6,2 \cdot 10^{-7}$
Ag ₂ SO ₄	$1,23 \cdot 10^{-5}$	Ni(OH) ₂	$1,3 \cdot 10^{-16}$
Al(OH) ₃	$4 \cdot 10^{-33}$	PbBr ₂	$4,5 \cdot 10^{-6}$
Ag ₂ S	$2,5 \cdot 10^{-25}$	PbCl ₂	$1,5 \cdot 10^{-5}$
BaSO ₃	$9,5 \cdot 10^{-10}$	PbI ₂	$8 \cdot 10^{-9}$
BaSO ₄	$1,5 \cdot 10^{-9}$	Pb(OH) ₂	$5 \cdot 10^{-16}$
CaHPO ₄	$2 \cdot 10^{-6}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
Ca(OH) ₂	$6 \cdot 10^{-6}$	TlBr	$3,6 \cdot 10^{-6}$
CaSO ₄	$2,4 \cdot 10^{-5}$	TlCl	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Cd(OH) ₂	$1,66 \cdot 10^{-14}$	TlI	$8,9 \cdot 10^{-8}$
Co(OH) ₂	$2,5 \cdot 10^{-16}$	Zn(OH) ₂	$4,3 \cdot 10^{-17}$
CuCl	$3,2 \cdot 10^{-7}$	ZnS	$1,3 \cdot 10^{-23}$



Принципиальная схема установки для измерения э.д.с. по компенсационному методу:

- АКБ – аккумуляторная батарея
 $R_{огр}$ – резистор - ограничитель тока в цепи аккумулятора
 $R_{рег}$ – переменный резистор регулировки тока в цепи аккумулятора
 $R_{бал}$ – балластный резистор цепи реостата
 $R_{реост}$ – проволочный реостат
 $E_{э.в.}$ – элемент Вестона
 E_x – источник измеряемой э.д.с.
 Γ – стрелочный гальванометр
 K – скользящий контакт реохорда
 K_1 – выключатель цепи аккумулятора
 K_2 – переключатель источника э.д.с.
 A, B – начало и конец шкалы реохорда
 C, D – точки компенсации тока цепи источника э.д.с.

Порядок работы на установке

ПЕРЕД ВКЛЮЧЕНИЕМ УСТАНОВКИ УБЕДИТЕСЬ, ЧТО ЭЛЕМЕНТ ВЕСТОНА ОТКЛЮЧЁН ОТ ЦЕПИ (переключатель источника э.д.с. в положении "Источник измеряемой э.д.с.")

1. Приготовьте самостоятельно или получите у лаборанта растворы электролитов заданной концентрации и составьте гальванический элемент или элементы из соответствующих растворов и электродов, замыкание между ёмкостями выполните с помощью электролитического ключа. Составы и концентрации растворов задаются преподавателем.

2. Включите питание цепи аккумулятора выключателем "Аккумулятор" (K_2 на схеме приложения 6), при этом регулятор тока цепи аккумулятора "Рабочий ток" ($R_{\text{рег}}$ на схеме приложения 6) должен находиться в среднем положении. Перед продолжением работы необходимо выждать 7-10 мин – время выхода аккумулятора на рабочий режим. Учитывая это, выключать аккумулятор при переключении источников э.д.с. не нужно.

3. Подключите элемент Вестона к измерительной цепи включив переключатель источника э.д.с. в положение "Элемент Вестона". **КРАТКО прикоснитесь** скользящим контактом к реохорду посередине шкалы. При отклонении стрелки гальванометра к клемме "+" после затухания колебаний стрелки прикоснитесь скользящим контактом ближе к началу шкалы (точка А на схеме приложения 6), при отклонении стрелки к клемме "-" – к концу шкалы (точка В на схеме приложения 6). Время успокоения гальванометра (время затухания колебаний стрелки) – около 20 сек, **ЗАПРЕЩАЕТСЯ замыкать цепь во время колебаний стрелки.** Определите положение на шкале, при котором не происходит отклонение стрелки гальванометра от 0 – положение точки компенсации элемента Вестона I_{AC} (точка С на схеме приложения 6), запишите значение в сантиметрах в рабочий журнал. Повторите процедуру 3 - 4 раза, допустимое отклонение точки компенсации по шкале – 3 мм.

Примечание: положение точки компенсации зависит от состояния регулятора рабочего тока – вращение регулятора против часовой стрелки смещает точку компенсации к началу шкалы. Если предполагается большая разность э.д.с. элемента Вестона и источника измеряемой э.д.с., то необходимо подобрать рабочий ток так, чтобы точка компенсации находилась в начале шкалы. Для этого необходимо постепенно поворачивая регулятор тока против часовой стрелки определять положение точки компенсации.

ВАЖНО: длительное замыкание измерительной цепи может привести к необратимой порче элемента Вестона и выходу из строя гальванометра.

4. С помощью проводов подключите собранный гальванический элемент с соблюдением полярности к клеммам "+" и "-" установки. В соответствии с указаниями п. 3. определите положение точки компенсации источника измеряемой э.д.с. I_{AD} (точка D на схеме приложения 6), запишите значение в сантиметрах в рабочий журнал. Измерение повторите 3-4 раза, допустимое отклонение точки компенсации по шкале – 3 мм.

Примечание: если точка компенсации лежит вне пределов шкалы, то необходимо сместить точку компенсации элемента Вестона к началу шкалы (см. п.3.) и повторить измерения.

5. Усредните полученные значения точек компенсации и вычислите измеряемую э.д.с. источника по следующей формуле:

$$E_x = E_{\text{Э.В.}} \frac{1373,3 + l_{AC}}{1373,3 + l_{AD}},$$

где E_x – измеряемая э.д.с.; $E_{\text{Э.В.}}$ – э.д.с. элемента Вестона; l_{AC} – координаты точки компенсации элемента Вестона, см; l_{AD} – координаты точки компенсации источника измеряемой э.д.с., см; 1373,3 – поправочный коэффициент (эквивалентная длина балластного резистора цепи реостата), см. Величину э.д.с. элемента Вестона принять равной 1,0183 В.

6. Повторите п. 4. и п. 5. для каждого заданного гальванического элемента, результаты занесите в таблицу 1.

ВАЖНО: при длительной работе из-за разряда аккумулятора возможно изменение рабочего тока, поэтому периодически необходимо проверять положение точки компенсации элемента Вестона. ПРИ СМЕЩЕНИИ ТОЧКИ БОЛЕЕ ЧЕМ НА 3 мм ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ ПРЕКРАТИТЬ И СООБЩИТЬ О СОБЫТИИ ЛАБОРАНТУ ИЛИ ПРЕПОДАВАТЕЛЮ

7. По завершении измерений отсоедините гальванический элемент, отключите питание цепи аккумулятора выключателем "Аккумулятор", если в ходе работы изменяли рабочий ток, верните регулятор рабочего тока в среднее положение.

Стандартные электродные потенциалы электродов, обратимых относительно катиона, в водных растворах при 25°C.

Электрод	Реакция	φ°, e
Li^+, Li	$\text{Li}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Li}$	-3,045
K^+, K	$\text{K}^+ + \text{e} \rightarrow \text{K}$	-2,925
Rb^+, Rb	$\text{Rb}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Rb}$	-2,925
Cs^+, Cs	$\text{Cs}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Cs}$	-2,923
$\text{Ra}^{2+}, \text{Ra}$	$\text{Ra}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Ra}$	-2,916
$\text{Ba}^{2+}, \text{Ba}$	$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Ba}$	-2,906
$\text{Sr}^{2+}, \text{Sr}$	$\text{Sr}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Sr}$	-2,888
$\text{Ca}^{2+}, \text{Ca}$	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Ca}$	-2,866
Na^+, Na	$\text{Na}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Na}$	-2,714
$\text{La}^{3+}, \text{La}$	$\text{La}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{La}$	-2,522
$\text{Mg}^{2+}, \text{Mg}$	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Mg}$	-2,363
H^+, H	$\text{H}^+ + \text{e} \rightarrow \text{H}$	-2,106
$\text{Th}^{4+}, \text{Th}$	$\text{Th}^{4+} + 4\text{e} \rightarrow \text{Th}$	-1,899
$\text{Be}^{2+}, \text{Be}$	$\text{Be}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Be}$	-1,847
U^{3+}, U	$\text{U}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{U}$	-1,789
$\text{Al}^{3+}, \text{Al}$	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Al}$	-1,662
$\text{Mn}^{2+}, \text{Mn}$	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Mn}$	-1,180
$\text{Cr}^{2+}, \text{Cr}$	$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cr}$	-0,913
$\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Zn}$	-0,763
$\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}$	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Cr}$	-0,744
$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Fe}$	-0,440
$\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}$	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cd}$	-0,403
$\text{In}^{3+}, \text{In}$	$\text{In}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{In}$	-0,343
Tl^+, Tl	$\text{Tl}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Tl}$	-0,336
$\text{Co}^{2+}, \text{Co}$	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Co}$	-0,277
$\text{Ni}^{2+}, \text{Ni}$	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Ni}$	-0,250
$\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}$	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Sn}$	-0,130
$\text{Pb}^{2+}, \text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Pb}$	-0,126
$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}$	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Fe}$	-0,036
H^+, H_2	$\text{H}^+ + \text{e} \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$	0,000
$\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$	+0,337
Cu^+, Cu	$\text{Cu}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Cu}$	+0,521
$\text{Hg}_2^{2+}, \text{Hg}$	$\frac{1}{2} \text{Hg}_2^{2+} + \text{e} \rightarrow \text{Hg}$	+0,798
Ag^+, Ag	$\text{Ag}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Ag}$	+0,799
$\text{Hg}^{2+}, \text{Hg}$	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Hg}$	+0,854
$\text{Au}^{3+}, \text{Au}$	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Au}$	+1,498
$\text{Pu}^{3+}, \text{Pu}$	$\text{Pu}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Pu}$	+2,03

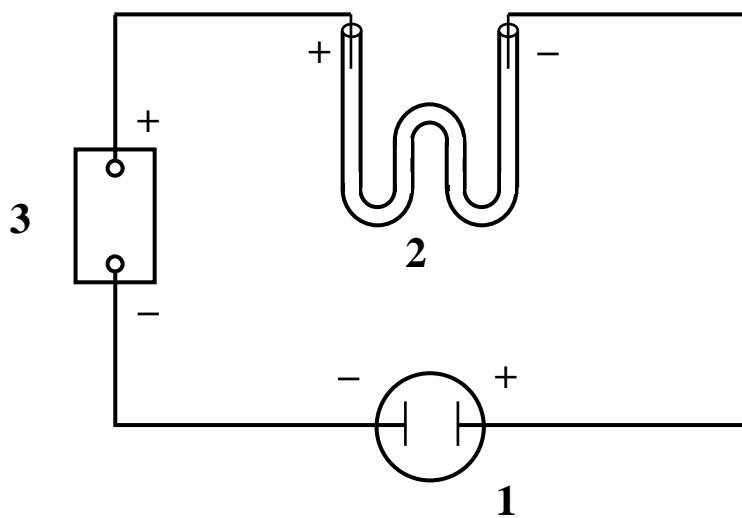


Схема лабораторной установки для определения чисел переноса:

1 – медный кулонометр; 2 – электролизе с инертными электродами; 3 – стабилизированный источник постоянного тока (ТЕС 5010).

Список литературы

1. Практикум по электрохимии / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Б.И. Подловченко и др. – М.: Высшая школа, 1991. – 288 с.
2. Практикум по физической химии / А.Н. Александрова, В.В. Буданов, В.Н. Васильева, Н.К. Воробьев и др. – М.: Химия, 1986. – 352 с.
3. Шаталов А.Я. Практикум по физической химии / А.Я. Шаталов, И.К. Маршаков – М.: Высшая школа, 1968. – 223 с.
4. Горбачев С.В. Практикум по физической химии / С.В. Горбачев – М.: Высшая школа, 1974. – 360 с.
5. Дамаскин Б.Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина – Москва: “Химия”, “КолосС”, 2006. – 669 с.
6. Основы физической химии / Под ред. В.В.Еремина и др. – М.: Экзамен, 2005. – 480 с.
7. Лебідь В.І. Фізична хімія / В.І. Лебідь – Харків: Гімназія, 2008. – 476 с.