

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Российский химико-технологический университет  
имени Д. И. Менделеева

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**  
**ЭЛЕКТРОХИМИЯ**  
**Лабораторный практикум**

Допущено федеральным учебно-методическим объединением в сфере высшего образования по укрупнённой группе специальностей и направлений подготовки 18.00.00 Химические технологии в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям подготовки бакалавров 18.03.01 Химическая технология, 18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии и специалистов по направлениям 18.05.01 Химическая технология энергонасыщенных материалов и изделий и 18.05.02 Химическая технология материалов современной энергетики

Москва  
2025

УДК 541.1  
ББК 24.5:24.57я7  
Ф50

Авторы: А. М. Мерецкий, А. В. Гребенник,  
С. Ю. Левчишин, О. А. Райтман

Рецензенты:

Доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой  
коллоидной химии Российского химико-технологического университета  
имени Д. И. Менделеева  
*Н. Н. Гаврилова*

Доктор химических наук, доцент, заведующий лабораторией  
физической химии супрамолекулярных систем Института физической  
химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН  
*С. Л. Селектор*

**Физическая химия. Электрохимия. Лабораторный практикум:**  
Ф50 учеб. пособие / А. М. Мерецкий, А. В. Гребенник, С. Ю. Левчишин,  
О. А. Райтман. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2025. – 152 с.

ISBN 978-5-7237-2189-0

Данное пособие сопровождает практикум по физической химии в лаборатории электрохимии. Описание практической части работ предваряет развёрнутое теоретическое введение, что требуется для самостоятельной подготовки студентов к выполнению лабораторной работы.

Пособие предназначено для подготовки студентов всех специальностей к выполнению лабораторных работ в лаборатории электрохимии.

УДК 541.1  
ББК 24.5:24.57я7

ISBN 978-5-7237-2189-0

© Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 2025  
© Мерецкий А. М., Гребенник А. В.,  
Левчишин С. Ю., Райтман О. А., 2025

## Введение

Значение электрохимии в современной жизни сложно переоценить. Развитие и широкое применение электрохимических источников тока сделало возможным появление не только мобильных электронных устройств с высоким временем автономной работы, но и транспортных средств, таких как электромобили и электробусы.

В рабочей программе по курсу физической химии электрохимия представлена темами «Растворы электролитов» и «ЭДС гальванических элементов». Этим темам соответствуют две части данного пособия.

В первой части (главы 1, 2) рассмотрены ионные равновесия в растворах электролитов и электрическая проводимость растворов электролитов. Лабораторные работы иллюстрируют применение кондуктометрического метода в решении физико-химических задач.

Вторая часть пособия (главы 3–5) посвящена исследованию зависимости ЭДС гальванических элементов от различных факторов, лабораторные работы демонстрируют применение потенциометрии в исследовании термодинамических характеристик электролитов в растворах и химических реакций, протекающих в гальванических элементах.

РХТУ им. Д. И. Менделеева имеет большой опыт в проведении лабораторных работ по физической химии. В 1951 г. коллективом кафедры физической химии МХТИ им. Д. И. Менделеева под руководством проф. С. В. Горбачёва были созданы образцовые лаборатории по различным разделам физической химии, издан практикум [1], впоследствии переработанный и дополненный в издании [2]. За время, прошедшее после выхода в свет указанных книг, существенно изменилась материальная база, появились новые методы, расширяющие возможности физико-химического эксперимента.

Учебное пособие содержит базовое теоретическое введение по теме каждой лабораторной работы. Представлены также описание хода каждой работы и методика обработки экспериментальных данных. Содержание пособия даёт возможность студенту подготовиться к выполнению работы без необходимости обращения к иным литературным источникам.

# 1. Равновесия в растворах электролитов

## 1.1. Электролиты – проводники электрического тока

В зависимости от способности проводить электрический ток, т.е. осуществлять направленное движение заряженных частиц, все вещества в природе можно разбить на три группы: проводники электрического тока, полупроводники и диэлектрики (изоляторы).

По природе частиц, обеспечивающих прохождение электрического тока (носителей тока), выделяют *проводники первого рода* и *проводники второго рода*.

Проводники первого рода – металлы и металлические сплавы, носителями тока в них являются электроны (электронная проводимость). Прохождение электрического тока через проводники первого рода не вызывает химических превращений, но сопровождается выделением теплоты. Электрическая проводимость проводников первого рода велика и уменьшается с повышением температуры.

В проводниках второго рода перенос электричества связан с перемещением самого вещества, а именно, ионов – катионов и анионов (ионная проводимость). Проводниками второго рода являются растворы и расплавы электролитов, их электропроводность с повышением температуры возрастает за счёт снижения вязкости среды. Характерными проводниками второго рода являются водные растворы солей, кислот и щелочей.

В электрохимии *электролитами* обычно называют вещества, которые в растворённом или расплавленном виде содержат подвижные ионы, способные переносить электрический ток. Процесс распада электролита на ионы при растворении или при расплавлении называется *электролитической диссоциацией*.

По природе химической связи все электролиты можно подразделить на две группы: истинные электролиты и потенциальные электролиты.

*Истинные* электролиты – кристаллические вещества с ионной химической связью, например, KCl, NaOH, в чистом виде состоящие из ионов.

*Потенциальные* электролиты – вещества с молекулярным строением, как правило, с полярной ковалентной связью, например, серная кислота

$\text{H}_2\text{SO}_4$ , уксусная кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

В процессе растворения электролита в полярном растворителе ионы кристалла или молекулы потенциального электролита взаимодействуют с молекулами растворителя. В результате происходит существенное ослабление ионной или ковалентной связи и, в конечном счёте, её разрыв с появлением в растворе сольватированных ионов. Сольватация связана с выделением значительного количества энергии, что компенсирует затраты на преодоление ионной или ковалентной связи электролита.

Таким образом, при растворении любого электролита в полярном растворителе возникает определённое количество противоположно заряженных ионов. Общее число ионов  $\nu$ , а также число ионов каждого знака (катионов  $\nu_+$  и анионов  $\nu_-$ ), образующихся в результате распада одной молекулы (или формульной единицы) электролита, зависят от природы электролита и определяются стехиометрическими индексами в его формуле. При этом сумма положительных зарядов ионов в растворе равна сумме отрицательных зарядов, так что раствор в целом остаётся электронейтральным.

По числу ионов, возникающих при диссоциации одной молекулы (или формульной единицы) электролита, различают *бинарные* электролиты, диссоциирующие в растворе на два иона ( $\text{KCl}$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), *тернарные* электролиты, диссоциирующие на три иона ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), *квартернарные* электролиты, которые диссоциируют на четыре иона ( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ), и все остальные ( $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  и др.).

*Валентный тип электролита* – сочетание зарядовых чисел катиона и аниона. Заряды ионов указываются в следующем порядке: сначала записывают заряд положительного иона, затем заряд отрицательного иона.

Бинарные электролиты относят к симметричным валентным типам «1-1», «2-2» и «3-3». Если оба иона однозарядные (как в случае  $\text{KCl}$ ), то электролит называют одно-однозарядным (валентный тип «1-1»). Если анион и катион двухзарядные (как в случае  $\text{CuSO}_4$ ), электролит называют двух-двухзарядным (валентный тип «2-2»). Если ионы трёхзарядные (как в случае  $\text{LaFe}(\text{CN})_6$ ), то электролит относят к валентному типу «3-3».

Тернарные электролиты обычно относятся к валентным типам «1-2» ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) или «2-1» ( $\text{CuCl}_2$ ). Квартернарные электролиты могут иметь, например, валентные типы «1-3» ( $\text{K}_3\text{PO}_4$ ) и «3-1» ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ).

Основы теории электролитической диссоциации электролитов были заложены в работах шведского физико-химика С. Аррениуса в 1884–87 г. Основные положения этой теории заключаются в следующем.

1. При растворении в воде или в других полярных растворителях вещества, называемые электролитами, самопроизвольно распадаются (диссоциируют) на противоположно заряженные частицы – ионы, состоящие из отдельных атомов или групп атомов. Процесс распада электролита на ионы в растворе, называемый *электролитической диссоциацией*, может быть выражен уравнением, например:



2. Способность электролитов к диссоциации характеризует степень диссоциации  $\alpha$ . Степень диссоциации – отношение количества электролита, распавшегося на ионы ( $n_{\text{дис}}$ ), к исходному его количеству ( $n$ ), т.е. доля вещества, распавшегося на ионы:

$$\alpha = \frac{n_{\text{дис}}}{n} = \frac{c - c_{\text{недис}}}{c} \quad (1.1)$$

где  $c$  – начальная концентрация электролита,  $c_{\text{недис}}$  – концентрация не распавшихся на ионы молекул электролита. Из уравнения (1.1) следует, что степень диссоциации электролита может изменяться от нуля (отсутствие диссоциации) до единицы (полная диссоциация):  $0 \leq \alpha \leq 1$ .

3. Ионы, образовавшиеся при диссоциации, находятся в динамическом равновесии с нераспавшимися молекулами электролита. Это равновесие характеризуется константой равновесия, называемой *константой диссоциации*. Связь константы диссоциации и равновесной степени диссоциации рассмотрена в разд. 1.2.

По значениям степени диссоциации выделяют сильные электролиты, слабые электролиты и электролиты средней силы. *Сильными* принято считать электролиты, степень диссоциации которых в 0,1 М растворе  $\alpha > 0,3$ , *слабыми* – электролиты, для которых в том же растворе  $\alpha < 0,03$ .

Электролиты, для которых в 0,1 М растворе  $0,03 \leq \alpha \leq 0,3$  называют электролитами *средней силы* [3].

Сильные электролиты в разбавленных растворах диссоциируют на ионы практически полностью ( $\alpha = 1$ ). Сильными электролитами в водных растворах являются как истинные электролиты – вещества с ионной кристаллической структурой, так и потенциальные электролиты с сильно выраженной полярной ковалентной связью. К их числу относятся многие неорганические кислоты (азотная, соляная, серная), гидроксиды щелочных и щёлочноземельных металлов и большая часть солей, образованных как сильной кислотой и сильным основанием, так и слабой кислотой и слабым основанием.

Слабые электролиты частично диссоциируют на ионы, находящиеся в равновесии с недиссоциированными молекулами. Степень диссоциации слабого электролита в растворе уменьшается с ростом концентрации. Количество ионов в разбавленном растворе невелико, так что взаимодействием между ионами можно пренебречь. Слабыми электролитами в водных растворах являются некоторые неорганические кислоты (например, борная, угольная), большинство органических карбоновых кислот, фенолы, органические основания (амины).

*Электролиты средней силы* также частично диссоциируют на ионы, но количество ионов в их растворах заметно выше, чем в случае слабых электролитов, так что взаимодействием между ионами пренебречь нельзя. Примерами электролитов средней силы могут служить некоторые галогензамещённые карбоновые кислоты, например, хлоруксусная кислота в водном растворе.

## **1.2. Равновесие диссоциации электролита**

Потенциальные электролиты, состоящие из молекул с полярной ковалентной связью, при растворении в полярном растворителе диссоциируют на ионы. При этом между недиссоциированными молекулами электролита и сольватированными ионами в растворе устанавливается динамическое равновесие, когда скорость прямого процесса (распад

молекул на ионы) равна скорости обратного процесса (образование молекул из ионов). Поэтому к процессу электролитической диссоциации применим закон действующих масс и для количественного описания равновесия между ионами и недиссоциированными молекулами электролита можно использовать константу равновесия, называемую константой диссоциации.

Установим связь константы диссоциации  $K_c$  и степени диссоциации  $\alpha$  для слабого бинарного электролита КА, распадающегося на два иона:



Пусть  $c$  – начальная концентрация электролита,  $c_{KA}$  – равновесная концентрация молекул КА,  $c_+$  – равновесная концентрация катионов  $K^{z+}$ ,  $c_-$  – равновесная концентрация анионов  $A^{z-}$ ,  $\alpha$  – степень диссоциации электролита. Тогда в соответствии с уравнением (1.1) произведение  $\alpha c$  выражает количество молей электролита КА, распавшегося на ионы в единице объёма и, одновременно, концентрации катионов  $c_+$  и анионов  $c_-$ :

$$c_+ = c_- = \alpha c \quad (1.2)$$

Равновесная концентрация нераспавшихся молекул:

$$c_{KA} = c_{\text{недис}} = c - \alpha c = (1 - \alpha)c$$

В соответствии с законом действующих масс для концентрационной константы диссоциации  $K_c$  будем иметь:

$$K_c = \frac{c_+ c_-}{c_{KA}} = \frac{\alpha c \cdot \alpha c}{(1 - \alpha)c} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (1.3)$$

*Разведение раствора*  $V$  – величина, обратная молярной концентрации, численно равная объёму раствора, в котором содержится 1 моль растворённого вещества:

$$V = \frac{1}{c} = c^{-1} \quad (1.4)$$

Уравнение (1.3) с использованием разведения  $V$  имеет вид:

$$K_c = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)V} \quad (1.5)$$

Уравнения (1.3) и (1.5) (а также их вариант с электропроводностью (2.8) в разд. 2.2), получены немецким физикохимиком В. Оствальдом в 1888 г. для электролитов валентного типа 1-1 и известны как *закон разведения Оствальда*.

Для разбавленных растворов слабых электролитов константа диссоциации  $K_c$  при заданной температуре (для данного растворителя) является постоянной величиной и не зависит от концентрации электролита. Если известна константа диссоциации  $K_c$ , то из уравнения (1.3) можно выразить степень диссоциации  $\alpha$  электролита при заданной его концентрации  $c$ :

$$\alpha = \frac{-K_c + \sqrt{K_c^2 + 4cK_c}}{2c} \quad (1.6)$$

При малых значениях степени диссоциации  $\alpha \ll 1$  (при  $\frac{c}{K_c} > 100$ ) можно пренебречь  $\alpha$  в знаменателе уравнений (1.3) и (1.5). Тогда

$$K_c \approx \alpha^2 c \quad (1.7)$$

Зависимость степени диссоциации  $\alpha$  слабого электролита валентного типа 1-1 от его концентрации  $c$  (без учёта диссоциации растворителя), полученная путём расчёта по уравнению (1.6), приведена на рис. 1.1.

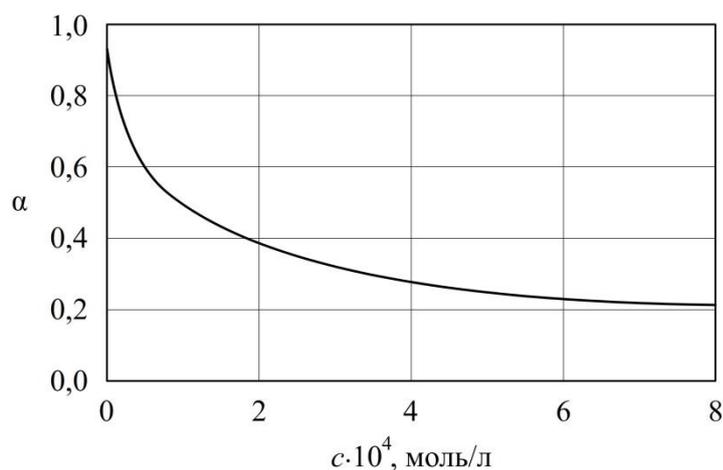
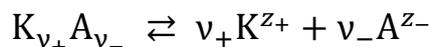


Рис. 1.1. Зависимость степени диссоциации  $\alpha$  слабого электролита от его концентрации  $c$ ,  $K_c = 4,5 \cdot 10^{-5}$  (моль/л)

Выражения (1.2), (1.3), (1.5)–(1.7) применимы только для бинарных слабых электролитов КА, диссоциирующих в растворе на два иона.

В случае диссоциации потенциального электролита  $K_{v_+}A_{v_-}$  в разбавленном растворе уравнение процесса диссоциации имеет вид:



Равновесные концентрации катионов  $c_+$ , анионов  $c_-$  и недиссоциированных молекул  $c_{K_{v_+}A_{v_-}}$  составят:

$$c_+ = v_+ \alpha c$$

$$c_- = v_- \alpha c$$

$$c_{K_{v_+}A_{v_-}} = c - \alpha c = (1 - \alpha)c$$

и выражение для константы диссоциации  $K_c$  примет следующий вид:

$$K_c = \frac{c_+^{v_+} \cdot c_-^{v_-}}{c_{K_{v_+}A_{v_-}}} = \frac{(v_+ \alpha c)^{v_+} \cdot (v_- \alpha c)^{v_-}}{(1 - \alpha)c} = v_+^{v_+} v_-^{v_-} \cdot \frac{\alpha^v c^{v-1}}{1 - \alpha} \quad (1.8)$$

где  $v = v_+ + v_-$  – общее число ионов, на которые диссоциирует одна молекула электролита.

Для бинарного электролита КА уравнение (1.8) переходит в (1.3).

Для слабых электролитов в концентрированных растворах, а также для электролитов средней силы константа диссоциации  $K_c$  при данной температуре не остаётся постоянной, а зависит от концентрации, т.е.  $K_c = f(c)$ . В этих случаях используют *термодинамическую константу диссоциации*  $K_a$ , выражаемую через равновесные активности:

$$K_a = \frac{a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-}}{a_{K_{v_+}A_{v_-}}} \quad (1.9)$$

где  $a_+ = c_+ \gamma_+$  – активность катионов;  $a_- = c_- \gamma_-$  – активность анионов;  $a_{K_{v_+}A_{v_-}} = c_{K_{v_+}A_{v_-}} \gamma_{K_{v_+}A_{v_-}}$  – активность недиссоциированных молекул электролита;  $\gamma_+$ ,  $\gamma_-$  и  $\gamma_{K_{v_+}A_{v_-}}$  – коэффициенты активности катионов, анионов и недиссоциированных молекул слабого электролита соответственно.

Для бинарных электролитов (в том числе, для электролитов валентного типа 1-1) уравнение (1.9) приводится к виду:

$$K_a = \frac{a_+ a_-}{a_{KA}} \quad (1.10)$$

Подстановка в уравнение (1.10) выражений для активностей ионов и нераспавшихся молекул даёт:

$$K_a = \frac{c_+ \gamma_+ c_- \gamma_-}{c_{\text{КА}} \gamma_{\text{КА}}} = \frac{c_+ c_-}{c_{\text{КА}}} \cdot \frac{\gamma_+ \gamma_-}{\gamma_{\text{КА}}} = K_c \frac{\gamma_+ \gamma_-}{\gamma_{\text{КА}}} = K_c \gamma_{\pm}^2 \quad (1.11)$$

Последнее равенство в выражении (1.11) справедливо при допущении, что коэффициент активности для молекул электролита  $\gamma_{\text{КА}} = 1$ . Подробнее об активностях и коэффициентах активности электролита и ионов в растворе см. разд. 1.3.

Для сильноразбавленных растворов средний ионный коэффициент активности электролита  $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$ , термодинамическая и концентрационная константы диссоциации электролита практически совпадают:  $K_a = K_c$ .

Данные о константах диссоциации электролитов в водных растворах при температуре 25 °С приведены в справочнике [4, табл. 75, с. 136].

Термодинамическая константа диссоциации электролита  $K_a$  зависит от температуры в соответствии с уравнением изобары Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{д}}^{\circ}}{RT^2} \quad (1.12)$$

где  $\Delta H_{\text{д}}^{\circ}$  – тепловой эффект диссоциации (энтальпия диссоциации), его можно найти по значению температурной производной функции  $\ln K_a$  при заданной температуре  $T$ . Выражая  $\Delta H_{\text{д}}^{\circ}$  из уравнения (1.12), запишем:

$$\Delta H_{\text{д}}^{\circ} = RT^2 \frac{d \ln K_a}{dT}$$

При растворении потенциальных электролитов в полярных растворителях одновременно протекают процессы диссоциации (эндотермический) и сольватации (экзотермический). Поэтому энтальпия диссоциации  $\Delta H_{\text{д}}^{\circ}$  в уравнении (1.12) является эффективной, т.е. учитывающей оба процесса, она может быть как положительной, так и отрицательной. Известно, что для ряда карбоновых кислот в водных растворах температурная зависимость логарифма константы диссоциации имеет максимум (рис. 1.2).

Термодинамическая константа равновесия связана со стандартной энергией Гиббса диссоциации уравнением изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta G_{\text{д}}^{\circ} = -RT \ln K_a \quad (1.13)$$

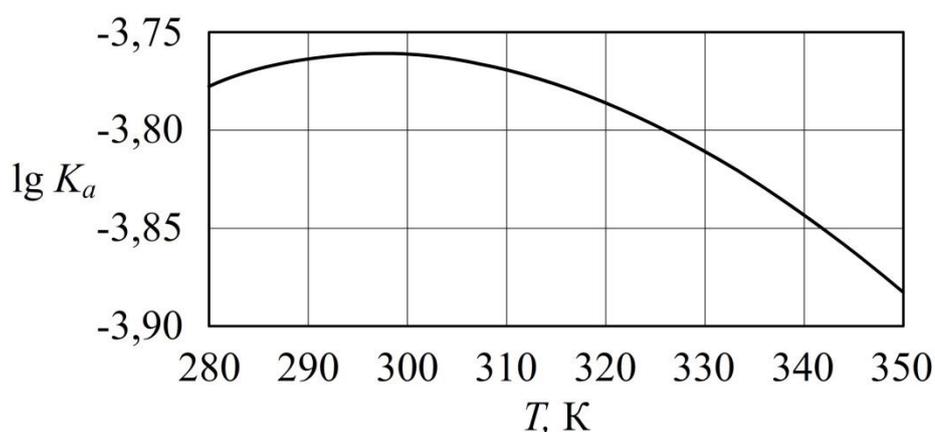


Рис. 1.2. Температурная зависимость логарифма константы диссоциации муравьиной кислоты в водном растворе

Определив из выражений (1.12) и (1.13) энтальпию  $\Delta H_{\text{д}}^{\circ}$  и энергию Гиббса  $\Delta G_{\text{д}}^{\circ}$  диссоциации, находят энтропию диссоциации  $\Delta S_{\text{д}}^{\circ}$  из выражения:

$$\Delta G_{\text{д}}^{\circ} = \Delta H_{\text{д}}^{\circ} - T\Delta S_{\text{д}}^{\circ}$$

$$\Delta S_{\text{д}}^{\circ} = \frac{\Delta H_{\text{д}}^{\circ} - \Delta G_{\text{д}}^{\circ}}{T} \quad (1.14)$$

Таким образом, температурная зависимость константы диссоциации позволяет найти эффективные термодинамические функции диссоциации  $\Delta H_{\text{д}}^{\circ}$ ,  $\Delta G_{\text{д}}^{\circ}$ ,  $\Delta S_{\text{д}}^{\circ}$ .

### 1.3. Активности и коэффициенты активности электролита и ионов, средние ионные величины

Растворы электролитов в большинстве случаев являются примерами неидеальных систем. При существенных концентрациях ионов между ионами возникают значительные силы электростатического (кулоновского) взаимодействия, что приводит к существенным различиям в характере концентрационных зависимостей свойств растворов электролитов в сравнении с таковыми для идеальных систем.

Для выражения термодинамических свойств неидеальных растворов Г. Льюисом (1907) была предложена функция, названная *активностью*  $a_i$ . Идея Льюиса состояла в том, чтобы для химического потенциала  $\mu_i$

компонента неидеального раствора при  $T = const$  использовать ту же простую форму уравнения, что и в случае идеальных систем:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$$

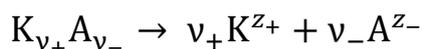
с заменой концентрации (мольной доли) компонента  $x_i$  на, по существу, поправочную функцию – активность  $a_i$ , что позволило использовать то же уравнение для неидеальных систем:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

Таким образом, Льюис предложил изменить не функциональную связь между параметрами, определяющими состояние неидеального раствора, а сам аргумент, оставляя вид зависимости таким же, как и для идеального раствора. Поскольку в уравнениях для неидеальных систем активность заменяет концентрацию, активность иногда называют «исправленной концентрацией».

По существу, активность  $a_i$  формально учитывает всевозможные эффекты, приводящие к отклонениям от идеальности раствора (межмолекулярные взаимодействия, сольватацию, ассоциацию и др.), и вся сложность в описании термодинамических свойств компонентов раствора переносится на экспериментальное нахождение этой величины.

Диссоциация сильного электролита  $K_{v_+}A_{v_-}$  на ионы в разбавленном растворе протекает полностью (необратимо) по схеме:



т.е. в растворе присутствуют только ионы и нет молекул электролита.

Тогда, чтобы найти активность электролита, необходимо знать активности ионов, на которые он диссоциирует. Связь активности электролита ( $a$ ) с активностями катионов ( $a_+$ ) и анионов ( $a_-$ ) даётся выражением:

$$a = a_+^{v_+} a_-^{v_-} \quad (1.15)$$

Однако экспериментально невозможно провести измерения с раствором, содержащим только катионы или только анионы, и, следовательно, определить активности отдельного вида ионов ( $a_+$  или  $a_-$ ). По этой причине для характеристики состояния ионов в растворе вводят понятие средней ионной активности  $a_{\pm}$ :

$$a_{\pm} = \sqrt[v]{a_+^{v_+} a_-^{v_-}} = (a_+^{v_+} a_-^{v_-})^{1/v} = a^{1/v} \quad (1.16)$$

где  $v = v_+ + v_-$  – общее число ионов, на которые диссоциирует электролит.

Активность электролита ( $a$ ) в соответствии с выражением (1.16) связана со средней ионной активностью  $a_{\pm}$ :

$$a = a_{\pm}^v$$

Аналогичным образом вводятся средняя ионная моляльность  $m_{\pm}$  и средний ионный коэффициент активности  $\gamma_{\pm}$ :

$$m_{\pm} = \sqrt[v]{m_+^{v_+} m_-^{v_-}} = (m_+^{v_+} m_-^{v_-})^{1/v} \quad (1.17)$$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[v]{\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-}} = (\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-})^{1/v} \quad (1.18)$$

Для электролитов и для ионов в растворах используют молярный коэффициент активности ( $\gamma_i$ ) – отношение активности к молярной концентрации:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{c_i}; \quad a_i = \gamma_i c_i$$

или моляльный коэффициент активности – отношение активности к моляльной концентрации:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{m_i}; \quad a_i = \gamma_i m_i$$

Средняя ионная активность  $a_{\pm}$  связана со средней ионной моляльностью  $m_{\pm}$  и средним ионным коэффициентом активности  $\gamma_{\pm}$ :

$$\begin{aligned} a_{\pm} &= (a_+^{v_+} a_-^{v_-})^{1/v} = [(m_+ \gamma_+)^{v_+} (m_- \gamma_-)^{v_-}]^{1/v} = \\ &= (m_+^{v_+} m_-^{v_-})^{1/v} (\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-})^{1/v} = m_{\pm} \gamma_{\pm} \end{aligned} \quad (1.19)$$

Концентрации катионов  $m_+$  и анионов  $m_-$  можно связать с исходной моляльной концентрацией электролита  $m$  в соответствии с материальным балансом полной диссоциации:

$$m_+ = v_+ m$$

$$m_- = v_- m$$

Тогда средняя ионная моляльность  $m_{\pm}$ , записанная выражением (1.17), может быть рассчитана по значению моляльности электролита  $m$ :

$$m_{\pm} = [(v_+ m)^{v_+} (v_- m)^{v_-}]^{1/v} = (v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{1/v} m = v_{\pm} m \quad (1.20)$$

где  $v_{\pm} = (v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{1/v}$  – коэффициент, зависящий от валентного типа электролита.

Из уравнений (1.19) и (1.20) следует связь средней ионной активности с коэффициентом активности  $\gamma_{\pm}$  и концентрацией электролита  $m$ :

$$a_{\pm} = m_{\pm} \gamma_{\pm} = v_{\pm} m \gamma_{\pm} \quad (1.21)$$

Средний ионный коэффициент активности данного электролита в растворе зависит не только от его концентрации, но и от концентрации и зарядового числа ионов всех других электролитов, присутствующих в том же растворе. Суммарное влияние смеси электролитов на коэффициент активности каждого из присутствующих в растворе ионов определяется величиной ионной силы, которая определяется концентрациями и зарядовыми числами всех ионов, находящихся в растворе.

Ионная сила раствора ( $I$ ) равна полусумме произведений моляльной концентрации каждого из ионов, находящихся в растворе, на квадрат зарядового числа этого иона:

$$I = \frac{1}{2} (m_1 z_1^2 + m_2 z_2^2 + \dots + m_k z_k^2) = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (1.22)$$

где  $m_i$  – моляльная концентрация  $i$ -го иона,  $z_i$  – зарядовое число иона.

На основании многочисленных опытных данных Г. Льюисом и М. Рендаллом (США, 1921) было сделано обобщение, известное как *правило ионной силы*: в разбавленных растворах электролитов в одном и том же растворителе при заданной температуре средний ионный коэффициент активности данного сильного электролита одинаков во всех растворах с одинаковой ионной силой. Для водных растворов электролитов при температуре 25 °С это правило применимо при  $I \leq 0,01$  моль/кг.

Основы теории растворов сильных электролитов были разработаны П. Дебаем и Э. Хюккелем (Германия, 1923). Авторы допустили, что доминирующим фактором, вызывающим отклонения от идеальности в поведении электролита в растворе, является электростатическое (кулоновское) взаимодействие между ионами, которые считаются точечными зарядами. При математическом описании рассматривали взаимодействие произвольно выбранного центрального иона с окружающими его ионами, образующими вокруг него ионную атмосферу. Описав взаимодействие иона с ионной атмосферой, авторы получили выражение зависимости коэффициента активности  $\gamma_i$  иона с зарядовым числом  $z_i$  от ионной силы  $I$  в разбавленных растворах:

$$\lg \gamma_i = -Az_i^2\sqrt{I} \quad (1.23)$$

Константа  $A$  – теоретически определяемый параметр, зависящий от свойств растворителя и от температуры:

$$A = \frac{N_A^2 e^3 \sqrt{2\pi\rho}}{(4\pi\epsilon_0\epsilon RT)^{\frac{3}{2}} \ln 10} = \frac{F^2 e \sqrt{2\pi\rho}}{(4\pi\epsilon_0\epsilon RT)^{\frac{3}{2}} \ln 10}$$

где  $N_A$  – число Авогадро в моль<sup>-1</sup>;  $e$  – элементарный электрический заряд;  $\rho$  – плотность растворителя;  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная;  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость растворителя;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $F = e \cdot N_A$  – постоянная Фарадея;  $T$  – абсолютная температура. При температуре 298,15 К для водных растворов значение  $A$  составляет 0,5114 кг<sup>1/2</sup>·моль<sup>-1/2</sup> ( $\rho = 997,07$  кг/м<sup>3</sup>,  $\epsilon = 78,25$ ).

Принимая во внимание, что средний ионный коэффициент активности электролита связан с коэффициентами активности отдельных ионов выражением (1,18), а  $\nu_+ z_+ = \nu_- |z_-|$ , используя выражения (1.18) и (1.23), для среднего ионного коэффициента активности можно получить:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A|z_+ z_-| \sqrt{I} \quad (1.24)$$

Уравнения (1.23) и (1.24) называют *предельным законом Дебая – Хюккеля* или *уравнениями первого приближения теории Дебая – Хюккеля*.

Сравнение средних ионных коэффициентов активности, вычисленных по уравнению (1.24) теории Дебая – Хюккеля, с опытными данными показало, что количественное согласие между ними даже для электролитов валентного типа 1-1 наблюдается лишь для достаточно разбавленных растворов (при температуре 25 °С для водных растворов с концентрациями  $m \leq 0,01$  моль/кг). Для электролитов с многозарядными ионами уравнение (1.24) применимо при ещё более низких концентрациях.

Вследствие этого Дебай и Хюккель предприняли усилия для усовершенствования своей теории сильных электролитов. Они отказались от представления об ионах как о материальных точках и получили уравнение, известное как *второе приближение теории Дебая – Хюккеля*:

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-A|z_+z_-|\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} \quad (1.25)$$

где константа  $A$  сохраняет то же значение, что и в приведённых выше уравнениях (в числителе записано выражение первого приближения теории). Параметр  $B$  зависит от диэлектрической проницаемости среды и при данной температуре является константой. Размер ионов учитывается с помощью параметра  $a$ , который по своему физическому смыслу соответствует расстоянию наибольшего сближения ионов (электрических центров двух ионов). Для водных растворов электролитов валентного типа 1-1 Э. Гюнтельберг предложил более простую форму уравнения (1.25), поскольку в этом случае произведение  $aB$  близко к единице:

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-A|z_+z_-|\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (1.26)$$

Уравнение (1.26) не содержит эмпирических констант и даёт удовлетворительное согласие с экспериментом для электролитов типа 1-1 в водных растворах при температуре 25 °С и  $m \leq 0,1$  моль/кг.

Наконец, с учётом изменения диэлектрической проницаемости среды вблизи ионов было получено выражение, известное как *третье приближение теории Дебая – Хюккеля*:

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-A|z_+z_-|\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} + CI \quad (1.27)$$

где в первом слагаемом записано выражение второго приближения,  $C$  – эмпирически определяемый параметр, зависящий от природы конкретного электролита, растворителя и температуры.

Сопоставление коэффициентов активности, рассчитанных по уравнениям (1.24), (1.25) и (1.27) с экспериментальными данными для водных растворов LiCl при 298 К приведено на рис. 1.3.

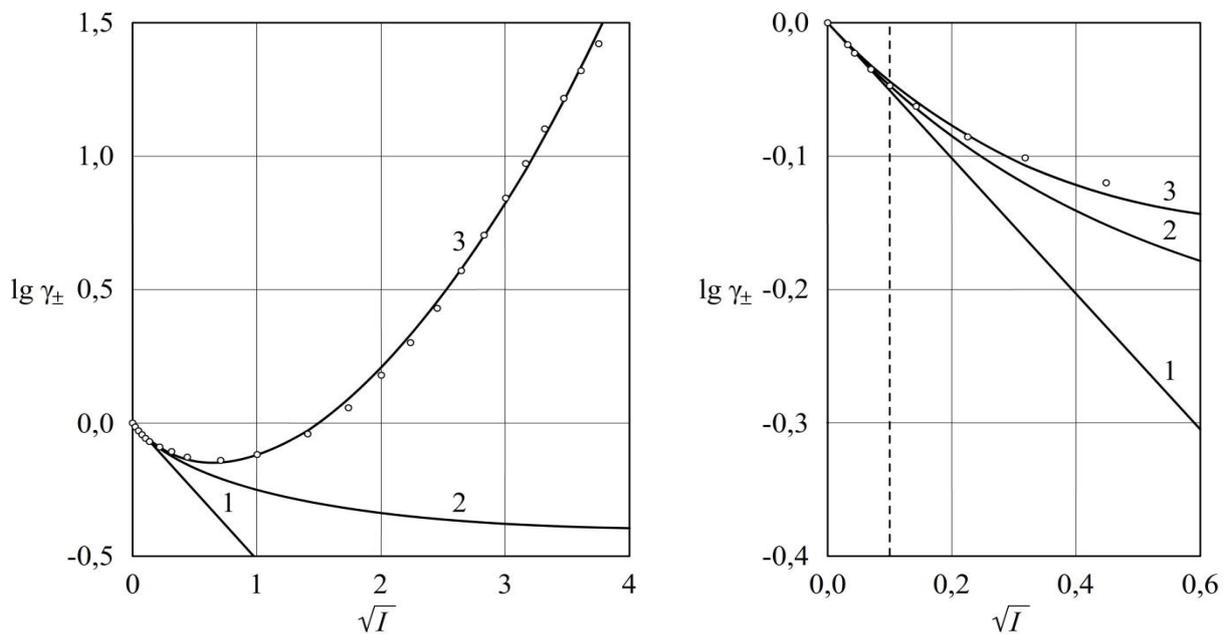


Рис. 1.3. Описание зависимости среднего ионного коэффициента активности LiCl в водном растворе от ионной силы при 25 °С (данные [4, табл. 72, с. 130])

выражениями трёх приближений теории Дебая – Хюккеля:

1 – первое приближение (1.24); 2 – второе приближение (1.25);

3 – третье приближение (1.27); параметры:  $A = 0,511$ ;  $aB = 1,044$ ;  $C = 0,132$

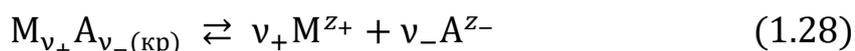
Из представленных данных следует, что предельный закон Дебая–Хюккеля (1.24) выполняется при ионной силе  $I \leq 0,01$  моль/кг (линия 1). Штриховая вертикаль соответствует  $\sqrt{0,01} = 0,10$  (моль/кг)<sup>0,5</sup>. Область действия второго приближения (кривая 2) немного шире, но, как видно, оно не описывает минимум, наблюдаемый в массиве справочных данных. Третье приближение теории даёт хорошее согласие с опытными данными вплоть до  $I = 13$  моль/кг (кривая 3).

## 1.4. Растворимость малорастворимых электролитов

Если поместить твёрдое вещество в растворитель (например, в воду), то происходит процесс его растворения, т.е. переход растворяемого вещества из твёрдой фазы в жидкую. В первые моменты процесса растворения химический потенциал растворяемого компонента в жидком растворе существенно меньше его химического потенциала в кристалле. Процесс растворения будет протекать самопроизвольно до тех пор, пока эти химические потенциалы не сравняются. Как только это произойдёт, будет достигнуто состояние фазового равновесия, когда скорость растворения станет равна скорости осаждения растворённого вещества из раствора на поверхность твёрдой фазы.

Раствор, находящийся в равновесии с твёрдым растворяющимся веществом, называется насыщенным, а концентрация насыщенного раствора – растворимостью вещества  $s = c_{\text{насыщ}}$ . Очевидно, растворимость отвечает максимально возможному количеству вещества, которое может раствориться в единице объёма растворителя при данной температуре.

При растворении в воде твёрдого истинного электролита (например, соли  $M_{v_+}A_{v_-}$  некоторого металла М) в раствор переходят не молекулы вещества, а ионы и в системе устанавливается равновесие между твёрдой фазой не растворившегося электролита и перешедшими в раствор ионами:



Термодинамическая константа равновесия (1.28) имеет вид:

$$K_a = \frac{a_+^{v_+} a_-^{v_-}}{a_{M_{v_+}A_{v_-}(\text{кр})}} = a_+^{v_+} a_-^{v_-} = K_s \quad (1.29)$$

Активность электролита в кристаллической фазе равна 1, так как эта фаза образована практически чистым веществом. В насыщенном растворе электролита при заданной температуре произведение активностей катиона  $a_+$  и аниона  $a_-$  в степенях стехиометрических коэффициентов  $v_+$  и  $v_-$  есть константа. Эту константу, количественно характеризующую способность вещества растворяться в данном растворителе, называют *произведением растворимости* и обозначают  $K_s$ .

В случае растворения малорастворимых соединений в чистом растворителе концентрации ионов в растворе зачастую настолько малы, что коэффициенты активности ионов практически равны 1 и активности ионов численно равны их концентрациям. В этих случаях произведение растворимости электролита представляют, как произведение концентраций ионов в степенях стехиометрических коэффициентов. К примеру, для водных растворов малорастворимых электролитов при 25 °С если концентрации ионов не превышают  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>, выражение (1.29) для произведения растворимости приобретает вид:

$$K_s = c_+^{v_+} c_-^{v_-}$$

где  $c_+$  и  $c_-$  – молярные концентрации катионов и анионов в насыщенном растворе электролита.

Используя равновесные моляльные концентрации ионов, выражение (1.29) для  $K_s$  можно переписать следующим образом:

$$K_s = a_+^{v_+} a_-^{v_-} = (m_+ \gamma_+)^{v_+} (m_- \gamma_-)^{v_-} = m_+^{v_+} m_-^{v_-} \gamma_{\pm}^v \quad (1.30)$$

где  $m_+$  и  $m_-$  – моляльные концентрации катионов и анионов;  $\gamma_+$ ,  $\gamma_-$  – коэффициенты активности ионов;  $\gamma_{\pm}$  – средний ионный коэффициент активности;  $v = v_+ + v_-$  – сумма стехиометрических коэффициентов ионов в уравнении (1.28).

Моляльности катиона и аниона в растворе сильного электролита можно выразить через моляльность насыщенного раствора (растворимость)  $m = s$ :

$$m_+ = v_+ m$$

$$m_- = v_- m$$

Далее, после подстановки выражений для моляльностей ионов  $m_+$  и  $m_-$  уравнение (1.30) можно привести к виду:

$$K_s = (v_+ m)^{v_+} (v_- m)^{v_-} \gamma_{\pm}^v = v_+^{v_+} v_-^{v_-} (m \gamma_{\pm})^v \quad (1.31)$$

Выражение (1.30) используется при определении растворимости малорастворимого электролита в общем случае, а выражение (1.31) – при отсутствии в растворе постороннего электролита с одноимённым ионом.

Для бинарного электролита выражение (1.30) имеет вид:

$$K_s = a_+ a_- = (m_+ \gamma_+) (m_- \gamma_-) = m_+ m_- \gamma_{\pm}^2 \quad (1.32)$$

Рассмотрим применение уравнения (1.32) для нахождения растворимости малорастворимого бинарного электролита (например,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{BaSO}_4$ ) в воде при условии, что известно произведение растворимости  $K_s$ . Предположим также, что данный электролит химически не взаимодействует с водой и не имеет с ней общих ионов (не является кислотой или основанием).

При определении растворимости такого электролита могут иметь место следующие три случая.

1) В растворе присутствует только малорастворимое соединение, т.е. насыщенный раствор содержит ионы только малорастворимого электролита и не содержит ионов посторонних электролитов.

Принимая во внимание малую растворимость электролита, его раствор можно считать бесконечно разбавленным и принять величину коэффициента активности  $\gamma_{\pm} \approx 1$ .

Для бинарного электролита  $\nu_+ = \nu_- = 1$ , следовательно, концентрации катионов и анионов равны между собой. Поскольку электролит, перешедший в раствор в результате процесса растворения, не содержит молекул, а присутствует в растворе исключительно в виде ионов, то концентрация электролита  $m$ , а значит и его растворимость  $s$ , соответствуют концентрации любого из его ионов:  $s = m = m_+ = m_-$ .

В этом случае уравнение (1.32) приобретает вид:

$$K_s = m^2 \quad (1.33)$$

Тогда получаем:

$$s = m = \sqrt{K_s} \quad (1.34)$$

и растворимость малорастворимого бинарного электролита равна корню квадратному из произведения растворимости.

2) В насыщенном растворе малорастворимого электролита присутствует посторонний (индифферентный), т.е. не имеющий общих ионов с малорастворимым соединением, хорошо растворимый электролит.

Наличие в растворе постороннего электролита вызывает изменение ионной силы и, как следствие, изменение коэффициента активности  $\gamma_{\pm}$  малорастворимого электролита. В результате растворимость последнего изменяется. Так же, как и в предыдущем случае, концентрации катиона и аниона равны между собой и отвечают растворимости малорастворимого соединения:  $s = m = m_{+} = m_{-}$ . Но принять средний ионный коэффициент активности равным единице уже нельзя ( $\gamma_{\pm} \neq 1$ ), поэтому уравнение (1.32) в данном случае имеет следующий вид:

$$K_s = m^2 \gamma_{\pm}^2 = s^2 \gamma_{\pm}^2 \quad (1.35)$$

откуда растворимость малорастворимого бинарного электролита

$$s = m = \frac{\sqrt{K_s}}{\gamma_{\pm}} \quad (1.36)$$

3) В насыщенном растворе малорастворимого соединения присутствует посторонний электролит, имеющий общий ион (одноимённый катион или анион) с малорастворимым соединением.

В случае присутствия постороннего электролита, имеющего общий ион с малорастворимым соединением, концентрация этого иона будет определяться суммарным количеством этих ионов, появляющихся в растворе из обоих электролитов. В этом случае, очевидно,  $m_{+} \neq m_{-}$ , а растворимость малорастворимого соединения будет соответствовать концентрации другого иона, а именно, того иона, который не является общим с добавляемым посторонним электролитом. При этом для нахождения растворимости бинарного малорастворимого электролита следует использовать уравнение (1.32).

Так, если в рассматриваемой системе в заметных количествах находится электролит, содержащий общий анион с малорастворимым соединением, то концентрация анионов в растворе будет равна сумме концентраций аниона из малорастворимого соединения и добавляемого электролита. Поскольку, концентрация малорастворимого соединения гораздо ниже концентрации добавляемого электролита, то концентрация этого аниона будет практически равна концентрации анионов из

добавляемого электролита. В таком случае растворимость малорастворимого соединения равна концентрации его катионов в насыщенном растворе:

$$s = m_+ = \frac{K_s}{m_- \gamma_{\pm}^2} \quad (1.37)$$

Следовательно, когда посторонний электролит содержит общий с малорастворимым электролитом катион, растворимость малорастворимого вещества определяется концентрацией его аниона в насыщенном растворе:

$$s = m_- = \frac{K_s}{m_+ \gamma_{\pm}^2} \quad (1.38)$$

В более общем случае, когда малорастворимый электролит  $M_{\nu_+} A_{\nu_-}$  не является бинарным, используя уравнение (1.30) можно получить выражения для растворимости, аналогичные (1.34), (1.36) – (1.38) для описанных выше трёх случаев.

Растворимость в чистом растворителе ( $\gamma_{\pm} \approx 1$ ):

$$s = \left( \frac{K_s}{\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-}} \right)^{1/\nu}$$

В присутствии постороннего электролита без одноимённых ионов:

$$s = \frac{1}{\gamma_{\pm}} \left( \frac{K_s}{\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-}} \right)^{1/\nu}$$

В присутствии постороннего электролита с одноимённым катионом:

$$s = \frac{1}{\nu_-} \left( \frac{K_s}{m_+^{\nu_+} \gamma_{\pm}^{\nu_+}} \right)^{1/\nu_-}$$

Для бинарных электролитов  $\nu_+ = \nu_- = 1$ ,  $\nu = 2$  и три записанные выше выражения переходят в (1.34), (1.36) и (1.38) соответственно.

Данные о произведениях растворимости  $K_s$  имеют большое практическое значение в химической технологии, так как они определяют условия, при которых происходит выпадение осадка малорастворимого соединения из раствора. Выделение твёрдой фазы малорастворимого электролита возможно лишь тогда, когда произведение активностей ионов превысит значение  $K_s$ .

## 2. Неравновесные явления в растворах электролитов

### 2.1. Удельная и молярная электрическая проводимость

При наложении внешнего электрического поля на раствор электролита возникает упорядоченное движение ионов (катионов и анионов), т.е. электрический ток. Способность вещества проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля называют *электрической проводимостью*.

Электрическая проводимость  $G$  – величина, обратная электрическому сопротивлению. Единица измерения  $\text{Ом}^{-1} = \text{См}$  (Сименс).

Сопротивление проводника электрического тока  $R$  пропорционально длине проводника  $l$  и обратно пропорционально его сечению  $S$ :

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (2.1)$$

где  $\rho$  – удельное сопротивление проводника ( $\text{Ом} \cdot \text{м}$  или  $\text{Ом} \cdot \text{см}$ ).

Величину, обратную удельному сопротивлению, называют *удельной электрической проводимостью* (обозначается греческой буквой  $\kappa$  (каппа)):

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{RS} = G \frac{l}{S} \quad (2.2)$$

Единицы измерения  $\kappa$ :  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} = \text{См} \cdot \text{м}^{-1}$  или  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Из выражения (2.2) следует, что удельная электрическая проводимость раствора электролита – это электрическая проводимость раствора, заключённого в пространстве между двумя плоскими параллельными пластинами (электродами) площадью  $1 \text{ м}^2$  ( $1 \text{ см}^2$ ), расположенными на расстоянии  $1 \text{ м}$  ( $1 \text{ см}$ ) друг от друга.

По закону Ома:  $U = IR$ , где  $I$  – сила тока,  $U$  – напряжение на концах участка цепи. Подставляя  $R = U/I$  в уравнение (2.2), имеем:

$$\kappa = \frac{I}{U} \cdot \frac{l}{S} = \frac{I}{S(U/I)} = \frac{j}{E} \quad (2.3)$$

где  $j = I/S$  – плотность тока (поток электрических зарядов),  $\text{А/м}^2$  или  $\text{Кл}/(\text{м}^2\text{с})$ ;  $E = U/l$  – напряжённость электрического поля,  $\text{В/м}$ .

Из формулы (2.3) следует, что по физическому смыслу удельная электрическая проводимость численно равна току, проходящему через раствор электролита с поперечным сечением  $1 \text{ м}^2$ , при напряжённости электрического поля  $1 \text{ В/м}$ , т.е. равна отношению плотности тока к напряжённости электрического поля.

Величины удельной электрической проводимости различных проводников электрического тока и диэлектриков приведены в табл. 2.1. Как видно, удельная электрическая проводимость проводников второго рода (ионных проводников) на несколько порядков ниже, чем у проводников первого рода (электронных проводников). Вода занимает промежуточное положение между ионными проводниками и диэлектриками. Электрическая проводимость диэлектриков практически близка к нулю.

Таблица 2.1

**Удельная электрическая проводимость электронных и ионных проводников, а также диэлектриков при температуре 291 К**

Материал	$\kappa$ , $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$
Проводники I рода	
металлы	$10^6 - 10^8$
графит	$\sim 10^4$
Проводники II рода	
расплавы солей	$10^2 - 10^3$
$\text{H}_2\text{SO}_4$ (10 % раствор)	39,15
$\text{NaOH}$ (10 % раствор)	30,93
$\text{NaCl}$ (10 % раствор)	12,11
1 М $\text{KCl}$	9,8
0,1 М $\text{KCl}$	1,1
$\text{H}_2\text{O}$	$4,4 \cdot 10^{-6}$
Диэлектрики	
кварц, парафин	$10^{-14} - 10^{-16}$

Наряду с удельной электрической проводимостью для характеристики проводящих свойств электролитов используют другие величины – молярную электрическую проводимость и эквивалентную электрическую проводимость.

*Молярная электрическая проводимость*  $\Lambda$  – электрическая проводимость объёма раствора, содержащего 1 моль электролита и заключённого между двумя плоскими параллельными электродами, расположенными на расстоянии в единицу длины друг от друга. Площадь электродов, покрытая раствором, выбирается так, чтобы объём раствора между электродами был бы численно равен разведению  $V$ . Единицы измерения  $\Lambda$ :  $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$  или  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ .

*Эквивалентная электрическая проводимость*  $\lambda$  – электрическая проводимость объёма раствора, содержащего 1 моль-эквивалент электролита и заключённого между двумя плоскими параллельными электродами, расположенными на расстоянии в единицу длины друг от друга. Единицы измерения  $\lambda$ :  $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{эков}^{-1}$  или  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{эков}^{-1}$ .

Молярная ( $\Lambda$ ) и эквивалентная ( $\lambda$ ) электрические проводимости связаны между собой следующим образом:

$$\Lambda = \nu_+ z_+ \lambda = \nu_- |z_-| \lambda = \frac{\lambda}{f_э} \quad (2.4)$$

где  $\nu_+$  и  $\nu_-$  – стехиометрические коэффициенты ионов в уравнении диссоциации одной молекулы (формульной единицы) электролита;  $z_+$  и  $z_-$  – зарядовые числа катиона и аниона электролита;  $f_э$  – фактор эквивалентности, определяемый как величина, обратная числу эквивалентов вещества  $n_э$ , приходящихся на 1 моль его:

$$n_э = \nu_+ z_+ = \nu_- |z_-|$$

$$f_э = \frac{1}{n_э} = \frac{1}{\nu_+ z_+} = \frac{1}{\nu_- |z_-|}$$

Для электролитов валентного типа 1-1 величины  $\Lambda$  и  $\lambda$  совпадают.

В последнее время ИЮПАК предлагает использовать термин «молярная электрическая проводимость» и в тех случаях, когда следовало бы говорить об эквивалентной электрической проводимости. В связи с этим

при использовании молярной электрической проводимости ИЮПАК рекомендует указывать формульную единицу, для которой эта величина приводится.

Например, в случае водного раствора электролита  $\text{MgCl}_2$  для того, чтобы показать к какому количеству вещества относится приводимая величина молярной электрической проводимости, используют следующие формы записи:

$$\Lambda (\text{MgCl}_2) = 258 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$\Lambda (1/2 \text{ MgCl}_2) = 129 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$$

Последняя величина численно равна эквивалентной электропроводности  $\text{MgCl}_2$

$$\lambda (\text{MgCl}_2) = 129 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{эquiv}^{-1},$$

но в соответствии с рекомендацией ИЮПАК в терминах молярной электропроводности она должна называться «молярной электропроводностью электролита с формулой  $1/2 \text{ MgCl}_2$ » (т.е. для  $1/2$  моля  $\text{MgCl}_2$ )<sup>1</sup>.

Молярная ( $\Lambda$ ,  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ ) и эквивалентная ( $\lambda$ ,  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{эquiv}^{-1}$ ) проводимости связаны с удельной проводимостью ( $\kappa$ ,  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ) раствора:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \qquad \lambda = \frac{\kappa}{c_{\text{H}}} \qquad (2.5)$$

где  $c$  – концентрация раствора в  $\text{моль}/\text{м}^3$ ;  $c_{\text{H}}$  – концентрация в  $\text{эquiv}/\text{м}^3$ .

В практических расчётах часто используют несколько иной вариант выражений (2.5). Если удельная проводимость  $\kappa$  выражена в  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , а концентрация в  $\text{моль}/\text{дм}^3 = \text{моль}/\text{л}$  (молярность  $c$ ) или в  $\text{эquiv}/\text{дм}^3 = \text{эquiv}/\text{л}$  (нормальность  $c_{\text{H}}$ ), то выражения, аналогичные (2.5), имеют вид:

$$\Lambda = \frac{1000 \cdot \kappa}{c} \qquad \lambda = \frac{1000 \cdot \kappa}{c_{\text{H}}} \qquad (2.6)$$

где единицы  $\Lambda$  –  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ ;  $\lambda$  –  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{эquiv}^{-1}$ , а множитель 1000 соответствует числу  $\text{см}^3$  в  $1 \text{ дм}^3$  (в 1 л).

---

<sup>1</sup> В соответствии с формульной единицей « $1/2 \text{ MgCl}_2$ ». Во избежание подобного недоразумения эквивалентную электропроводность и в настоящее время используют во многих современных электрохимических изданиях (см., например, [5]).

## 2.2. Зависимость электрической проводимости растворов электролитов от концентрации

Удельная электрическая проводимость раствора электролита зависит от концентрации раствора, от температуры, от природы растворителя. Её величина определяется в первую очередь концентрацией ионов – носителей тока и скоростью их движения. Зависимость удельной электрической проводимости водных растворов сильных электролитов от концентрации электролита проходит через максимум (рис. 2.1). Положение максимума при постоянной температуре зависит от природы электролита.

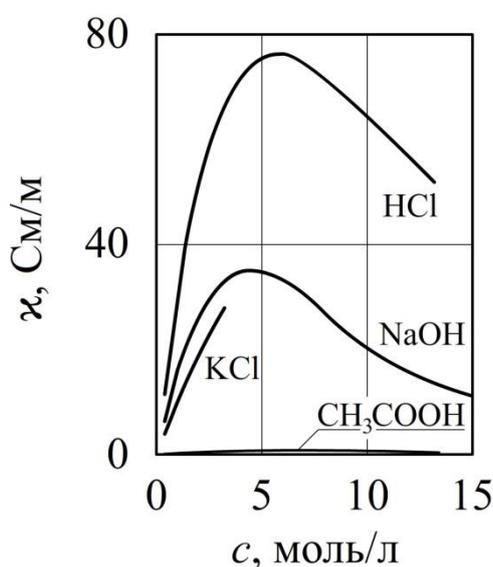


Рис. 2.1. Зависимость удельной электрической проводимости водных растворов электролитов от концентрации

В предельно разбавленных ( $c \rightarrow 0$ ) водных растворах электролитов удельная электрическая проводимость раствора практически близка к нулю (точнее, близка к удельной электрической проводимости воды). Для растворов сильных электролитов при невысоких концентрациях наблюдается линейный рост проводимости раствора пропорционально количеству ионов в растворе. Дальнейшее возрастание концентрации электролита сопровождается увеличением вязкости раствора и сил электростатического взаимодействия между ионами. Эти факторы приводят к снижению скорости движения ионов и, как следствие, к уменьшению

электрической проводимости. С другой стороны, в растворах с высокой концентрацией возникают образования из ионов противоположного знака – ассоциаты (ионные пары, ионные тройники), вследствие чего происходит ощутимое снижение числа реальных переносчиков электрического тока, т.е. снижение электрической проводимости. В концентрированных растворах влияние указанных факторов может перекрыть эффект увеличения числа ионов в растворе за счёт повышения концентрации и привести к существенному уменьшению электрической проводимости.

Для растворов слабых электролитов удельная электрическая проводимость существенно ниже по сравнению с растворами сильных электролитов вследствие малого числа ионов – носителей тока, так как степень диссоциации слабого электролита снижается с ростом концентрации.

Характер зависимости молярной электрической проводимости от концентрации (или от разведения) совершенно иной, чем в случае удельной электрической проводимости (рис. 2.2 и 2.3).

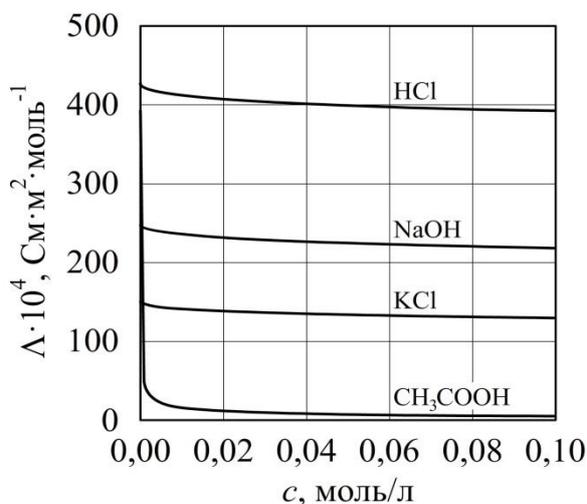


Рис. 2.2. Зависимость молярной электрической проводимости водных растворов электролитов от концентрации

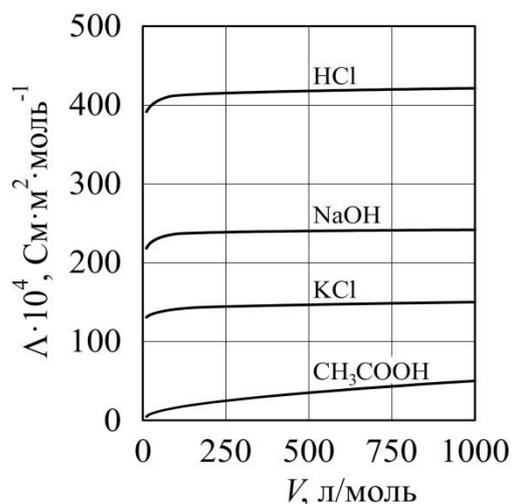


Рис. 2.3. Зависимость молярной электрической проводимости водных растворов электролитов от разведения

Молярная электрическая проводимость растворов, как для сильных, так и для слабых электролитов, уменьшается с ростом концентрации раствора (рис. 2.2). Для растворов сильных электролитов (HCl, NaOH, KCl)

снижение электрической проводимости сравнительно невелико. В то же время для растворов слабых электролитов ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) при увеличении концентрации отмечается резкое падение молярной проводимости до малых величин, что обусловлено снижением степени диссоциации слабого электролита.

Из рис. 2.3 следует, что молярная электрическая проводимость не только увеличивается при разбавлении раствора (уменьшении концентрации электролита  $c$ ), но при  $c \rightarrow 0$  достигает некоторой предельной (максимально возможной для данного электролита) величины. Эта предельная величина называется *молярной электрической проводимостью электролита при бесконечном разведении* (или *предельной молярной электрической проводимостью*) и обозначается  $\Lambda_\infty$  (в литературе встречаются также обозначения  $\Lambda_0, \Lambda^\infty, \Lambda^0$ )<sup>2</sup>.

Электрическая проводимость при бесконечном разведении существенно зависит от класса химического соединения. К примеру, в водных растворах предельная электрическая проводимость кислот заметно выше предельной проводимости щелочей, а предельная проводимость щелочей превышает предельную электрическую проводимость солей:

$$\Lambda_\infty(\text{HCl}) > \Lambda_\infty(\text{KOH}) > \Lambda_\infty(\text{KCl})$$

Для разбавленных растворов слабых электролитов степень диссоциации ( $\alpha$ ) электролита определяется отношением молярной электрической проводимости раствора электролита при заданной концентрации к его молярной электрической проводимости при бесконечном разведении:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} \quad (2.7)$$

Подстановка (2.7) в выражение закона разведения Оствальда (1.3) позволяет получить уравнение, связывающее константу диссоциации с электрической проводимостью раствора электролита (см. уравнения (1.3) и (1.5) в разд. 1.2, с. 8):

---

<sup>2</sup> Аналогичные обозначения ( $\lambda_\infty, \lambda_0, \lambda^\infty, \lambda^0$ ) используются и для предельной эквивалентной электрической проводимости при бесконечном разведении.

$$K_c = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{\left(\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}\right)^2 c}{1 - \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}} = \frac{\Lambda^2 c}{\Lambda_\infty(\Lambda_\infty - \Lambda)} \quad (2.8)$$

Уравнение (2.8) называют законом разведения Оствальда в терминах электропроводности, оно легко преобразуется к виду:

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_\infty} + \frac{1}{\Lambda_\infty^2 K_c} \cdot \Lambda c \quad (2.9)$$

Полученная зависимость в координатах  $1/\Lambda = f(\Lambda c)$  выражается прямой линией (рис. 2.4) с тангенсом угла наклона  $1/(\Lambda_\infty^2 K_c)$ .

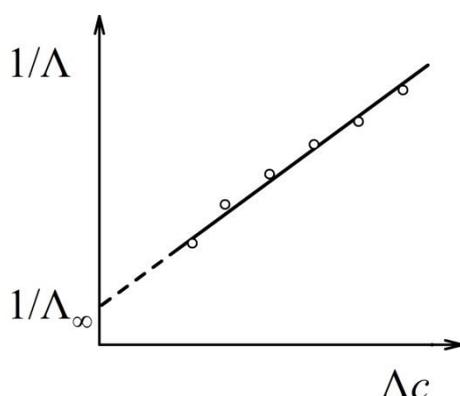


Рис. 2.4. Зависимость  $1/\Lambda = f(\Lambda c)$  для растворов слабого электролита

Экстраполяцией линейной зависимости к нулевой абсциссе находят свободный член в (2.9), из которого получают величину  $\Lambda_\infty$  слабого электролита. Константу диссоциации  $K_c$  электролита рассчитывают по тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс (*метод Крауса – Брея*).

Молярная проводимость разбавленных растворов сильных электролитов линейно зависит от квадратного корня из концентрации (рис. 2.5) и описывается эмпирическим уравнением квадратного корня *Ф. Кольрауша*:

$$\Lambda = \Lambda_\infty - A\sqrt{c} \quad (2.10)$$

Экстраполяцией функции  $\Lambda = f(\sqrt{c})$  к нулевой абсциссе находят предельную молярную проводимость  $\Lambda_\infty$  сильного электролита (рис. 2.6).

Для сильных электролитов отношение электрической проводимости  $\Lambda$  раствора при данной концентрации к предельному значению  $\Lambda_\infty$  называют коэффициентом электрической проводимости  $f_\lambda = \Lambda/\Lambda_\infty$ ,  $f_\lambda < 1$ .

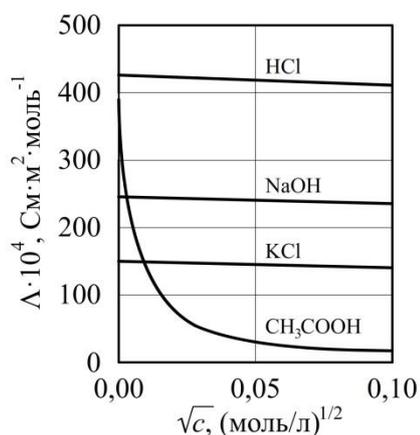


Рис. 2.5. Зависимость  $\Lambda = f(\sqrt{c})$  для растворов электролитов

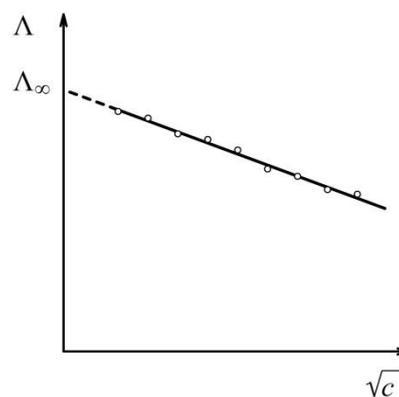


Рис. 2.6. Определение величины  $\Lambda_{\infty}$  для сильных электролитов

Различие в характере экспериментальных зависимостей электрической проводимости от концентрации для растворов слабых (рис. 2.4) и сильных (рис. 2.6) электролитов позволяет сделать вывод о принадлежности данного электролита к тому или иному типу.

Сильные истинные электролиты (щёлочи, соли) диссоциированы полностью в водных растворах любых концентраций. Возникает вопрос: почему молярная электрическая проводимость  $\Lambda$  снижается с увеличением концентрации раствора? Согласно электростатической теории Дебая – Хюккеля это снижение связывается с наличием вокруг каждого иона ионной атмосферы. Ионная атмосфера обуславливает появление двух эффектов «торможения», приводящих к уменьшению молярной электрической проводимости – *электрофоретического* и *релаксационного*.

В предельно разбавленных растворах ионы находятся на больших расстояниях друг от друга и не оказывают сколько-нибудь заметного влияния на движение друг друга. При этом во внешнем электрическом поле ионы перемещаются с максимально возможными скоростями и электрическая проводимость электролита стремится к  $\Lambda_{\infty}$ . Центральный ион и окружающая его ионная атмосфера во внешнем электрическом поле двигаются во взаимно противоположных направлениях, а сольватированные (в воде – гидратированные) ионы переносят с собой молекулы растворителя. Таким образом, движение любого иона в растворе происходит как бы во встречном потоке растворителя. Это создаёт (по сравнению

с «неподвижной» средой растворителя) дополнительную силу трения и вызывает уменьшение скорости движения иона и как следствие снижение проводимости на величину  $\Delta\Lambda_z$  (электрофоретический эффект торможения).

С другой стороны, под действием внешнего поля центральный ион при своём движении смещается относительно центра ионной атмосферы. Позади движущегося иона возникает избыток зарядов противоположного знака, сферическая симметрия ионной атмосферы нарушается. Между ионом и остатками ионной атмосферы возникает противоположно направленное электрическое поле, которое тормозит движение иона и снижает проводимость на величину  $\Delta\Lambda_p$  (релаксационный эффект торможения).

Оба эффекта – электрофоретический и релаксационный – вызывают уменьшение молярной электрической проводимости раствора:

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - \Delta\Lambda_z - \Delta\Lambda_p \quad (2.11)$$

Чем выше концентрация электролита, тем сильнее ион-ионное взаимодействие и тем больше снижение электрической проводимости в результате электрофоретического и релаксационного эффектов.

Развивая представления Дебая и Хюккеля норвежский физикохимик Л. Онзагер для разбавленных водных растворов электролитов валентного типа 1-1 получил:

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - (B_1 + B_2\Lambda_{\infty})\sqrt{c} \quad (2.12)$$

где

$$B_1 = \frac{82,4 \cdot 10^{-5}}{(\epsilon T)^{1/2} \eta}, \quad B_2 = \frac{8,2 \cdot 10^5}{(\epsilon T)^{3/2}} \quad (2.13)$$

$\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость и  $\eta$  – вязкость раствора (близки к соответствующим свойствам воды).

Уравнение (2.12) по форме совпадает с эмпирическим уравнением квадратного корня Кольрауша (2.10), константа  $A$  которого равна:

$$A = B_1 + B_2\Lambda_{\infty} \quad (2.14)$$

Перепишем уравнение (2.12) иначе:

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - B_1\sqrt{c} - B_2\Lambda_{\infty}\sqrt{c} \quad (2.15)$$

Сопоставляя уравнения (2.15) и (2.11), приходим к выводу, что член  $B_1\sqrt{c}$  отражает снижение электрической проводимости сильных электролитов за счёт электрофоретического эффекта, а член  $B_2\Lambda_\infty\sqrt{c}$  – за счёт релаксационного эффекта. Рассчитав константы  $B_1$  и  $B_2$  и подставив их в уравнение (2.12) для водных растворов электролитов валентного типа 1-1 при  $T = 298$  К, ( $\Lambda$ , См·м<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>, концентрация  $c$ , моль/м<sup>3</sup>) получаем:

$$\Lambda = \Lambda_\infty - (60,4 \cdot 10^{-4} + 0,23\Lambda_\infty)\sqrt{c} \quad (2.16)$$

Таким образом, в данном случае

$$\Delta\Lambda_z = 60,4 \cdot 10^{-4}\sqrt{c}$$

$$\Delta\Lambda_p = 0,23\Lambda_\infty\sqrt{c}$$

Принимая далее во внимание, что для электролитов типа 1-1 (галогениды, нитраты щелочных металлов) величина предельной молярной проводимости при 298 К составляет  $\Lambda_\infty = (120 - 150) \cdot 10^{-4}$  См·м<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>, на основании уравнений (2.13), (2.15) и (2.16) нетрудно установить, что  $\Delta\Lambda_z/\Delta\Lambda_p \approx 2$ , т.е. вклад электрофоретического эффекта торможения в снижение электрической проводимости примерно в 2 раза превышает вклад релаксационного эффекта.

### **2.3. Влияние температуры и природы растворителя на электрическую проводимость растворов электролитов**

В отличие от проводников первого рода, электрическая проводимость растворов электролитов, как правило, возрастает с повышением температуры. Такой характер зависимости  $\Lambda = f(T)$  обусловлен, прежде всего, снижением вязкости раствора и уменьшением степени сольватации (гидратации) ионов.

В небольшом температурном интервале зависимость предельной молярной электрической проводимости разбавленных растворов электролитов от температуры обычно выражается эмпирическим уравнением прямой вида:

$$\Lambda_T^\infty = \Lambda_{298}^\infty [1 + a(T - 298)] \quad (2.17)$$

где  $\Lambda_{298}^{\infty}$  – предельная молярная электрическая проводимость при 298 К;  $a$  – температурный коэффициент электрической проводимости:

$$a = \frac{1}{\Lambda_{298}^{\infty}} \frac{d\Lambda_T^{\infty}}{dT} \quad (2.18)$$

Температурный коэффициент электрической проводимости  $a$  слабо зависит от природы электролита (внутри одного и того же класса соединений) и для водных растворов солей, например, составляет  $a \approx 0,02 \text{ K}^{-1}$ . Это означает, что повышение температуры на 1 К приводит к увеличению электрической проводимости примерно на 2 %. Аналогичным образом изменяется и удельная электрическая проводимость  $\kappa$ .

При описании температурной зависимости электрической проводимости в более широком интервале температур используют уравнение:

$$\frac{d \ln \Lambda}{dT} = \frac{E_{\Lambda}}{RT^2} \quad (2.19)$$

или в экспоненциальной форме ( $E_{\Lambda} = \text{const}$ ):

$$\Lambda = A \exp\left(-\frac{E_{\Lambda}}{RT}\right) \quad (2.20)$$

где  $A$  – константа, не зависящая от температуры;  $E_{\Lambda}$  – энергия активации электрической проводимости ( $E_{\Lambda}$  обычно составляет 12–20 кДж/моль).

Влияние природы растворителя на электрическую проводимость раствора электролита определяется, в первую очередь, его диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  и вязкостью  $\eta_0$ . Согласно закону Кулона диэлектрическая проницаемость определяет отношение сил электростатического взаимодействия между заряженными частицами (ионами) в растворе и в вакууме. Чем больше диэлектрическая проницаемость раствора (для разбавленных растворов она равна  $\epsilon$  растворителя), тем слабее силы кулоновского притяжения разноимённых ионов и тем сильнее выражена диссоциирующая способность растворителя. Отсюда следует, что в растворителях с более высокой диэлектрической проницаемостью, электрическая проводимость электролита будет заметно выше.

С другой стороны, электрическая проводимость зависит от скорости движения ионов, на которые диссоциирует электролит. Понятно, что в растворителях с более высокой вязкостью перемещение ионов встречает бóльшие затруднения, и скорость их движения меньше. Следовательно, чем более высокую вязкость имеет данный растворитель, тем ниже будет электрическая проводимость раствора электролита в нём.

Количественное выражение этой взаимосвязи для предельно разбавленных растворов электролитов сформулировано в 1905–1906 г.г. П. Вальденом и Л. Писаржевским в виде соотношения, известного как *правило Вальдена – Писаржевского*:

$$\Lambda_{\infty}\eta_0 = const \quad (2.21)$$

где  $\Lambda_{\infty}$  – предельная молярная электрическая проводимость раствора электролита при бесконечном разведении;  $\eta_0$  – вязкость чистого растворителя; *const* – константа, не зависящая от температуры.

Правило Вальдена – Писаржевского с достаточной точностью соблюдается в случае постоянства эффективных радиусов ионов в растворе (когда радиусы сольватированных ионов не зависят от температуры). Известно, что наиболее точно это правило выполняется для электролитов, имеющих в растворе крупные органические ионы, которые практически не сольватированы. В общем случае данное правило носит лишь приближённый (качественный) характер.

#### **2.4. Скорость движения ионов, подвижность ионов**

Раствор электролита в целом электронейтрален и ионы (в растворе они присутствуют в сольватированном состоянии) находятся в беспорядочном тепловом движении. При наложении на раствор постоянного внешнего электрического поля ионы начинают перемещаться к противоположно заряженным электродам: катионы – к отрицательному электроду (катоде), анионы – к положительному электроду (аноду).

Сила  $F_{эл}$ , действующая на ион со стороны внешнего электрического поля, заставляет ион двигаться по направлению силовых линий поля. Она

определяется как произведение напряжённости электрического поля  $E$  на заряд иона  $q = |z_i|e$ :

$$F_{\text{эл}} = Eq = E|z_i|e \quad (2.22)$$

где  $z_i$  – зарядовое число иона;  $e = 1,60219 \cdot 10^{-19}$  Кл – элементарный электрический заряд.

При движении в растворе ион встречает противодействие сил трения со стороны среды, что тормозит его движение. Силу трения  $F_{\text{тр}}$  рассчитывают по уравнению Стокса, полагая в первом приближении, что сольватированный ион имеет сферическую форму:

$$F_{\text{тр}} = 6\pi\eta r_{i,c} v_i \quad (2.23)$$

где  $\eta$  – динамическая вязкость среды (раствора), которая для разбавленного раствора равна вязкости растворителя;  $r_{i,c}$  – радиус сольватированного иона, т.е. иона вместе с его сольватной оболочкой;  $v_i$  – скорость движения иона.

В момент, когда названные выше силы становятся равными, т.е.  $F_{\text{эл}} = F_{\text{тр}}$ , ион начинает двигаться с постоянной скоростью. Из уравнений (2.22) и (2.23) получаем:

$$\begin{aligned} E|z_i|e &= 6\pi\eta r_{i,c} v_i \\ v_i &= \frac{E|z_i|e}{6\pi\eta r_{i,c}} \end{aligned} \quad (2.24)$$

Таким образом, скорость движения иона прямо пропорциональна его заряду  $q$  и величине напряжённости  $E$  электрического поля, но обратно пропорциональна радиусу иона ( $r_{i,c}$ ) и вязкости среды ( $\eta$ ).

Отношение скорости движения иона  $v_i$  к напряжённости электрического поля  $E$  называется *электрической подвижностью иона* ( $u_i$ ):

$$u_i = \frac{v_i}{E} = \frac{|z_i|e}{6\pi\eta r_{i,c}} \quad (2.25)$$

Электрическая подвижность (или, просто, подвижность) иона  $u_i$  численно равна скорости движения иона  $v_i$  при напряжённости внешнего электрического поля  $E$ , равной единице (1 В/м).

Электрическая подвижность  $u_i$  выражается в следующих единицах:

$$[u_i] = \frac{\text{м}}{\text{с}} \cdot \frac{\text{м}}{\text{В}} = \frac{\text{м}^2}{\text{В} \cdot \text{с}} \quad \text{или} \quad \frac{\text{см}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}$$

Являясь индивидуальной характеристикой иона, электрическая подвижность, в то же время, зависит от концентрации раствора. Подвижность иона в бесконечно (предельно) разбавленном растворе называют *предельной электрической подвижностью* ( $u_{i,\infty}$ ). Она зависит только от свойств самого иона ( $z_i, r_{i,c}$ ) и природы растворителя ( $\eta$ ), т.е. является постоянной величиной для данного вида ионов в конкретном растворителе при заданной температуре.

Предельная подвижность  $u_{i,\infty}$  большинства ионов в водных растворах при комнатной температуре имеет порядок  $10^{-8} - 10^{-7} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ .

## 2.5. Закон независимого движения ионов

В предельно (бесконечно) разбавленных растворах электролитов ионы значительно удалены друг от друга и силы взаимодействия между ними практически отсутствуют. Поэтому при наложении внешнего электрического поля ионы в таком растворе двигаются независимо друг от друга (не мешая друг другу) с их максимально возможными скоростями. Для бесконечно разбавленных растворов предельная молярная электрическая проводимость  $\Lambda_\infty$  раствора электролита  $K_{v_+}A_{v_-}$  равна сумме *предельных молярных ионных электрических проводимостей* катиона  $\Lambda_+^\infty$  и аниона  $\Lambda_-^\infty$  с учётом стехиометрических коэффициентов:

$$\Lambda_\infty = v_+ \Lambda_+^\infty + v_- \Lambda_-^\infty = v_+ z_+ \lambda_+^\infty + v_- |z_-| \lambda_-^\infty \quad (2.26)$$

где  $\lambda_+^\infty$  и  $\lambda_-^\infty$  – предельные ионные электропроводности соответственно  $1/z_+$  моль катионов и  $1/|z_-|$  моль анионов, при этом

$$\Lambda_+^\infty = z_+ \lambda_+^\infty \quad \Lambda_-^\infty = |z_-| \lambda_-^\infty$$

Для предельной эквивалентной электрической проводимости выражение закона независимости движения ионов имеет вид:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{+}^{\infty} + \lambda_{-}^{\infty} \quad (2.27)$$

Уравнения (2.26) и (2.27) выражают закон независимого движения ионов, установленный немецким физикохимиком Ф. Кольраушем.

Предельные ионные электрические проводимости прямо пропорциональны подвижностям ионов ( $F = 96485$  Кл/моль – постоянная Фарадея):

$$\lambda_{+}^{\infty} = F u_{+}^{\infty} \quad (2.28)$$

$$\lambda_{-}^{\infty} = F u_{-}^{\infty} \quad (2.29)$$

Важно отметить, что предельная ионная электрическая проводимость, отнесённая к единице зарядового числа ( $\lambda_{+}^{\infty}$ ,  $\lambda_{-}^{\infty}$ ), заметно различается для различных по природе ионов. В табл. 2.2 приведены величины  $\lambda_i^{\infty}$  и  $u_i^{\infty}$  для ряда ионов в водных растворах при 298 К:

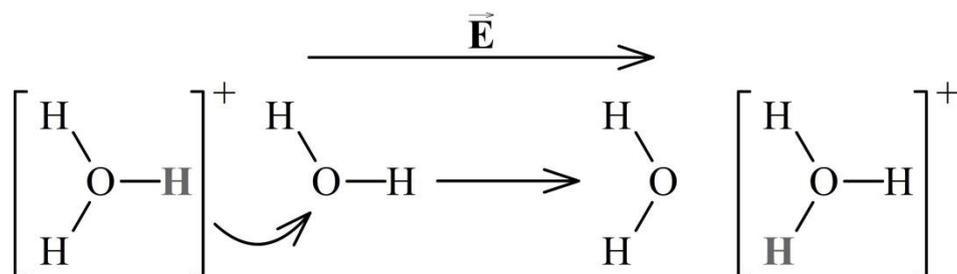
Таблица 2.2

**Предельные ионные электрические проводимости ( $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ )  
и электрические подвижности ионов ( $\text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ )  
в водных растворах при 298 К**

Катионы	$\lambda_i^{\infty} \cdot 10^4$	$u_i^{\infty} \cdot 10^8$	Анионы	$\lambda_i^{\infty} \cdot 10^4$	$u_i^{\infty} \cdot 10^8$
Ag <sup>+</sup>	61,9	6,42	Br <sup>-</sup>	78,1	8,09
1/3 Al <sup>3+</sup>	63,0	6,53	Cl <sup>-</sup>	76,35	7,91
1/2 Ca <sup>2+</sup>	59,5	6,17	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	67,3	6,97
<b>H<sup>+</sup></b>	<b>349,8</b>	<b>36,25</b>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	138,6	7,18
K <sup>+</sup>	73,5	7,62	I <sup>-</sup>	76,8	7,96
Li <sup>+</sup>	38,6	4,01	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71,46	7,40
1/2 Mg <sup>2+</sup>	53,0	5,49	<b>OH<sup>-</sup></b>	<b>199,1</b>	<b>20,55</b>
Na <sup>+</sup>	50,1	5,19	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	40,9	4,24
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73,5	7,62	1/2 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	80,0	8,29

Как видно из табл. 2.2, предельные молярные электрические проводимости ионов H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup> намного (в несколько раз) превышают соответствующие величины для других однозарядных ионов. Указанная аномалия не может быть приписана малому размеру этих ионов, так как ион водорода в воде фактически присутствует в виде иона гидроксония H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, а радиус последнего, как и радиус гидроксид-иона OH<sup>-</sup>, соизмерим с радиусами других ионов.

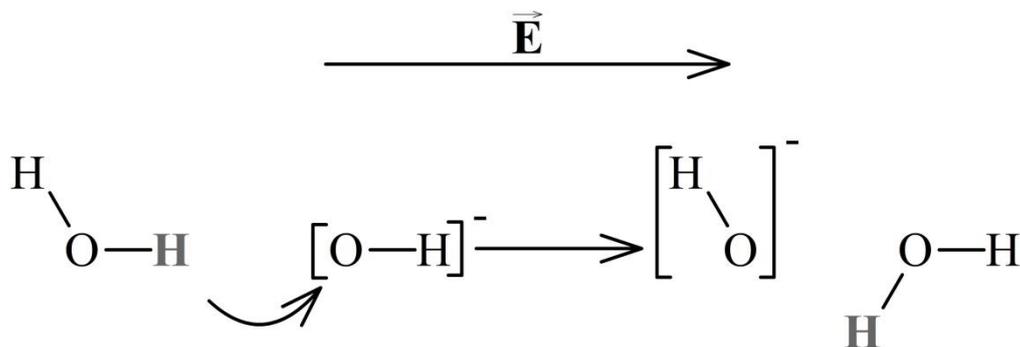
Для объяснения высоких значений ионных электрических проводимостей ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$  немецким учёным Т. Гротгусом был предсказан так называемый *эстафетный механизм* переноса протона в водных растворах. Сущность механизма для ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  поясняет приведённая ниже схема:



При наложении на раствор постоянного внешнего электрического поля ион гидроксония перемещается слева направо по направлению к отрицательному электроду (катоде). Под воздействием напряжённости электрического поля положительный заряд концентрируется на правом атоме водорода иона гидроксония по ходу его движения. В результате взаимодействия с находящейся на пути иона молекулой воды протон перескакивает от иона гидроксония к этой молекуле. Далее в каком-либо ионе гидроксония под действием градиента потенциала положительный заряд вновь оказывается на правом атоме водорода и процесс перескока протона от иона гидроксония к молекуле воды повторяется вновь.

Таким образом, электрический заряд переносится не только в результате непосредственного перемещения самих ионов гидроксония к отрицательному электроду, но и за счет протонов, передающихся от одной молекулы воды к другой, как эстафетная палочка. Следовательно, более высокая электрическая проводимость ионов  $\text{H}^+$  по сравнению с другими ионами в водных растворах достигается вследствие того, что переносятся, в основном, не крупные ионы гидроксония, а маленькие протоны, при движении которых не происходит перенос молекул воды.

Аналогичным образом можно объяснить бóльшую подвижность гидроксид-ионов в водных растворах. В этом случае протоны переходят от молекул воды к ионам  $\text{OH}^-$ , что приводит к видимому перемещению ионов  $\text{OH}^-$  по направлению к положительному электроду (аноду):



Так как энергия отрыва протона от молекулы воды больше, чем от иона гидроксония, то и вероятность перехода протона от воды к  $\text{OH}^-$  меньше, чем от  $\text{H}_3\text{O}^+$  к воде, вследствие чего подвижность иона  $\text{OH}^-$  оказывается меньше подвижности ионов  $\text{H}^+$ , но также превышает подвижности многих других ионов.

## 2.6. Числа переноса ионов

Для оценки вклада катионов и анионов в перенос электрических зарядов (электрического тока) немецкий физико-химик И. Гитторф ввёл понятие числа переноса иона. *Числом переноса иона* называют долю тока, (часть общего потока электрических зарядов  $j$ ), переносимую ионами данного вида (катионами или анионами). Для сильного электролита  $\text{K}_{\nu+}\text{A}_{\nu-}$ , образующего в растворе один вид катионов и один вид анионов, числа переноса катиона ( $t_+$ ) и аниона ( $t_-$ ) находятся согласно следующим выражениям:

$$t_+ = \frac{j_+}{j} \quad (2.30)$$

$$t_- = \frac{j_-}{j} \quad (2.31)$$

где  $j_+$  и  $j_-$  – поток электрических зарядов, переносимый соответственно катионами и анионами;  $j$  – общий поток электрических зарядов ионов всех видов, причём

$$j = j_+ + j_- \quad (2.32)$$

Количество электричества, переносимое данным видом ионов, зависит от ряда факторов, и, в первую очередь, от заряда (зарядового

числа), концентрации и электрической подвижности (скорости движения) иона. Произведение концентрации ионов  $c_i$  (в моль/м<sup>3</sup>) на скорость движения иона  $v_i$  (в м/с) выражает поток ионов  $c_i v_i$  (в моль/(м<sup>2</sup>·с)), т.е. число моль ионов, переносимое за время 1 с через 1 м<sup>2</sup> поверхности, нормальной к потоку. Если поток ионов умножить на произведение числа фарадея на зарядовое число иона  $F|z_i|$ , выражающее заряд 1 моль ионов (в Кл/моль), то получится поток электрических зарядов, переносимых ионами данного вида (в Кл/(м<sup>2</sup>·с)):

$$j_i = c_i v_i F |z_i| \quad (2.33)$$

Концентрации ионов в растворе сильного электролита при полной диссоциации связаны с исходной концентрацией электролита ( $c$ ) выражением  $c_i = \nu_i c$ , где  $\nu_i$  – стехиометрический коэффициент иона в уравнении диссоциации 1 моль электролита. Учитывая выражение (2.25) связи скорости движения  $v_i$  иона с подвижностью  $u_i$  иона  $v_i = u_i E$ , а также выражение связи ионной электропроводности  $\lambda_i$  с подвижностью иона  $\lambda_i = F u_i$ , получим выражения для потоков зарядов катионов и анионов:

$$j_+ = \nu_+ c v_+ F z_+ = \nu_+ z_+ c u_+ E F = \nu_+ z_+ c \lambda_+ E \quad (2.34)$$

$$j_- = \nu_- c v_- F |z_-| = \nu_- |z_-| c u_- E F = \nu_- |z_-| c \lambda_- E \quad (2.35)$$

Поскольку для данного электролита  $\nu_+ z_+ = \nu_- |z_-|$ , выражения чисел переноса катиона ( $t_+$ ) и аниона ( $t_-$ ) в соответствии с уравнениями (2.30)–(2.35) будут иметь вид:

$$t_+ = \frac{j_+}{j} = \frac{j_+}{j_+ + j_-} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda} \quad (2.36)$$

$$t_- = \frac{j_-}{j} = \frac{j_-}{j_+ + j_-} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda} \quad (2.37)$$

Сумма чисел переноса катиона и аниона данного электролита:

$$t_+ + t_- = 1 \quad (2.38)$$

Число переноса иона (при заданных концентрации и температуре) не является характеристикой данного иона и изменяется при переходе от одного электролита к другому.

## 2.7. Определение растворимости малорастворимых соединений

Концентрация раствора, находящегося в равновесии с твёрдым веществом, являющимся электролитом, при отсутствии в растворе посторонних электролитов (т.е. концентрация насыщенного раствора  $c_{\text{нас}}$  или растворимость  $s$  в моль/дм<sup>3</sup>) может быть определена на основании измерения удельной электрической проводимости  $\kappa$  этого раствора в соответствии с уравнением (2.6):

$$c_{\text{нас}} = s = \frac{1000 \cdot \kappa_{\text{нас}}}{\Lambda} \quad (2.39)$$

где  $\kappa_{\text{нас}}$  – удельная электрическая проводимость насыщенного раствора (в Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>);  $\Lambda$  – молярная электрическая проводимость электролита в насыщенном растворе (в Ом<sup>-1</sup>·см<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>).

Ввиду очень низкой растворимости малорастворимого электролита (например, соли или основания) насыщенный его раствор можно считать бесконечно разбавленным. Отсюда молярную электрическую проводимость насыщенного раствора электролита можно принять равной его молярной электрической проводимости при бесконечном разбавлении ( $\Lambda \approx \Lambda_{\infty}$ ). Значение  $\Lambda_{\infty}$  можно вычислить в соответствии с законом независимого движения ионов по уравнению (2.26) или (2.27):

$$\Lambda_{\infty} = \nu_+ \Lambda_+^{\infty} + \nu_- \Lambda_-^{\infty} = \nu_+ z_+ \lambda_{\infty} = \nu_- |z_-| \lambda_{\infty}$$
$$\lambda_{\infty} = \lambda_+^{\infty} + \lambda_-^{\infty}$$

Так как удельная электрическая проводимость насыщенного раствора малорастворимого соединения ( $\kappa_{\text{нас}}$ ) невелика, то при расчете растворимости малорастворимого электролита по уравнению (2.39) необходимо вводить поправку на электрическую проводимость воды. Другими словами, в числителе выражения (2.39) следует использовать не измеренное значение  $\kappa_{\text{нас}}$ , а разность  $\kappa_{\text{нас}} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ .

В итоге уравнение (2.39) для нахождения растворимости малорастворимого электролита ( $c_{\text{нас}} = s$ , моль/дм<sup>3</sup>) принимает следующий вид:

$$c_{\text{нас}} = s = \frac{1000 \cdot (\kappa_{\text{нас}} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}})}{\Lambda_{\infty}} \quad (2.40)$$

Удельные электрические проводимости воды  $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$  и насыщенного раствора электролита  $\kappa_{\text{нас}}$  определяют из экспериментальных данных, значение предельной молярной электрической проводимости раствора  $\Lambda_{\infty}$  при температуре опыта вычисляют по справочным данным об ионных электрических проводимостях  $\lambda_{+}^{\infty}$  и  $\lambda_{-}^{\infty}$  (справочник [4], табл. 65, с. 123).

## 2.8. Методика измерения электрической проводимости

Для определения электрической проводимости в лабораторной практике стандартным является метод, предложенный Ф. Кольраушем в 1868 г. В основе данного метода лежит измерение сопротивления ( $R_x$ ) раствора электролита, включённого в электрическую цепь моста Уитстона (рис. 2.7а). Для питания цепи используется переменный ток, в этом случае цепь называется мостом Кольрауша (рис. 2.7б.). По найденному сопротивлению раствора  $R_x$  вычисляют удельную электрическую проводимость раствора ( $\kappa$ ).

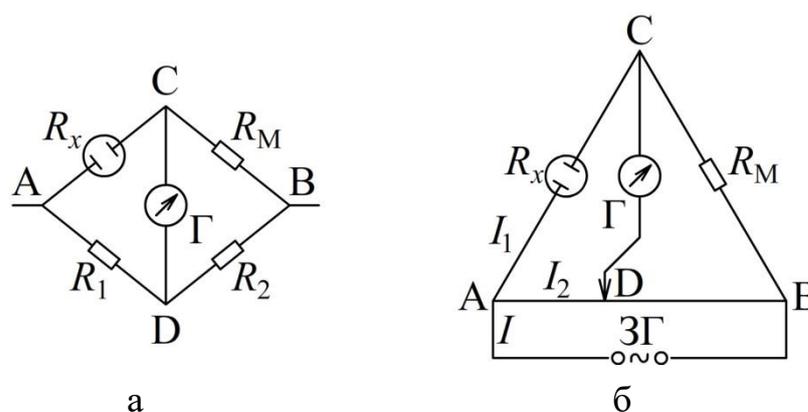


Рис. 2.7. Мостовые схемы для измерения электрической проводимости:  
а – мост Уитстона; б – мост Кольрауша

Цепь моста Уитстона включает 4 плеча. В одно из них помещается исследуемый образец ( $R_x$ ), электрическую проводимость которого требуется определить. Другие 3 плеча содержат электрические сопротивления  $R_1$ ,  $R_2$  и регулируемое (переменное) сопротивление  $R_M$ . Цепь также включает нуль-прибор ( $\Gamma$ ) для регистрации отсутствия тока в цепи CD.

При измерении сопротивления растворов электролитов вместо источника постоянного тока, который применяется в схеме моста Уитстона для измерения сопротивления проводников первого рода, Кольрауш предложил использовать генератор переменного тока звуковых частот (1–3 кГц). В переменном электрическом поле, направление напряжённости которого меняется с достаточной частотой, во многом, удаётся избежать негативных явлений, связанных с протеканием электролиза. Выделение на электродах твёрдых и газообразных продуктов электролиза при использовании источников постоянного тока приводило к возникновению добавочного сопротивления и искажению результатов измерения.

Принципиальная схема моста Кольрауша для измерения электрической проводимости растворов электролитов приведена на рис. 2.7б. Она включает источник переменного тока – генератор звуковых частот (ЗГ), нуль-прибор (Г), измерительную ячейку (стеклянный сосуд с электродами из платинированной платины) с раствором электролита ( $R_x$ ), магазин сопротивлений ( $R_M$ ), реохорд АВ – переменное сопротивление с подвижным контактом D.

Принцип функционирования моста Кольрауша составляют законы Ома и Кирхгофа. Ток ( $I$ ) от генератора звуковых частот (ЗГ) поступает к клеммам А и В, где разветвляется и идёт в двух направлениях: через измерительную ячейку и магазин сопротивлений ( $I_1$ ) и через реохорд АВ ( $I_2$ ). По закону Кирхгофа ток  $I$  до разветвления равен сумме токов после разветвления:

$$I = I_1 + I_2$$

При измерении электрической проводимости добиваются баланса моста, т.е. находят такое положение контакта D, при котором ток через нуль-прибор не протекает. Тогда ток в диагонали моста (на участке цепи CD) становится равным нулю, а потенциалы точек С и D будут одинаковы.

По закону Ома при балансе моста имеем:

$$I_1 R_x = I_2 R_{AD} \qquad I_1 R_M = I_2 R_{BD}$$

Откуда

$$R_x = R_M \frac{R_{AD}}{R_{BD}} \qquad (2.41)$$

И далее по значению сопротивления  $R_x$  в соответствии с формулой (2.2) рассчитывается удельная электрическая проводимость электролита:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{R_x S} = \frac{\varphi}{R_x} \quad (2.42)$$

Величина  $\varphi = l/S$  называется постоянной (константой) измерительной ячейки и зависит от её геометрии: размера (площади) электродов ( $S$ ) и расстояния между ними ( $l$ ). Константа ячейки  $\varphi$  определяется опытным путём (как правило, перед каждым измерением). Для нахождения константы ячейки используют эталонный раствор электролита с известным значением удельной электрической проводимости  $\kappa^*$ :

$$\varphi = \kappa^* R^* \quad (2.43)$$

где  $R^*$  – сопротивление эталонного раствора, измеренное в той же ячейке.

В качестве эталонных растворов электролитов обычно применяются растворы хлорида калия (0,1 М КСl; 0,02 М КСl; 0,01 М КСl) (табл. 2.3). При этом желательно использовать раствор, имеющий удельную электрическую проводимость, близкую к удельной проводимости исследуемого раствора.

Таблица 2.3

**Удельная электрическая проводимость водных растворов КСl  
при различных концентрациях и температурах**

Температура, °С	Удельная электрическая проводимость растворов КСl ( $\kappa$ , См·см <sup>-1</sup> )		
	$c = 0,1$ М	$c = 0,02$ М	$c = 0,01$ М
10	0,00933	0,001994	0,001020
15	0,01048	0,002243	0,001147
18	0,01119	0,002397	0,001225
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

Значение константы  $\varphi$  уникально для каждой измерительной ячейки. Характеристики ячейки для измерения электрической проводимости не изменяются со временем, по крайней мере, при условии надлежащей эксплуатации датчика. Величина константы измерительной ячейки может измениться только в случае изменения площади поверхности электродов, например, в результате загрязнения отпечатками пальцев, отложения продуктов электролиза, повреждения механического характера или перекрытия пузырьками воздуха.

Современные установки по измерению электрической проводимости растворов электролитов (кондуктометры) сконструированы по принципу моста Кольрауша и градуируются непосредственно в единицах электрической проводимости. Установка для измерения электрической проводимости растворов электролитов включает кондуктометр, источник переменного тока звуковых частот, измерительный электрод и ячейку (стеклянный сосуд или стаканчик) для электролита (рис. 2.8).

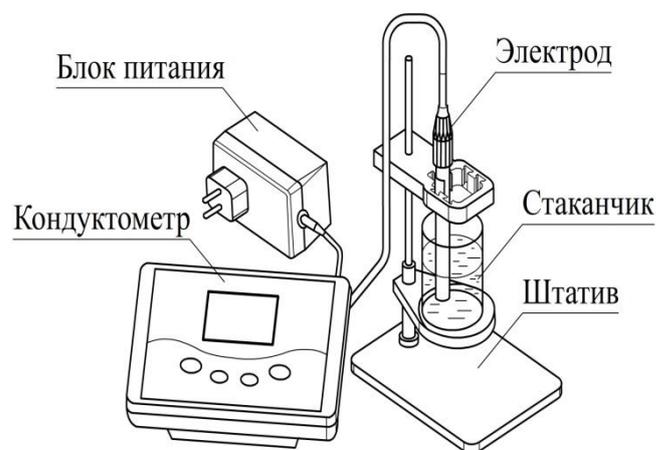


Рис. 2.8. Схема установки для измерения электрической проводимости

В лаборатории для измерения удельной электрической проводимости на данный момент используется переносной настольный кондуктометр (измеритель) а-АВ23ЕС (рис. 2.9).

Панель управления кондуктометра включает 6 управляющих кнопок и 5-дюймовый ЖК-дисплей, на котором отражается полная информация о каждом измерении.



Рис. 2.9. Настольный кондуктометр a-AB23EC  
в комплекте с измерительным датчиком STCON3

Кондуктометр имеет следующие функциональные возможности: память на 99 результатов измерений, автоматический и ручной режимы определения конечной точки, автоматическую и ручную температурную компенсацию, а также отдельный держатель измерительного датчика.

Помимо измерения электрической проводимости кондуктометр a-AB23EC может быть использован для определения общего содержания растворённых веществ (TDS) в широком диапазоне концентраций (мг/л, г/л) и солёности воды (в частности, морской). Солёность растворов выражается в промилле (обозначение ‰) (1 ‰ соответствует 0,1 масс. %).

Кондуктометр a-AB23EC комплектуется четырёхэлектродным датчиком проводимости STCON3, имеющим также встроенный датчик для измерения температуры изучаемой системы (рис. 2.10). На корпусе датчика располагаются четыре кольцевых электрода из нержавеющей стали.

Существуют две схемы измерения электрической проводимости: классическая двухэлектродная и четырёхэлектродная. В обоих случаях в раствор помещают два токовых электрода, на которые подаётся переменное напряжение.



Рис. 2.10. Измерительный четырёхэлектродный датчик STCON3

В двухэлектродной схеме (см. рис. 2.7б) падение напряжения измеряется между электродами, находящимися под током (токовые электроды).

В четырёхэлектродной схеме применяется потенциометрический метод измерения. В этом случае переменное напряжение подаётся на внешнюю (наружную) пару электродов, а для измерения проводимости используется дополнительная внутренняя пара электродов. Возникающее на внутренних (потенциальных) электродах падение напряжения  $U_x$  и служит индикатором проводимости раствора:

$$\kappa = \frac{\varphi}{R_x} = \varphi \frac{I}{U_x}$$

Главное достоинство четырёхэлектродной конструкции состоит в том, что она исключает поляризацию измерительных электродов, которая имеет место при использовании двухэлектродного амперометрического метода определения проводимости. Кроме того, неполяризующийся датчик позволяет измерять электропроводность в более широком диапазоне, поскольку на его характеристики не влияют процессы, связанные с электролизом.

При практическом использовании кондуктометрического датчика STCON3 необходимо обеспечить соблюдение ряда условий:

- в процессе измерения на датчике должен быть установлен защитный пластиковый корпус;
- уровень анализируемого раствора должен находиться выше метки на пластиковом корпусе и ниже вентиляционного отверстия;

– после каждого измерения (при смене объекта исследования) датчик необходимо промывать дистиллированной водой;

– в процессе измерения в ячейке между корпусом датчика и защитным пластиковым корпусом не должно быть пузырьков воздуха.

– кондуктометрические датчики следует хранить в сухом состоянии.

До начала проведения экспериментов с исследуемым электролитом для оценки достоверности получаемых опытных данных рекомендуется (по указанию преподавателя) провести измерение удельной электрической проводимости одного из стандартных растворов хлорида калия (например, раствора 0,02 М КСl) и сопоставить полученное значение со справочной величиной (см. табл. 2.3).

Диапазоны измерения удельной электрической проводимости переносного настольного кондуктометра а-АВ23ЕС указаны ниже:

0,01 – 19,99  $\mu\text{См}$  (мкСм/см)

20,0 – 199,9  $\mu\text{См}$  (мкСм/см)

200 – 1999  $\mu\text{См}$  (мкСм/см)

2,00 – 19,99 мСм (мСм/см)

20,0 – 199,9 мСм (мСм/см)

Приставка «m» (м) означает «милли» ( $\text{мСм} = 10^{-3} \text{ См/см}$ ), а приставка « $\mu$ » (мк) – «микро» ( $\mu\text{См} = 10^{-6} \text{ См/см}$ ),  $1 \text{ См} = 1 \text{ Ом}^{-1}$ .

Если в ходе эксперимента измеряемые значения удельной электрической проводимости изучаемой системы выходят за пределы одного из указанных выше диапазонов, используют автоматический режим измерения, при котором происходит автоматический выбор нужного диапазона. По умолчанию при выполнении лабораторной работы включён именно этот режим.

Убедившись в близости измеренной и табличной величин удельной электрической проводимости раствора КСl (их расхождение не должно превышать 1 %), можно приступать к выполнению эксперимента с исследуемым электролитом.

## Лабораторная работа № 25

### Зависимость электрической проводимости растворов слабых электролитов от концентрации

*Цель работы* – изучить зависимость электрической проводимости ( $\kappa$ ,  $\Lambda$ ) водного раствора слабого электролита от концентрации, определить молярную электрическую проводимость при бесконечном разведении  $\Lambda_{\infty}$ , степень диссоциации  $\alpha$  электролита при различных концентрациях и константу диссоциации электролита  $K_c$ .

#### Последовательность выполнения работы

1. Собрать установку для измерения электрической проводимости, включающую измерительный прибор – кондуктометр a-AB23EC, ячейку (или стеклянный стаканчик), в которую заливается раствор исследуемого электролита, измерительный датчик (электрод STCON3) и держатель электрода (при необходимости).

2. Учитывая, что электрическая проводимость раствора электролита складывается из электрических проводимостей как самого электролита, так и растворителя (воды), в отдельном опыте следует измерить удельную электрическую проводимость воды. Перед опытом электрохимическую ячейку (стеклянный стаканчик) и электрод следует несколько раз тщательно промыть дистиллированной водой. Затем налить в ячейку 50 мл дистиллированной воды и провести измерение её проводимости. Во время измерения все 4 металлических контакта (кольца) датчика должны находиться ниже уровня раствора электролита, а возможные пузырьки газообразных веществ должны быть удалены.

Для начала измерений удельной проводимости следует включить прибор нажатием кнопки с надписью «Выход». Значок режима измерения на дисплее слева должен иметь вид «ЕС» (режим кондуктометрического измерения). Если на дисплее указан иной режим измерения, следует установить режим «ЕС», нажав кнопку «Режим». Значок температурной компенсации должен иметь вид «АТС» (автоматическая температурная компенсация, 25 °С).

Далее нажатием кнопки «Измерение/Ввод» запустить измерение удельной электрической проводимости. Значок «электрод в ячейке» мигает в процессе измерения. По завершении текущего измерения на дисплее устанавливается постоянное (конечное) значение проводимости и мигание прекращается. Записываем полученное значение удельной электрической проводимости дистиллированной воды.

Удельная электрическая проводимость чистой дважды перегнанной под вакуумом воды при 25 °С составляет  $4,4 \cdot 10^{-2}$  мкСм/см. Электрохимические измерения в лаборатории проводят с дистиллированной водой, полученной перегонкой на воздухе. Удельная электрическая проводимость такой воды из-за растворения в ней газов воздуха (в первую очередь  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$ ) бывает заметно выше и обычно лежит в пределах 1–3 мкСм/см.

3. После определения удельной электрической проводимости воды, используемой для приготовления раствора электролита, следует выполнить измерения удельной электрической проводимости водных растворов исследуемого электролита. Начальная концентрация раствора электролита 1/32 моль/л. Для измерения в ячейку налить 50 мл (2 пипетки по 25 мл) раствора указанной концентрации и поместить в раствор измерительный датчик. В процессе измерения уровень раствора должен находиться выше метки на пластиковом корпусе и ниже вентиляционного отверстия, а между корпусом датчика и пластиковым кожухом не должно быть пузырьков воздуха. Измерение проводить таким же образом, как было описано выше в случае дистиллированной воды.

Далее путём разбавления исходного раствора приготовить второй раствор исследуемого электролита с концентрацией в два раза меньшей по сравнению с первым раствором. Для этого с помощью пипетки отобрать из ячейки 25 мл раствора и отправить его в слив. Чистой пипеткой набрать 25 мл дистиллированной воды и добавить к 25 мл исходного раствора, оставшегося в ячейке. Таким образом будет получен раствор с концентрацией  $c = 1/64$  моль/л. Определить удельную электрическую проводимость приготовленного раствора.

Путём дальнейшего разбавления аналогичным образом приготовить растворы следующих концентраций: 1/128, 1/256, 1/512 и 1/1024 моль/л и измерить их удельную электрическую проводимость.

По окончании измерений датчик и ячейку следует промывать дистиллированной водой, контролируя электропроводность до получения постоянного значения электропроводности дистиллированной воды. По завершении работы защитный пластмассовый колпачок с электрода снять, а датчик осторожно протереть фильтровальной бумагой для удаления всех капель воды.

### Обработка экспериментальных данных

Полученные в работе экспериментальные данные занести в таблицу:

**Удельная электрическая проводимость чистой воды  $\kappa$  (H<sub>2</sub>O) и раствора электролита \_\_\_\_\_ при 25 °С и различных концентрациях**  
 $\kappa(\text{H}_2\text{O}) = \underline{\hspace{2cm}}$

$c$ , моль/л	1/32	1/64	1/128	1/256	1/512	1/1024
$\kappa \cdot 10^6$ , См/см						

Для ряда электролитов исходная концентрация  $c = 1/64$  моль/л.

На основе полученных в работе экспериментальных данных о зависимости удельной электрической проводимости раствора электролита от концентрации следует:

– вычислить молярную электрическую проводимость электролита в растворе при различных концентрациях по формуле (2.6):

$$\Lambda = \frac{1000 \cdot \kappa}{c}$$

где используемые при расчёте величины имеют следующие единицы измерения:  $\kappa$ , См/см,  $c$ , моль/л,  $\Lambda$ , (См·см<sup>2</sup>)/моль;

– рассчитать вспомогательные величины для построения графиков:  $V$  – разведение (л/моль), произведение  $\Lambda c$ , корень квадратный из концентрации  $\sqrt{c}$ , где единицы измерения концентрации  $c$ , моль/л;

– построить графики  $\kappa = f(c)$ ,  $\Lambda = f(V)$ ,  $1/\Lambda = f(\Lambda c)$ ,  $\Lambda = f(\sqrt{c})$ ,

– на основании анализа графической зависимости  $1/\Lambda = f(\Lambda c)$  определить молярную электрическую проводимость при бесконечном разбавлении  $\Lambda_\infty$  и константу диссоциации  $K_c$  слабого электролита;

– рассчитать степень диссоциации  $\alpha$  и константу диссоциации  $K_c$  по закону разведения Оствальда (1.3), (2.8) для всех шести концентраций (для расчёта  $\alpha$  и  $K_c$  использовать величину  $\Lambda_\infty$ , определённую графически);

– рассчитать среднее значение константы диссоциации, найденной аналитическим методом;

– построить график зависимости  $\alpha = f(V)$ .

Найденные значения физических величин занести в следующую таблицу:

### Параметры слабого электролита, рассчитанные по опытным данным

№ опыта	$c$ , моль/л	$V$ , л/моль	$\kappa_{\text{эл-та}} = \kappa_{\text{p-p}} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$	$\Lambda$ , См·см <sup>2</sup> /моль	$\Lambda_\infty$ , См·см <sup>2</sup> /моль	$\alpha$	$K_c$
1							
2							
...							

### Выводы

Детально проанализируйте экспериментальные данные и сделайте выводы:

– о характере зависимостей  $\kappa = f(c)$ ,  $\Lambda = f(V)$ ,  $\alpha = f(V)$ ;

– на основании графиков зависимостей  $1/\Lambda = f(\Lambda c)$  и  $\Lambda = f(\sqrt{c})$  сделайте заключение о типе изучаемого электролита (сильный или слабый);

– ответьте на вопрос, возможно ли по величине  $\Lambda_\infty$  сделать вывод о классе соединений, к которому принадлежит данный электролит (соль, щелочь или кислота);

– сопоставьте значения константы диссоциации, найденные графическим и аналитическим методами.

Построение всех необходимых графиков в отчёте о лабораторной работе может быть выполнено с использованием компьютерных программ.

## Лабораторная работа № 26

### Зависимость электрической проводимости растворов сильных электролитов от концентрации

*Цель работы* – изучить зависимость электрической проводимости ( $\kappa$ ,  $\Lambda$ ) раствора сильного электролита от концентрации, определить молярную электрическую проводимость электролита в растворе при бесконечном разведении  $\Lambda_{\infty}$  и константу  $A$  уравнения Кольрауша  $\Lambda = \Lambda_{\infty} - A\sqrt{c}$ .

#### Последовательность выполнения работы

1. Собрать установку для измерения электрической проводимости, включающую измерительный прибор – кондуктометр а-АВ23ЕС, ячейку (или стеклянный стаканчик), в которую заливается раствор исследуемого электролита, измерительный датчик (электрод STCON3) и держатель электрода (при необходимости).

2. Учитывая, что электрическая проводимость раствора электролита складывается из электрических проводимостей как самого электролита, так и растворителя (воды), в отдельном опыте следует измерить удельную электрическую проводимость воды. Перед опытом электрохимическую ячейку (стеклянный стаканчик) и электрод следует несколько раз тщательно промыть дистиллированной водой. Затем налить в ячейку 50 мл дистиллированной воды и провести измерение её проводимости. Во время измерения все 4 металлических контакта (кольца) датчика должны находиться ниже уровня раствора электролита, а возможные пузырьки газообразных веществ должны быть удалены.

Для начала измерений удельной проводимости следует включить прибор нажатием кнопки с надписью «Выход». Значок режима измерения на дисплее слева должен иметь вид «ЕС» (режим кондуктометрического измерения). Если на дисплее указан иной режим измерения, следует установить режим «ЕС», нажав кнопку «Режим». Значок температурной компенсации должен иметь вид «АТС» (автоматическая температурная компенсация, 25 °С).

Далее нажатием кнопки «Измерение/Ввод» запустить измерение удельной электрической проводимости. Значок «электрод в ячейке» мигает в процессе измерения. По завершении текущего измерения на дисплее устанавливается постоянное (конечное) значение проводимости и мигание прекращается. Записываем полученное значение удельной электрической проводимости дистиллированной воды.

Удельная электрическая проводимость чистой дважды перегнанной под вакуумом воды при 25 °С составляет  $4,4 \cdot 10^{-2}$  мкСм/см. Электрохимические измерения в лаборатории проводят с дистиллированной водой, полученной перегонкой на воздухе. Удельная электрическая проводимость такой воды из-за растворения в ней газов воздуха (в первую очередь  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$ ) бывает заметно выше и обычно лежит в пределах 1–3 мкСм/см.

3. После определения удельной электрической проводимости воды, используемой для приготовления растворов электролита, следует выполнить измерения удельной электрической проводимости водных растворов исследуемого электролита. Начальная концентрация раствора сильного электролита равна 0,1 моль/л. Для измерения в ячейку налить 50 мл (две пипетки по 25 мл) раствора указанной концентрации, поместить в него электрод так, чтобы все четыре металлических контакта электрода оказались ниже уровня раствора электролита, а возможные пузырьки газообразных веществ были удалены. Измерения проводить так же, как было описано выше при измерении электрической проводимости воды.

Затем посредством разбавления исходного раствора приготовить второй раствор исследуемого электролита с концентрацией в два раза меньшей по сравнению с исходным. Для этого с помощью пипетки отобрать из ячейки 25 мл раствора и отправить его в слив. Чистой пипеткой набрать 25 мл дистиллированной воды и добавить к 25 мл исходного раствора, оставшегося в стаканчике, и получить раствор с концентрацией  $c = 0,05$  моль/л. Определить удельную электрическую проводимость приготовленного раствора.

Путём дальнейшего разбавления аналогично приготовить растворы исследуемого электролита с концентрациями: 0,025, 0,0125, 0,00625 и 0,003125 моль/л и измерить их удельную электрическую проводимость.

По окончании измерений датчик и ячейку следует промывать дистиллированной водой, контролируя электропроводность до получения постоянного значения электропроводности дистиллированной воды. По завершении эксперимента защитный пластмассовый колпачок с электрода снять, а датчик осторожно протереть фильтровальной бумагой для удаления всех капель воды.

### Обработка экспериментальных данных

Полученные в работе результаты измерений занести в таблицу:

Удельная электрическая проводимость чистой воды  $\kappa$  (H<sub>2</sub>O) и раствора электролита \_\_\_\_\_ при 25 °С и различных концентрациях  $\kappa$  (H<sub>2</sub>O) = \_\_\_\_\_

$c$ , моль/л	0,1	0,05	0,025	0,0125	0,00625	0,003125
$\kappa \cdot 10^3$ , См/см						

На основе полученных в работе экспериментальных данных о зависимости удельной электрической проводимости раствора электролита от концентрации следует:

– рассчитать молярную электрическую проводимость электролита в растворе при различных концентрациях по формуле (2.6):

$$\Lambda = \frac{1000 \cdot \kappa}{c}$$

где входящие в уравнение величины имеют следующие единицы измерения:  $\kappa$ , См/см,  $c$ , моль/л,  $\Lambda$ , (См·см<sup>2</sup>)/моль;

– рассчитать вспомогательные величины для построения графиков:  $V$  – разведение (л/моль), произведение  $\Lambda c$ , корень квадратный из концентрации  $\sqrt{c}$ , где единицы измерения концентрации  $c$ , моль/л;

– построить графики  $\kappa = f(c)$ ,  $\Lambda = f(V)$ ,  $1/\Lambda = f(\Lambda c)$ ,  $\Lambda = f(\sqrt{c})$ ;

– на основании графической зависимости  $\Lambda = f(\sqrt{c})$  определить величину молярной электрической проводимости при бесконечном разбавлении  $\Lambda_\infty$  и константу  $A$  уравнения Кольрауша  $\Lambda = \Lambda_\infty - A\sqrt{c}$ ;

– оценить величины электрофоретического  $\Delta\Lambda_э$  и релаксационного  $\Delta\Lambda_р$  эффектов торможения движения ионов (для сильного электролита валентного типа 1-1) по уравнению Л. Онзагера (2.12)–(2.16);

– определить коэффициент электрической проводимости  $f_\Lambda$  сильного электролита по уравнению  $f_\Lambda = \Lambda/\Lambda_\infty$ .

Найденные значения физических величин занести в таблицу:

**Параметры сильного электролита, рассчитанные по опытным данным**

№ опыта	$c$ , моль/л	$V$ , л/моль	$\kappa_{эл-та=} = \kappa_{р-р} - \kappa_{H_2O}$	$\Lambda$ , См·см <sup>2</sup> /моль	$\Lambda_\infty$ , См·см <sup>2</sup> /моль	$A$	$f_\Lambda$
1							
2							
...							

**Выводы**

Проанализируйте полученные в работе экспериментальные данные и сделайте выводы:

- о характере зависимостей  $\kappa = f(c)$ ,  $\Lambda = f(V)$  с пояснениями;
- на основании графиков зависимостей  $1/\Lambda = f(\Lambda c)$  и  $\Lambda = f(\sqrt{c})$  дайте заключение о типе изучаемого электролита (сильный или слабый);
- представьте зависимость  $\Lambda = f(c)$  в форме уравнения Кольрауша  $\Lambda = \Lambda_\infty - A\sqrt{c}$ , где  $\Lambda$ , (См·см<sup>2</sup>)/моль,  $c$ , моль/л;
- ответьте на вопрос о том, возможно ли по величине  $\Lambda_\infty$  сделать вывод о классе соединений, к которому принадлежит данный электролит (соль, щелочь или кислота);
- сопоставьте вклады электрофоретического ( $\Delta\Lambda_э$ ) и релаксационного ( $\Delta\Lambda_р$ ) эффектов торможения в снижение электрической проводимости исследуемого сильного электролита (для электролита типа 1-1).

Построение всех необходимых графиков в отчёте о лабораторной работе может быть выполнено с использованием компьютерных программ.

## Лабораторная работа № 27

### Кондуктометрическое определение растворимости малорастворимых соединений в воде

*Цель работы* – изучить влияние температуры на растворимость малорастворимых солей (типа 1-1 или 2-2) путем измерения электрической проводимости; определить произведение растворимости  $K_s$  малорастворимой соли и термодинамические функции процесса её растворения.

#### Последовательность выполнения работы

1. Собрать установку для измерения электрической проводимости, включающую измерительный прибор – кондуктометр а-АВ23ЕС, ячейку, в которую заливается раствор исследуемого электролита, измерительный датчик (электрод STCON3) и держатель электрода. Поскольку измерение электрической проводимости проводится при двух различных температурах, измерительная ячейка должна иметь двойные стенки (т.н. рубашку) и должна быть подключена к термостату.

2. Удельная электрическая проводимость насыщенного раствора малорастворимой соли  $\kappa_{\text{насыщ}}$  близка к электрической проводимости воды  $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$  и, по существу, равна сумме проводимостей самой малорастворимой соли и воды:  $\kappa_{\text{насыщ}} = \kappa_{\text{соли}} + \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ . Поэтому при расчёте растворимости малорастворимой соли следует использовать разность удельных электрических проводимостей насыщенного раствора и воды ( $\kappa_{\text{насыщ}} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ ).

С этой целью в отдельном опыте следует измерить электрическую проводимость дистиллированной воды  $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ . В первом опыте измерение проводят при 25 °С. Перед измерением стеклянную ячейку и измерительный электрод необходимо несколько раз ополоснуть дистиллированной водой. Затем налить в ячейку 50 мл дистиллированной воды и измерить её электрическую проводимость. Уровень воды в ячейке должен находиться выше метки на пластиковом корпусе электрода, но ниже вентиляционного отверстия, с тем чтобы во время измерения все 4 металлических контакта (кольца) датчика находились ниже уровня жидкости. Пузырьки воздуха между корпусом датчика и пластиковым кожухом должны быть удалены.

Для начала измерений удельной проводимости следует включить прибор нажатием кнопки с надписью «Выход». Значок режима измерения на дисплее слева должен иметь вид «ЕС» (режим кондуктометрического измерения). Поскольку в данной работе измерения выполняются при двух температурах, автоматическую температурную компенсацию (АТС) следует отключить и включить режим ручной компенсации (МТС) с нулевым температурным коэффициентом электропроводности.

Далее нажатием кнопки «Измерение/Ввод» запустить измерение удельной электрической проводимости. Значок «электрод в ячейке» мигает в процессе измерения. По завершении текущего измерения на дисплее устанавливается постоянное (конечное) значение проводимости и мигание прекращается. Появляется значок (АС). Записываем полученное значение удельной электрической проводимости дистиллированной воды.

Удельная электрическая проводимость чистой дважды перегнанной под вакуумом воды при 25 °С составляет  $4,4 \cdot 10^{-2}$  мкСм/см. Электрохимические измерения в лаборатории проводят с дистиллированной водой, полученной перегонкой на воздухе. Удельная электрическая проводимость такой воды из-за растворения в ней газов воздуха (в первую очередь  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$ ) бывает заметно выше и обычно лежит в пределах 1–3 мкСм/см.

3. После определения удельной электрической проводимости воды, используемой для приготовления растворов электролита, следует выполнить измерения удельной электрической проводимости насыщенного раствора малорастворимого электролита. Измерение надо провести при двух температурах, одна из которых  $t_1 = 25$  °С, вторая  $t_2$  выбирается по указанию преподавателя (обычно 50 °С).

Для приготовления насыщенного раствора небольшое количество малорастворимой соли при необходимости растереть в ступке. Тонкоизмельчённую соль поместить в колбу на 250 мл с притертой пробкой и два-три раза промыть дистиллированной водой (вливая примерно по 100 мл воды) для удаления легкорастворимых примесей. Каждый раз давать системе отстояться и аккуратно сливать промывочную воду. В колбу с отмытой солью налить примерно 200 мл дистиллированной воды, плотно

закрывать притертой пробкой и взбалтывать около 5 мин. Образовавшуюся суспензию разлить в две чистые конические колбы на 100 мл с притертой пробкой. Одну из полученных суспензий использовать для определения растворимости при температуре  $t_1 = 25\text{ }^\circ\text{C}$ , другую – при температуре  $t_2$ .

Приготовленным суспензиям следует дать отстояться в течение 15–20 мин. Затем примерно 50 мл полученного насыщенного раствора соли из одной из колб аккуратно перелить в измерительную ячейку. Провести измерение удельной электрической проводимости насыщенного раствора малорастворимой соли  $\kappa_1$  при температуре  $t_1$ . После измерения стеклянную ячейку тщательно промыть дистиллированной водой, удаляя следы малорастворимого электролита.

Далее приступить к измерениям удельной электрической проводимости воды и насыщенного раствора при температуре  $t_2$ . На термостате задать требуемую температуру, в ячейку налить 50 мл дистиллированной воды. После установления в ячейке заданной температуры измерить удельную электрическую проводимость воды  $\kappa_{2(\text{H}_2\text{O})}$ , как описано выше.

Затем измерить электрическую проводимость насыщенного раствора малорастворимой соли. Для этого содержимое второй колбы тщательно взбалтывать в течение 5 мин и, непрерывно помешивая образовавшуюся в колбе суспензию, поместить колбу в термостат на 15–20 мин. Отстоявшийся раствор аккуратно перелить в кондуктометрическую ячейку, подключенную к термостату, и измерить электрическую проводимость насыщенного раствора малорастворимой соли  $\kappa_2$  при температуре  $t_2$ .

По окончании измерений электрод и измерительную ячейку следует многократно промыть дистиллированной водой. Затем электрод протереть фильтровальной бумагой для удаления капель влаги и хранить в сухом виде в предназначенном для этого держателе.

Используя величины электрической проводимости насыщенного раствора соли и дистиллированной воды рассчитывают величины удельной электрической проводимости самой соли  $\kappa_{\text{соли}}$  при обеих температурах.

### **Обработка экспериментальных данных**

Результаты проведённых измерений занесите в таблицу:

**Удельная электрическая проводимость насыщенного раствора соли \_\_\_\_\_ при двух температурах**

Температура, К	$\kappa_{\text{насыщ}}$ , См/см	$\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ , См/см	$\kappa_{\text{соли}} = \kappa_{\text{насыщ}} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$
$T_1 = 298 \text{ К}$			
$T_2 = \dots \text{ К}$			

На основании полученных экспериментальных данных о величинах удельной электрической проводимости малорастворимой соли при двух температурах следует:

– рассчитать растворимость  $s$  малорастворимой соли в воде при двух температурах по уравнению (2.40):

$$s = c_{\text{нас}} = \frac{1000 \cdot (\kappa_{\text{нас}} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}})}{\Lambda_{\infty}} = \frac{1000 \cdot (\kappa_{\text{нас}} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}})}{\nu_+ z_+ \lambda_+^{\infty} + \nu_- |z_-| \lambda_-^{\infty}}$$

единицы измерения  $s$ , моль/л;  $\kappa$ , См/см;  $\Lambda_{\infty}$ , См·см<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>; для бинарного электролита (типа 1-1 или 2-2) величину предельной молярной электропроводности при бесконечном разведении  $\Lambda_{\infty}$  при температуре опыта вычислить по справочным данным об ионных электрических проводимостях  $\lambda_+^{\infty}$  и  $\lambda_-^{\infty}$  (справочник [4], табл. 65, с. 123);

– рассчитать произведение растворимости бинарного электролита  $K_s$  по уравнению (1.33):  $K_s = s^2$ , допустив, что средний ионный коэффициент активности малорастворимой соли в её насыщенном водном растворе близок к единице ( $\gamma_{\pm} = 1$ ), а молярная и моляльная концентрации сильно разбавленных водных растворов практически совпадают;

– определить термодинамические функции процесса растворения: энтальпию  $\Delta_s H^{\circ}$ , энергию Гиббса  $\Delta_s G^{\circ}$  и энтропию  $\Delta_s S^{\circ}$ , используя уравнения, приведённые ниже.

Зависимость произведения растворимости  $K_s$  от температуры в дифференциальной форме передаётся уравнением изобары Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_s}{dT} = \frac{\Delta_s H^{\circ}}{RT^2} \quad (2.44)$$

где  $\Delta_s H^{\circ}$  – энтальпия растворения малорастворимого соединения.

Определённое интегрирование уравнения (2.44) в интервале температур от  $T_1$  до  $T_2$ , при допущении  $\Delta_s H^\circ = const$  даёт выражение:

$$\ln \frac{K_{s2}}{K_{s1}} = -\frac{\Delta_s H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

из которого определяется средняя энтальпия растворения (средняя теплота растворения)  $\Delta_s H^\circ$  в данном температурном интервале:

$$\Delta_s H^\circ = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_{s2}}{K_{s1}} \quad (2.45)$$

Энергию Гиббса растворения  $\Delta_s G^\circ$  при средней температуре интервала ( $T$ ) вычисляют по уравнению изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta_s G^\circ = -RT \ln K_s \quad (2.46)$$

Зная  $\Delta_s H^\circ$  и  $\Delta_s G^\circ$  можно вычислить энтропию растворения  $\Delta_s S^\circ$  малорастворимого электролита:

$$\Delta_s S^\circ = \frac{\Delta_s H^\circ - \Delta_s G^\circ}{T} \quad (2.47)$$

Результаты расчётов занести в таблицу:

### Характеристики процесса растворения малорастворимой соли

$T$ , К	$s$ , моль/л	$K_s$	$\Delta_s G^\circ$	$\Delta_s H^\circ$	$\Delta_s S^\circ$
298					
...					

### Выводы

Проанализируйте экспериментальные данные и сделайте выводы:

- о соответствии опытных и справочных данных [4, табл. 78, с. 142] о произведении растворимости  $K_s$  при  $T = 298$  К;
- о характере зависимости  $K_s$  от температуры;
- экспериментальные данные о термодинамических функциях растворения при 298 К сравните с величинами, рассчитанными с использованием справочных данных о термодинамических свойствах простых веществ, соединений и ионов в водных растворах [4, табл. 44, с. 72].

## Лабораторная работа № 28

### Изучение влияния температуры на электрическую проводимость растворов слабых электролитов

*Цель работы* – измерить удельную электрическую проводимость водного раствора слабого электролита заданной концентрации при температурах 25, 30, 40 и 50 °С; установить характер изменения степени и константы диссоциации с увеличением температуры; рассчитать термодинамические функции ( $\Delta H_{\text{д}}^{\circ}$ ,  $\Delta G_{\text{д}}^{\circ}$  и  $\Delta S_{\text{д}}^{\circ}$ ) процесса диссоциации.

#### Последовательность выполнения работы

1. Собрать установку для измерения электрической проводимости, включающую: измерительный прибор – кондуктометр а-АВ23ЕС, ячейку, в которую заливается раствор исследуемого электролита, измерительный датчик (электрод STCON3) и держатель электрода. Поскольку измерение электрической проводимости в работе проводится при различных температурах, измерительная ячейка должна иметь двойные стенки (т.н. рубашку) и должна быть подключена к термостату.

2. Учитывая, что электрическая проводимость раствора электролита складывается из электрических проводимостей как самого электролита, так и растворителя (воды), в отдельном опыте следует измерить удельную электрическую проводимость воды  $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ . В первом опыте измерение проводят при 25 °С. Перед измерением стеклянную ячейку и измерительный электрод необходимо несколько раз ополоснуть дистиллированной водой. Затем налить в ячейку 50 мл дистиллированной воды, поместить в неё измерительный электрод (датчик) и измерить электрическую проводимость воды. В процессе измерения на электроде (датчике) должен быть установлен защитный пластиковый корпус. Уровень воды в ячейке должен быть выше метки на пластиковом корпусе электрода, но ниже вентиляционного отверстия, чтобы во время измерения все 4 металлических контакта датчика находились ниже уровня жидкости. Пузырьки воздуха между корпусом датчика и пластиковым кожухом следует удалить.

Для начала измерений удельной проводимости следует включить прибор нажатием кнопки с надписью «Выход». Значок режима измерения на дисплее слева должен иметь вид «ЕС» (режим кондуктометрического измерения). Поскольку в данной работе измерения выполняются при нескольких температурах, автоматическая температурная компенсация (АТС) должна быть отключена, следует включить режим ручной компенсации (МТС) с температурным коэффициентом электропроводности, равным 0.

Далее нажатием кнопки «Измерение/Ввод» запустить измерение удельной электрической проводимости. Значок «электрод в ячейке» мигает в процессе измерения. По завершении текущего измерения на дисплее устанавливается постоянное (конечное) значение проводимости и мигание прекращается. Появляется значок (А), после чего можно записать полученное значение удельной электрической проводимости воды.

Удельная электрическая проводимость чистой дважды перегнанной под вакуумом воды при 25 °С составляет  $4,4 \cdot 10^{-2}$  мкСм/см. Электрохимические измерения в лаборатории проводят с дистиллированной водой, полученной перегонкой на воздухе. Удельная электрическая проводимость такой воды из-за растворения в ней газов воздуха (в первую очередь  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$ ) бывает заметно выше и обычно лежит в пределах 1–3 мкСм/см.

3. После определения удельной электрической проводимости воды, используемой для приготовления раствора электролита, следует измерить удельную электрическую проводимость водного раствора электролита при той же температуре (25 °С). Концентрация раствора  $c$  задаётся преподавателем, обычно она составляет  $1/32 = 0,0312$  моль/л. Дистиллированную воду следует слить и налить в ячейку 50 мл раствора исследуемого электролита. По установлении в ячейке заданной температуры провести измерение удельной электрической проводимости раствора  $\kappa_{p-ра}$ . После измерения ячейку и электрод промыть дистиллированной водой.

Далее на термостате последовательно задавать температуры 30, 40 и 50 °С и повторять описанные выше измерения электрической проводимости воды и раствора электролита при каждой из заданных температур. Вновь налить в ячейку 50 мл дистиллированной воды, выдержать

некоторое время для установления заданной температуры и измерить электрическую проводимость дистиллированной воды. Затем воду слить и поместить в ячейку раствор электролита, дождаться установления заданной температуры раствора и провести измерение электропроводности раствора. После каждого измерения электрической проводимости раствора электролита ячейку и электрод необходимо промывать дистиллированной водой. По окончании измерений следует протереть электрод фильтровальной бумагой для удаления капель влаги и хранить его в сухом виде в предназначенном для этого держателе.

### Обработка экспериментальных данных

Результаты проведённых измерений и расчётов занести в таблицу:

**Электрическая проводимость раствора электролита \_\_\_\_\_  
при различных температурах**

Температура, К	$\kappa_{p-pa}$ , См/см	$\kappa_{H_2O}$ , См/см	$\kappa_{p-pa} -$ $-\kappa_{H_2O}$ , См/см	$\Lambda$ , $\frac{См \cdot см^2}{моль}$	$\Lambda_{\infty}$ , $\frac{См \cdot см^2}{моль}$	$\alpha$	$K_c$
298							
303							
313							
323							

На основании полученных в эксперименте данных следует:

– рассчитать молярную электрическую проводимость электролита в растворе при различных температурах по уточнённой формуле (2.6):

$$\Lambda = \frac{1000 \cdot (\kappa_{p-pa} - \kappa_{H_2O})}{c}$$

где входящие в уравнение величины имеют следующие единицы измерения:  $\kappa$ , См/см;  $c$ , моль/л;  $\Lambda$ , (См·см<sup>2</sup>)/моль;

– найти степень диссоциации  $\alpha$  при всех температурах опыта с помощью выражения (2.7); для расчёта предельной проводимости  $\Lambda_{\infty}$  при заданной температуре использовать уравнение (2.26), величины  $\lambda_+^{\infty}$  и  $\lambda_-^{\infty}$  найти по справочным данным [4, табл. 65, с. 123];

– вычислить константу диссоциации  $K_c$  при всех температурах опыта по закону разведения Оствальда (2.8);

– построить графики зависимостей  $\alpha = f(T)$  и  $\ln K_c = f(T)$ ;

– рассчитать энтальпию диссоциации (теплоту диссоциации)  $\Delta H_d^0$  слабого электролита в трёх интервалах температур: 25–30 °С, 30–40 °С, 40–50 °С, для чего использовать уравнение изобары Вант-Гоффа (1.12), полагая, что  $K_a \approx K_c$  и в узком температурном интервале  $\Delta H_d^0 = const$ ; при названных допущениях интегральная форма уравнения изобары Вант-Гоффа для интервала температур  $T_1 - T_2$  имеет вид:

$$\ln \frac{K_{a,2}}{K_{a,1}} = -\frac{\Delta H_d^0}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\Delta H_d^0 = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_{a,2}}{K_{a,1}}$$

– рассчитать энергию Гиббса диссоциации  $\Delta G_d^0$  и энтропию диссоциации  $\Delta S_d^0$  в тех же интервалах температур по уравнениям (1.13) и (1.14), используя среднюю температуру каждого интервала ( $T_{cp}$ ).

Все рассчитанные величины термодинамических функций, характеризующие диссоциацию слабого электролита, занести в таблицу:

### Характеристики процесса диссоциации слабого электролита

$t_1 - t_2,$ °С	Средняя температура, $T_{cp},$ К	$\Delta H_d^0,$ кДж моль	$\Delta G_d^0,$ кДж моль	$\Delta S_d^0$ Дж моль · К
25–30				
30–40				
40–50				

### Выводы

В выводах укажите, как изменяется электрическая проводимость раствора слабого электролита с увеличением температуры. Отметьте влияние температуры на степень диссоциации  $\alpha$  и на константу диссоциации  $K_c$  слабого электролита. Установите характер изменения энтальпии диссоциации (теплоты диссоциации) с ростом температуры.

## 3. Электродные потенциалы и ЭДС гальванических элементов

### 3.1. Электрод, гальванический элемент

Если металл – проводник первого рода – поместить в раствор какого-либо электролита, например, медную пластинку в раствор сульфата меди, то в зависимости от соотношения электрохимических потенциалов ионов меди в металле и растворе будет происходить переход ионов  $\text{Cu}^{2+}$  либо с поверхности металла (медной пластинки) в раствор либо, наоборот, из раствора на металл. В результате на границе раздела твёрдой и жидкой фаз происходит разделение электрических зарядов, возникает двойной электрический слой (ДЭС) и, как следствие, некоторая разность потенциалов (скачок потенциала). Величина скачка потенциала не зависит ни от формы, ни от размеров металлической пластинки. Это явление лежит в основе работы химических источников тока (ХИТ) – гальванических элементов.

Указанная выше электрохимическая система медная пластинка – раствор  $\text{CuSO}_4$ , по существу, представляет собой электрод. В общем случае *электродом* называют систему, состоящую из двух или нескольких контактирующих фаз, одна из которых является проводником первого рода, полупроводником или мембраной, а вторая фаза – проводником второго рода – раствором или расплавом электролита.

Для обозначения электрода используют условную запись, которая передаётся посредством химических и математических символов. При этом электрохимически активные вещества или ионы, входящие в состав фазы с ионной проводимостью (раствор электролита), указываются слева, а вещества с электронной проводимостью – справа. Граница раздела контактирующих фаз отмечается сплошной вертикальной чертой. Символы веществ или ионов, находящихся в одной фазе, перечисляются через запятую. К примеру, для упомянутого выше медного электрода условная запись имеет вид:  $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$ .

Различают обратимые и необратимые электроды. *Обратимыми* называются электроды, на которых после изменения направления

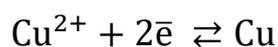
электрического поля (тока) на противоположное протекает тот же электрохимический процесс (та же электродная реакция), что и до изменения, но в противоположном направлении. В случае *необратимого электрода* изменение направления электрического тока сопровождается изменением и протекающего на электроде электрохимического процесса (т.е. протекает принципиально иной процесс, а не обратный по отношению к исходному).

Протекающий на электроде электрохимический окислительно-восстановительный процесс называют *электродным процессом*, *электродной полуреакцией* или *электродной реакцией*.

В качестве примеров рассмотрим следующие электроды: медная пластинка в водных растворах сульфата меди (а) и серной кислоты (б). Условная запись таких электродов имеет следующий вид:



Примером обратимого электрода является медный электрод (а). Если при прохождении тока в заданном направлении на нём протекает процесс окисления:  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\bar{e}$ , то при изменении направления электрического тока на противоположное имеет место обратный процесс, а именно, процесс восстановления:  $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}$ . В целом окислительно-восстановительный процесс на медном электроде, передаётся уравнением:



где вещества в окисленной форме и электроны записываются слева, а вещества в восстановленной форме – справа от знака « $\rightleftharpoons$ », который указывает на обратимый характер протекающих на электроде процессов.

Примером необратимого электрода может служить электрод (б). Окислительный процесс на нём (как и на обратимом медном электроде) происходит в соответствии с уравнением:  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\bar{e}$ , при изменении же направления электрического тока наблюдается не обратный процесс (процесс восстановления меди из раствора), а выделение газообразного водорода по уравнению:  $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$ , т.е. на необратимом электроде в зависимости от направления тока идут различные электродные процессы.

Если разные по природе электроды замкнуть между собой, т.е. осуществить контакт между ними посредством металлического проводника, то по нему начнёт протекать электрический ток. Электрохимическую систему (цепь), которая вырабатывает (генерирует) электрическую энергию в результате самопроизвольно происходящих в ней химических превращений, называют *гальваническим элементом*. Электрохимическая система, составленная из обратимых электродов, представляет собой *обратимый гальванический элемент* (он может работать в качестве аккумулятора).

В простейшем случае гальванический элемент собирается из двух электродов (рис. 3.1). При этом возникают два вида электрохимических цепей: либо с одним (общим) раствором (рис. 3.1а), либо с двумя различными растворами электролитов (рис. 3.1б, 3.1в).

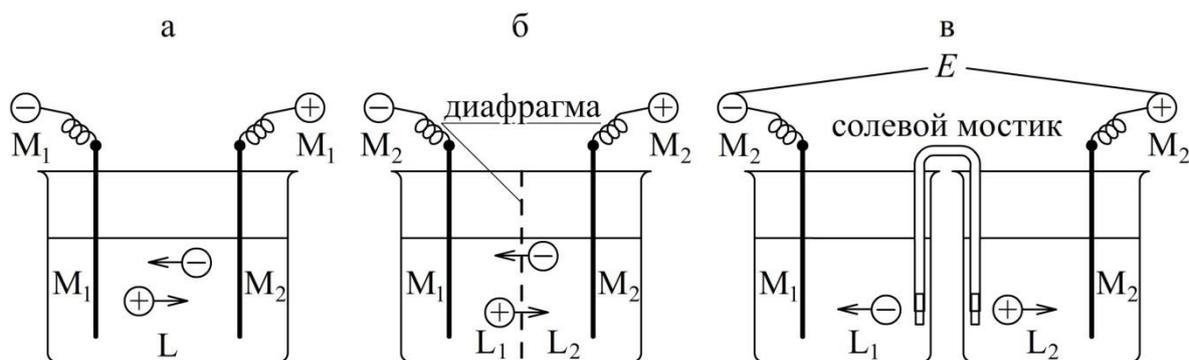


Рис. 3.1. Схемы электрохимических цепей:

а – с одним раствором; б и в – с двумя растворами (с контактом жидких фаз)

Контакт двух жидких фаз может осуществляться как через пористую керамическую или стеклянную перегородку, называемую диафрагмой (мембраной) (рис. 3.1б), так и посредством *электролитического ключа* (*солевого мостика*) (рис. 3.1в), который представляет собой перевернутую U-образную стеклянную трубку, заполненную концентрированным раствором электролита с близкими подвижностями катиона и аниона, чаще всего раствором KCl. Для заполнения солевого мостика также используются растворы  $KNO_3$ ,  $NH_4Cl$ ,  $NH_4NO_3$ .

При условной записи гальванического элемента применяется схема, в соответствии с которой слева указывается металл (проводник первого

рода) отрицательного электрода (контакт «-»), раствор электролита, в который он помещён, затем второй раствор (при его наличии) и металл второго, положительного электрода (контакт «+»). Другими словами, условная запись гальванического элемента даётся *в порядке контакта фаз*. Контактующие между собой две металлические фазы или металлическая и жидкая фазы отделяются вертикальными сплошными линиями, а мембранный контакт двух жидких растворов изображается вертикальной штриховой линией.

Тогда, например, электрохимическая цепь рис. 3.1б (при отсутствии подключающих проводов) будет записана так:



где  $M_1$  и  $M_2$  – металлические фазы двух разных металлов, а  $L_1$  и  $L_2$  – жидкие растворы электролитов. Такая электрохимическая цепь называется *неправильно разомкнутой*, так как на её концах (на контактах) находятся различные металлы  $M_1$  и  $M_2$ .

При подключении гальванического элемента к внешней нагрузке (сопротивлению, измерительному прибору) к его полюсам надо подключить токонесущие провода. Так, если используются провода из металла  $M_2$ , то электрохимическая цепь (рис. 3.1б) будет представлена записью:



и носит название *правильно разомкнутой* электрохимической цепи (правильно разомкнутого гальванического элемента), так как на концах (на контактах) этой цепи указан один и тот же металл ( $M_2$ ).

### 3.2. ЭДС гальванического элемента

На границе раздела любых двух конденсированных фаз возникает разность потенциалов или скачок потенциала, называемый *гальвани-потенциалом*. Разность электрических потенциалов на контактах правильно разомкнутого гальванического элемента определяется суммой гальвани-потенциалов на всех границах раздела фаз электрохимической цепи. Так, для приведённого выше правильно разомкнутого гальванического

элемента (рис. 3.1б) разность потенциалов  $\Delta U$  равна сумме четырёх скачков потенциала: двух скачков на границе металл-раствор ( $M_1|L_1$  и  $L_2|M_2$ ), скачка потенциала на границе контакта двух металлов ( $M_2|M_1$ ) и скачка потенциала на границе двух растворов ( $L_1|L_2$ ). Скачок потенциала на границе двух металлов называется *контактной разностью потенциалов*. Скачок потенциала на поверхности раздела двух контактирующих растворов, различающихся химической природой или концентрацией электролита в одном и том же растворителе, называют *диффузионным потенциалом*. Причиной возникновения последнего служит различие в скоростях движения (диффузии) ионов через границу раздела жидких фаз (растворов электролитов  $L_1$  и  $L_2$  на рис. 3.1б).

Если диффузионный потенциал каким-либо способом устранён (элиминирован) или сведён к минимуму, например, посредством солевого мостика (рис. 3.1в), то в условной записи гальванического элемента это отображается двумя вертикальными штриховыми линиями:



В рамках курса физической химии рассматривается работа обратимых гальванических элементов при условиях, когда они функционируют в состоянии сколь угодно близком к равновесному (процессы в них можно считать обратимыми равновесными). Условием, определяющим термодинамическую обратимость процессов в электрохимической цепи, является протекание через неё бесконечно малого тока. Это реализуется, например, путём почти полной компенсации ЭДС гальванического элемента внешней противоположно направленной разностью потенциалов (ЭДС внешнего источника)<sup>3</sup>.

Важно отметить, что в отсутствие тока (при разомкнутой внешней цепи) на фазовых границах «металл – раствор электролита» и «металл – металл» в результате обмена заряженными частицами (ионами,

---

<sup>3</sup> Для того, чтобы процессы в гальваническом элементе протекали как термодинамически обратимые равновесные, разность ЭДС элемента и компенсирующей её ЭДС внешнего источника должна быть бесконечно малой величиной.

электронами) устанавливается равновесное состояние, которому отвечают определённые по величине скачки потенциала.

Напротив, на границе двух растворов происходят неравновесные процессы диффузии ионов электролита, связанные с различием скоростей их движения (подвижностей). Возникающий при этом скачок потенциала не является равновесным, а представляет собой некоторую стационарную величину. Следовательно, диффузионный потенциал не может служить термодинамической характеристикой электрохимической системы.

*Электродвижущая сила* (ЭДС) гальванического элемента ( $E$ ), есть разность электрических потенциалов на концах правильно разомкнутой электрохимической цепи, в которой на всех межфазных границах достигается состояние равновесия, а диффузионный потенциал устранён. ЭДС является той предельной величиной, к которой стремится напряжение на клеммах гальванического элемента, когда ток в цепи  $I \rightarrow 0$ . Тогда для гальванической цепи (рис. 3.1в)  $\Delta U = E$ , а ЭДС ( $E$ ) соответствует алгебраической сумме трёх гальвани-потенциалов:  $M_1|L_1$ ,  $L_2|M_2$  и  $M_2|M_1$ .

Согласно конвенции, принятой ИЮПАК (Стокгольм, 1953 г.), величина ЭДС ( $E$ ) гальванического элемента принимается положительной ( $E > 0$ ), если электрохимическая цепь записана таким образом, что при работе элемента электроны во внешней цепи перемещаются от левого электрода к правому и в том же направлении внутри элемента движутся положительно заряженные ионы – катионы. При соблюдении указанного подхода на правом электроде гальванического элемента будет происходить процесс восстановления, а на левом электроде – процесс окисления.

### **3.3. Электродный потенциал. Связь ЭДС электрохимической цепи с электродными потенциалами**

Так как экспериментально определить скачок потенциала на границе раздела фаз (гальвани-потенциал) не представляется возможным, для сравнительной оценки потенциалов электродов используют систему относительных (условных) электродных потенциалов. В этой системе потенциал любого электрода определяется относительно какого-либо

другого произвольно выбранного электрода сравнения (стандартного электрода), потенциал которого условно принимается равным нулю. В качестве такого «нулевого» электрода используется стандартный водородный электрод в растворе кислоты.

Водородный электрод (рис. 3.2) представляет собой платиновую пластинку, частично погруженную в раствор, содержащий ионы водорода. Через раствор пропускается газообразный водород.

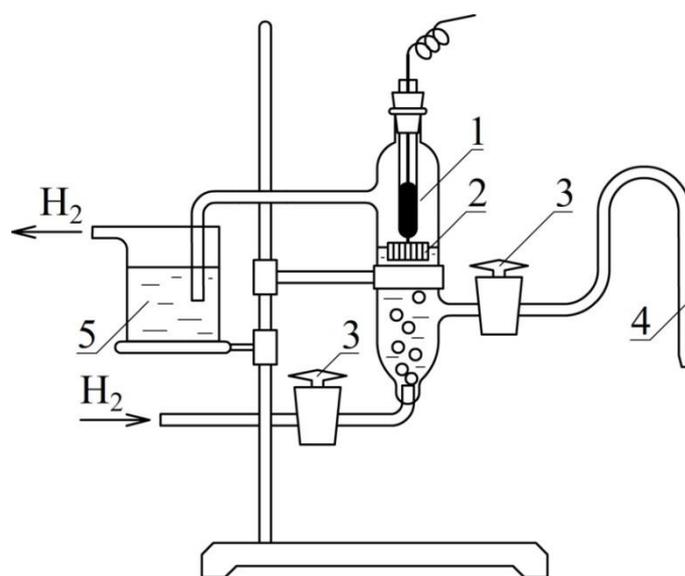


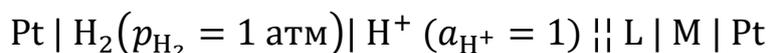
Рис. 3.2. Водородный электрод:

- 1 – сосуд с раствором электролита; 2 – платиновая пластинка, покрытая платиновой чернью; 3 – краны; 4 – сифон;  
5 – гидравлический затвор

Платиновая пластинка (2) покрыта высокодисперсной «губчатой» платиной (платиновой чернью), осаждённой в процессе электролиза из водного раствора хлороплатината калия  $K_2[PtCl_6]$ . Такой платинированный платиновый электрод (Pt/Pt-электрод) обладает высокоразвитой активной поверхностью, в сотни раз превышающей его видимую поверхность.

*Стандартный водородный электрод в растворе кислоты* – водородный электрод с активностью ионов водорода  $H^+$  в растворе  $a_{H^+} = 1$  и давлением водорода  $p_{H_2} = 1$  атм. Электродный потенциал стандартного водородного электрода в растворе кислоты при данных условиях принят равным нулю при всех температурах.

Относительным электродным потенциалом, электродным потенциалом по водородной шкале или просто электродным потенциалом называют ЭДС электрохимической цепи, составленной из данного электрода (в схеме справа) и стандартного водородного электрода в растворе кислоты (в схеме слева), т.е. ЭДС гальванического элемента:



Знак потенциала исследуемого электрода совпадает со знаком ЭДС приведённой цепи. Диффузионный потенциал должен быть сведён к нулю. Стандартный водородный электрод, следовательно, служит электродом, с потенциалом которого сравниваются потенциалы всех других электродов, т.е. является *электродом сравнения*. Потенциал стандартного водородного электрода является началом отсчёта в водородной шкале электродных потенциалов.

На основе значений электродных потенциалов может быть рассчитана величина ЭДС любого гальванического элемента, в котором устранён диффузионный потенциал. Так, для гальванического элемента, представленного схемой на рис. 3.1в, ЭДС находится как разность потенциалов правого  $E_{\text{пр}}$  (или  $E_2$ ) и левого  $E_{\text{лев}}$  (или  $E_1$ ) электродов:

$$E = E_{\text{пр}} - E_{\text{лев}} = E_2 - E_1 > 0 \quad (3.1)$$

Поскольку ЭДС элемента больше нуля, потенциал правого электрода больше потенциала левого электрода. Другими словами, правый электрод является положительным полюсом гальванического элемента, а левый – отрицательным полюсом.

Положительный электрод гальванического элемента, на котором происходит процесс электрохимического восстановления, называют *катодом*, отрицательный электрод, на котором протекает процесс электрохимического окисления, называют *анодом*.

Международный союз по теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) термины «анод» и «катод» рекомендует употреблять только применительно к электрохимическим цепям, через которые протекает электрический ток. Причём определения этих терминов даются в соответствии

с электродными процессами, а не по знаку электродов. Таким образом, эти определения верно описывают и электролизёр (ячейку для электролиза) и химический источник постоянного тока – гальванический элемент.

*Анод* – электрод электрохимической системы, на котором протекает реакция окисления. В случае ячейки электролиза анодом является положительный электрод. В гальваническом элементе, включённом в качестве источника тока во внешнюю цепь, анодом является отрицательный электрод.

*Катод* – электрод электрохимической системы, на котором протекает реакция восстановления. В случае ячейки электролиза катодом является отрицательный электрод. В гальваническом элементе, включённом в качестве источника тока во внешнюю цепь, катодом является положительный электрод.

В гальваническом элементе, поставленном в равновесные условия, например, путём полной компенсации его ЭДС внешней противоположно направленной разностью потенциалов, не протекает электрический ток ( $I = 0$ ), процессы окисления и восстановления уравновешены. Поэтому в такой системе нет ни анода, ни катода, и в соответствии с рекомендацией ИЮПАК можно говорить только о положительном и об отрицательном электродах гальванического элемента.

### 3.4. Термодинамическое описание гальванического элемента

Электрическая энергия, которую даёт обратимо работающий гальванический элемент, соответствует работе переноса электрического заряда  $W_{эл}$ :

$$W_{эл} = zFE \quad (3.2)$$

где  $z$  – число электронов, участвующих в однократном акте электрохимической реакции,  $F$  – константа Фарадея ( $F = 96485$  Кл/моль),  $E$  – ЭДС гальванического элемента, В.

Согласно термодинамической теории химического сродства максимальная полезная работа  $W'_{max}$  процесса (химической реакции, обратимо протекающей в гальваническом элементе) при  $p, T = const$  равна убыли энергии Гиббса:

$$W'_{\max} = -\Delta_r G_{p,T} \quad (3.3)$$

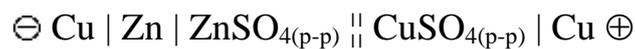
Приравняв правые части выражений (3.2) и (3.3), можем записать:

$$\Delta_r G_{p,T} = -zFE \quad (3.4)$$

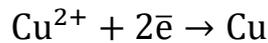
Из уравнения (3.4) следует, что при положительном значении ЭДС ( $E > 0$ ) изменение энергии Гиббса реакции, протекающей в гальваническом элементе,  $\Delta_r G_{p,T} < 0$ , т.е. эта реакция протекает самопроизвольно.

Таким образом, система знаков для ЭДС, предложенная Стокгольмской конвенцией ИЮПАК, отвечает системе знаков для химического сродства, введённой Гиббсом, и позволяет установить направление реакции, протекающей самопроизвольно в гальваническом элементе.

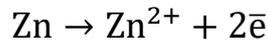
Проиллюстрируем изложенное выше на примере электрохимических процессов, протекающих в гальваническом элементе Даниэля – Якоби. Данный элемент с переносом состоит из цинкового ( $Zn^{2+} | Zn$ ) и медного ( $Cu^{2+} | Cu$ ) электродов. При 25 °С стандартный потенциал медного электрода ( $E_{Cu^{2+}|Cu}^0 = 0,337$  В) больше стандартного потенциала цинкового электрода ( $E_{Zn^{2+}|Zn}^0 = -0,763$  В). Поэтому в условной записи схемы данного гальванического элемента справа должен стоять медный, а слева – цинковый электрод:



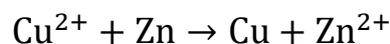
На положительном электроде (на катоде) обратимого работающего гальванического элемента идёт процесс восстановления ионов меди:



на отрицательном электроде (на аноде) – процесс окисления цинка:



Сложение данных электродных полуреакций, записанных с учётом их направления, даёт реакцию, самопроизвольно протекающую в гальваническом элементе (*токообразующая реакция*):

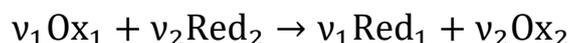


В том, что на электродах элемента Даниэля – Якоби протекают указанные выше процессы, нетрудно убедиться, если через какое-то время

работы элемента взвесить медную и цинковую пластинки. Мы обнаружим, что медная пластина покрылась налётом свежееосаждённой меди светло-розового цвета, в результате чего масса пластины увеличилась. Очевидно, выделение меди из раствора сульфата меди (II) произошло в результате процесса восстановления. Уменьшение массы цинковой пластины указывает на растворение цинка вследствие процесса окисления.

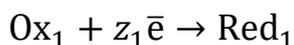
### 3.5. Связь ЭДС с активностями реагентов и продуктов реакции

Пусть в гальваническом элементе самопроизвольно протекает следующая окислительно-восстановительная реакция:

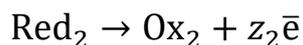


где  $\text{Ox}_1$  – окисленная форма реагента 1;  $\text{Red}_1$  – восстановленная форма реагента 1 (продукт реакции);  $\text{Red}_2$  – восстановленная форма реагента 2;  $\text{Ox}_2$  – окисленная форма реагента 2 (продукт реакции);  $v_1$  и  $v_2$  – стехиометрические коэффициенты.

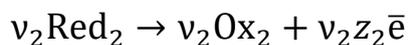
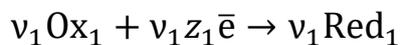
На положительном электроде (на катоде) идёт восстановление:



На отрицательном электроде (на аноде) – окисление:



Почленно умножим уравнение процесса восстановления на  $v_1$ , а уравнение процесса окисления на  $v_2$ :



Сумма этих двух уравнений есть записанное выше уравнение реакции, протекающей в гальваническом элементе. Число электронов  $z$ , принимающих участие в суммарной реакции  $z = v_1 z_1 = v_2 z_2$  определяется как наименьшее общее кратное чисел электронов, участвующих в электродных процессах восстановления  $z_1$  и окисления  $z_2$ .

Изменение энергии Гиббса  $\Delta_r G_{p,T}$  и химическое сродство ( $-\Delta_r G_{p,T}$ ) для реакции, протекающей в гальваническом элементе, могут быть выражены уравнением изотермы химической реакции Вант-Гоффа:

$$\Delta_r G_{p,T} = \Delta_r G_T^0 + RT \ln \frac{a_{\text{Red}_1}^{v_1} a_{\text{Ox}_2}^{v_2}}{a_{\text{Ox}_1}^{v_1} a_{\text{Red}_2}^{v_2}} = -RT \ln K_a + RT \ln \frac{a_{\text{Red}_1}^{v_1} a_{\text{Ox}_2}^{v_2}}{a_{\text{Ox}_1}^{v_1} a_{\text{Red}_2}^{v_2}} \quad (3.5)$$

Комбинирование уравнений (3.4) и (3.5) даёт уравнение для ЭДС  $E$ :

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Red}_1}^{v_1} a_{\text{Ox}_2}^{v_2}}{a_{\text{Ox}_1}^{v_1} a_{\text{Red}_2}^{v_2}} \quad (3.6)$$

где  $E^0$  – стандартная ЭДС гальванического элемента (при всех  $a_i = 1$ ), связанная с константой равновесия ( $K_a$ ) химической реакции:

$$E^0 = \frac{RT}{zF} \ln K_a \quad (3.7)$$

В уравнении (3.6) перед логарифмом стоит знак «-», в числителе выражения под логарифмом находятся активности продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, а в знаменателе – активности исходных реагентов.

Уравнение (3.6) можно переписать и так, чтобы в числителе фигурировали активности исходных веществ, а в знаменателе – активности продуктов реакции:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}_1}^{v_1} a_{\text{Red}_2}^{v_2}}{a_{\text{Red}_1}^{v_1} a_{\text{Ox}_2}^{v_2}} \quad (3.8)$$

Для достаточно разбавленных растворов коэффициенты активности  $\gamma_i \rightarrow 1$  т.е.  $a_i = m_i \gamma_i \approx m_i$  и вместо активностей можно использовать моляльные концентрации  $m_i$ :

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{m_{\text{Red}_1}^{v_1} m_{\text{Ox}_2}^{v_2}}{m_{\text{Ox}_1}^{v_1} m_{\text{Red}_2}^{v_2}} \quad (3.9)$$

Уравнение вида (3.9) было впервые получено немецким учёным В. Нернстом. Поэтому уравнение (3.6) и другие уравнения подобного вида (3.8), (3.9) называют *уравнениями Нернста*.

Аналогичным образом можно записать уравнение Нернста для ЭДС элемента Даниэля – Якоби (см. разд. 3.4):

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Cu}} a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}} a_{\text{Zn}}} \quad (3.10)$$

Активность чистого вещества в конденсированной фазе по определению равна единице, т.е. металлические фазы меди и цинка считаем образованными практически чистыми веществами,  $a_{\text{Cu}} = 1$ ,  $a_{\text{Zn}} = 1$ . Число участвующих в реакции электронов  $z = 2$ . Учитывая это, перепишем уравнение (3.10) в виде:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \quad (3.11)$$

Переходя к десятичным логарифмам и учитывая, что при температуре 25 °С значение выражения  $2,303RT/F$  составляет 0,0591 В, получим:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0591}{2} \lg \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \quad (3.12)$$

### 3.6. Зависимость ЭДС гальванического элемента от температуры

Термодинамические соотношения, описывающие влияние температуры на ЭДС гальванических элементов, могут быть установлены на основе уравнений, выражающих зависимость энергии Гиббса химической реакции от температуры.

Производная энергии Гиббса химической реакции по температуре при  $p = \text{const}$  равна энтропии реакции со знаком минус:

$$\left( \frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_p = -\Delta_r S \quad (3.13)$$

Комбинируя уравнения (3.13) и (3.4) получаем:

$$\Delta_r S = zF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (3.14)$$

Величина  $\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$  называется *температурным коэффициентом ЭДС*.

Из уравнения (3.14) следует, что влияние температуры на ЭДС гальванического элемента определяется знаком энтропии химической реакции, протекающей в гальваническом элементе:

- 1) если  $\Delta_r S = 0$ , то  $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 0$  и ЭДС не зависит от температуры  $T$ ;
- 2) если  $\Delta_r S > 0$ , то  $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p > 0$  и ЭДС возрастает с повышением  $T$ ;
- 3) если  $\Delta_r S < 0$ , то  $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p < 0$  и ЭДС снижается с повышением  $T$ .

Математические выражения, позволяющие провести термодинамический анализ процессов в гальваническом элементе, вытекают из уравнений Гиббса – Гельмгольца:

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S = \Delta_r H + T\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T}\right)_p \quad (3.15)$$

При подстановке в уравнение (3.15) выражений (3.14), (3.3) и (3.4) получаем:

$$-zFE = \Delta_r H - zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \quad (3.16)$$

или

$$\Delta_r H = -zFE + zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = zF\left[T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p - E\right] \quad (3.17)$$

Уравнения (3.16) и (3.17), называют *электрохимической формой уравнений Гиббса – Гельмгольца*.

Из уравнения (3.16) вытекает, что электрическая энергия, вырабатываемая обратимо работающим гальваническим элементом ( $zFE$ ) может быть получена за счёт двух слагаемых: энтальпии  $\Delta_r H$  химической реакции, протекающей в элементе, и теплоты  $Q$  обратимого процесса

$$Q = T\Delta_r S = zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

Возможны следующие варианты:

- 1)  $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 0$ ,  $\Delta_r S = 0$ ,  $W_{эл} = zFE = -\Delta_r H = -\Delta_r G$

Такой гальванический элемент будет вырабатывать электрическую энергию только при условии, что химическая реакция, протекающая в нём, является экзотермической ( $\Delta_r H < 0$ ).

$$2) \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p < 0, \quad \Delta_r S < 0, \quad W_{\text{эл}} = zFE < -\Delta_r H$$

Электрическая энергия может быть получена, как и в предыдущем случае, только при условии, что химическая реакция, протекающая в гальваническом элементе, является экзотермической ( $\Delta_r H < 0$ ).

$$3) \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p > 0, \quad \Delta_r S > 0, \quad W_{\text{эл}} = zFE > -\Delta_r H$$

Гальванический элемент обратимо работает с поглощением тепла из окружающей среды. Он способен давать электрическую энергию при условии  $\Delta_r H = 0$  и даже в случае эндотермической реакции ( $\Delta_r H > 0$ ).

### 3.7. Основные типы обратимых электродов

Единой классификации обратимых электродов в настоящее время не существует. Обычно выделяют следующие основные типы обратимых электродов:

- электроды первого рода;
- электроды второго рода;
- газовые электроды;
- окислительно-восстановительные электроды.

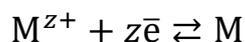
В отдельную группу входят мембранные (ионообменные) электроды.

Рассмотрим описание перечисленных основных типов обратимых электродов и вид уравнения Нернста для их электродных потенциалов.

#### 3.7.1. Электроды первого рода

К *обратимым электродам первого рода* относят электрохимические системы, состоящие из металла (или неметалла), помещённого в раствор, содержащий катионы того же металла (или анионы неметалла). Такие электрохимические системы также называют электродами, обратимыми по катиону (или по аниону).

Электроды первого рода, обратимые по катиону называют также ионно-металлическими. Условное обозначение:  $M^{z+}|M$ . Электродная полуреакция в обобщённой форме:



Уравнение, связывающее потенциал электрода с активностями участников электрохимического процесса (уравнение Нернста), имеет вид:

$$E_{M^{z+}|M} = E_{M^{z+}|M}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_M}{a_{M^{z+}}} \quad (3.18)$$

В случаях, когда металлическая фаза образована чистым веществом, активность металла в этой фазе  $a_M = 1$ , из уравнения (3.18) получаем:

$$E_{M^{z+}|M} = E_{M^{z+}|M}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \quad (3.19)$$

Из уравнения (3.19) следует, что в случаях, когда металлическая фаза электрода образована чистым веществом ( $a_M = 1$ ), потенциал электрода первого рода зависит от активности только ионов  $M^{z+}$ . Ионы, непосредственно определяющие величину электродного потенциала, получили название *потенциалопределяющих*.

При 298 К и переходе к десятичному логарифму уравнение (3.19) преобразуется к виду:

$$E_{M^{z+}|M} = E_{M^{z+}|M}^{\circ} + \frac{0,0591}{z} \lg a_{M^{z+}} \quad (3.20)$$

где  $z = z_+$ , т.е. число электронов, участвующих в электродной реакции, совпадает с зарядовым числом потенциалопределяющего катиона.

Пример электрода первого рода, обратимого по катиону:

*медный электрод*  $Cu^{2+}|Cu$  или  $CuSO_{4(p-p)}|Cu$

электродная полуреакция:



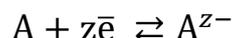
уравнение Нернста для электродного потенциала:

$$E_{Cu^{2+}|Cu} = E_{Cu^{2+}|Cu}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cu}}{a_{Cu^{2+}}} \quad (3.21)$$

$$E_{Cu^{2+}|Cu} = E_{Cu^{2+}|Cu}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{2+}} \quad (a_{Cu} = 1)$$

стандартный потенциал при 298 К:  $E_{Cu^{2+}|Cu}^{\circ} = 0,337$  В.

Электроды первого рода, обратимые по аниону, имеют условное обозначение  $A^{z-}|A$ . Электродная полуреакция:



Уравнение Нернста для электродного потенциала:

$$E_{A^{z-}|A} = E_{A^{z-}|A}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{A^{z-}}}{a_A}$$

Активность компонента  $A$  в конденсированной фазе чистого вещества  $a_A = 1$ , поэтому:

$$E_{A^{z-}|A} = E_{A^{z-}|A}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln a_{A^{z-}} \quad (3.22)$$

При температуре 298 К после перехода к десятичному логарифму уравнение (3.22) принимает вид:

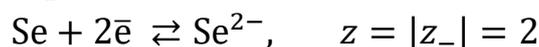
$$E_{A^{z-}|A} = E_{A^{z-}|A}^{\circ} - \frac{0,0591}{z} \lg a_{A^{z-}} \quad (3.23)$$

где  $z = |z_-|$ , т.е. число электронов, участвующих в электродной полуреакции, равно модулю зарядового числа аниона.

Пример электрода первого рода, обратимого по аниону:

*селеновый электрод*  $Se^{2-}|Se$

электродная полуреакция:



уравнение Нернста для электродного потенциала:

$$E_{Se^{2-}|Se} = E_{Se^{2-}|Se}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln a_{Se^{2-}} \quad (3.24)$$

стандартный потенциал при 298 К:  $E_{Se^{2-}|Se}^{\circ} = -0,92$  В.

Согласно уравнению (3.24) потенциал селенового электрода зависит от активности (и концентрации) потенциалопределяющих ионов  $Se^{2-}$ . Но если в случае электродов первого рода, обратимых по катиону, при увеличении активности (и концентрации) потенциалопределяющих ионов потенциал электрода растёт, то в случае электродов, обратимых по аниону, в аналогичной ситуации потенциал электрода уменьшается.

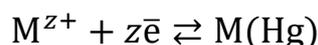
Следует отметить, что опосредованно электродный потенциал зависит и от концентрации других ионов в растворе, поскольку их появление приводит к изменению (увеличению) ионной силы раствора  $I$ :

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (3.25)$$

При увеличении ионной силы в области разбавленных растворов коэффициент активности, а следовательно, и активность потенциалопределяющего иона ( $a_i = m_i \gamma_i$ ) уменьшаются. В результате, согласно уравнениям (3.19) и (3.22), потенциал электродов, обратимых по катиону, уменьшается, а потенциал электродов, обратимых по аниону, возрастает.

К электродам первого рода, обратимым по катиону, относятся также *амальгамные электроды*. Они представляют собой амальгаму металла (твёрдый или жидкий раствор металла в ртути), которая находится в контакте с раствором, содержащим ионы этого металла:  $M^{z+} | M(Hg)$ .

На амальгамном электроде имеет место следующая полуреакция:



Уравнение Нернста для расчёта потенциала амальгамного электрода соответствует уравнению (3.18), в котором в числителе под логарифмом присутствует активность металла в амальгаме  $a_M = a_{M(Hg)} \neq 1$ :

$$E_{M^{z+}|M(Hg)} = E_{M^{z+}|M}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M(Hg)}}{a_{M^{z+}}} \quad (3.26)$$

Таким образом, потенциал амальгамного электрода зависит не только от активности ионов металла в растворе, но и от активности металла в сплаве со ртутью (в амальгаме). Следует отметить, что ртуть непосредственного участия в электродном процессе не принимает.

Пример амальгамного электрода:

*кадмиевый амальгамный электрод*  $Cd^{2+} | Cd(Hg)$

электродная полуреакция:



уравнение Нернста для электродного потенциала:

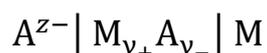
$$E_{Cd^{2+}|Cd(Hg)} = E_{Cd^{2+}|Cd}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cd(Hg)}}{a_{Cd^{2+}}} \quad (3.27)$$

стандартный потенциал при 298 К:  $E_{Cd^{2+}|Cd}^0 = -0,403$  В.

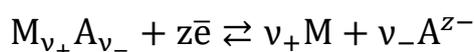
### 3.7.2. Электроды второго рода

*Электроды второго рода* представляют собой пластинку из металла, покрытую слоем малорастворимого соединения этого металла (соли, оксида или гидроксида) и помещённую в раствор электролита, который содержит анионы малорастворимого соединения.

Условная запись электрода второго рода:



Электродная реакция:



где  $z = v_+ z_+ = v_- |z_-|$ .

Уравнение Нернста для электродного потенциала:

$$E_{A^{z-} | M_{v_+} A_{v_-} | M} = E_{A^{z-} | M_{v_+} A_{v_-} | M}^o - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_M^{v_+} \cdot a_{A^{z-}}^{v_-}}{a_{M_{v_+} A_{v_-}}} \quad (3.28)$$

С учётом того, что активности чистых веществ в конденсированных фазах равны единице ( $a_M = 1$ ,  $a_{M_{v_+} A_{v_-}} = 1$ ), уравнение (3.28) имеет вид:

$$E_{A^{z-} | M_{v_+} A_{v_-} | M} = E_{A^{z-} | M_{v_+} A_{v_-} | M}^o - \frac{RT}{zF} \ln a_{A^{z-}}^{v_-} \quad (3.29)$$

$$E_{A^{z-} | M_{v_+} A_{v_-} | M} = E_{A^{z-} | M_{v_+} A_{v_-} | M}^o - \frac{RT}{|z_-|F} \ln a_{A^{z-}} \quad (3.30)$$

где  $z_-$  – зарядовое число аниона.

Из уравнения (3.30) следует, что электроды второго рода являются *обратимыми по аниону*. Однако электроды второго рода могут также рассматриваться обратимыми не только по аниону  $A^{z-}$ , но и по катиону  $M^{z+}$ . Чтобы убедиться в этом, преобразуем уравнение (3.29), заменив в нём активность аниона  $a_{A^{z-}}$  выражением, полученным с использованием произведения растворимости малорастворимого соединения.

Произведение растворимости  $K_S$  соединения  $M_{v_+} A_{v_-}$ :

$$K_{S, M_{v_+} A_{v_-}} = a_{M^{z+}}^{v_+} a_{A^{z-}}^{v_-} \quad (3.31)$$

Выразим  $a_{A^{z-}}^{v_-}$  из уравнения (3.31):

$$a_{A^{z-}}^{v_-} = \frac{K_{S, M_{v_+} A_{v_-}}}{a_{M^{z+}}^{v_+}} \quad (3.32)$$

Подставим правую часть выражения (3.32) в уравнение (3.29):

$$E_{A^{z-}|M_{v_+}A_{v_-}|M} = E_{A^{z-}|M_{v_+}A_{v_-}|M}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{K_{S, M_{v_+} A_{v_-}}}{a_{M^{z+}}^{v_+}} \quad (3.33)$$

После несложных преобразований с заменой  $z = v_+ z_+$  выражение (3.33) примет вид:

$$E_{A^{z-}|M_{v_+}A_{v_-}|M} = E_{M^{z_+}|M}^{\circ} + \frac{RT}{z_+ F} \ln a_{M^{z_+}} \quad (3.34)$$

где  $E_{M^{z_+}|M}^{\circ}$  – стандартный потенциал электрода первого рода  $M^{z_+}|M$ :

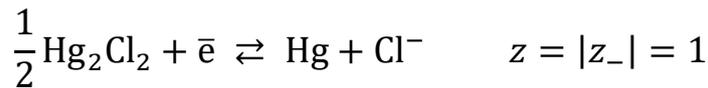
$$E_{M^{z_+}|M}^{\circ} = E_{A^{z-}|M_{v_+}A_{v_-}|M}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln K_{S, M_{v_+} A_{v_-}} \quad (3.35)$$

Таким образом, потенциалы электродов второго рода в равной мере зависят и от активности катионов  $M^{z_+}$ , а потому эти электроды можно рассматривать обратимыми и по катиону<sup>4</sup>.

Рассмотрим некоторые наиболее часто встречающиеся в лабораторной практике примеры электродов второго рода.

• *Каломельный электрод*:  $\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}|\text{Pt}$       $E_{298}^{\circ} = 0,268 \text{ В}$

электродная полуреакция:



уравнение Нернста для электродного потенциала:

$$E_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}|\text{Pt}} = E_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}|\text{Pt}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Hg}} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{\sqrt{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}} \quad (3.36)$$

Так как фазы жидкой ртути и твёрдой каломели ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) образованы практически чистыми веществами ( $a_{\text{Hg}} = 1$ ,  $a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 1$ ), уравнение (3.36) имеет вид:

$$E_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}|\text{Pt}} = E_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}|\text{Pt}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (3.37)$$

<sup>4</sup> Доказательство того, что правая часть выражения (3.35) действительно равна стандартному потенциалу  $E_{M^{z_+}|M}^{\circ}$  электрода  $M^{z_+}|M$  будет приведено ниже в разделе 5.2.

- *Хлорсеребряный электрод (или хлоридсеребряный электрод):*



электродная полуреакция:



уравнение Нернста для электродного потенциала:

$$E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}} = E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}} \quad (3.38)$$

Так как твёрдые фазы серебра и хлорида серебра образованы практически чистыми веществами ( $a_{\text{Ag}} = 1$ ,  $a_{\text{AgCl}} = 1$ ), уравнение (3.38) имеет вид:

$$E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}} = E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (3.39)$$

- *Ртутно-оксидный электрод:*  $\text{OH}^-|\text{HgO}|\text{Hg}|\text{Pt} \quad E_{298}^{\circ} = 0,098 \text{ В}$

электродная полуреакция:



уравнение Нернста для потенциала ( $a_{\text{Hg}} = 1$ ,  $a_{\text{HgO}} = 1$ ):

$$E_{\text{OH}^-|\text{HgO}|\text{Hg}|\text{Pt}} = E_{\text{OH}^-|\text{HgO}|\text{Hg}|\text{Pt}}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{OH}^-}^2 = E_{\text{OH}^-|\text{HgO}|\text{Hg}|\text{Pt}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-}$$

Электроды второго рода характеризуются устойчивым и воспроизводимым от электрода к электроду значением потенциала, они просты в изготовлении и удобны в эксплуатации. Поэтому в лабораторной практике электроды второго рода чаще всего используются в качестве *электродов сравнения*, по отношению к которым экспериментально определяют потенциалы других электродов и затем пересчитывают их по отношению к потенциалу стандартного водородного электрода.

Водородный электрод (см. рис. 3.2 в разд. 3.3), напротив, редко используют на практике в качестве электрода сравнения ввиду сложности его эксплуатации. Для работы с водородным электродом необходимо иметь баллон с водородом и давление водорода в системе поддерживать постоянным. Кроме того, потенциал водородного электрода весьма чувствителен к загрязнениям и микропримесям в растворе электролита,

которые адсорбируются на поверхности платинированного платинового электрода, отравляя её. И, наконец, при работе с водородным электродом требуется соблюдать повышенные меры предосторожности из-за взрывоопасности газообразного водорода в смеси с кислородом или воздухом.

В настоящее время наиболее востребованным электродом сравнения является хлорсеребряный электрод.

### 3.7.3. Газовые электроды

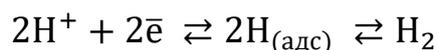
*Газовые электроды* состоят из металлического проводника, который контактирует одновременно и с электрохимически активным газом ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ), пропускаемым через раствор электролита, и с самим раствором, содержащим ионы, природа которых соответствует продуктам окисления или восстановления этого газа на электроде. Металлический проводник (обычно платиновая проволока, покрытая осадком платиновой черни) выполняет функцию инертного проводника и не принимает непосредственного участия в электродных реакциях окисления или восстановления (химически не активен), но лишь катализирует процесс установления адсорбционного равновесия. Адсорбируясь на поверхности платины, молекулы газа диссоциируют на атомы, которые и являются прямыми участниками электродного процесса.

Газовые электроды могут быть обратимы как относительно катиона (водородный электрод), так и относительно аниона (хлорный, кислородный электроды).

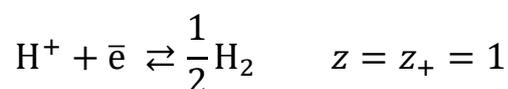
Примеры газовых электродов:

- *Водородный электрод (кислая среда):*  $\text{H}^+ | \text{H}_2 | \text{Pt}$

На поверхности платины устанавливается равновесие между ионами водорода, адсорбированным и газообразным водородом:



При записи электродного процесса промежуточное адсорбционное состояние водорода обычно опускают:



Активность газообразного водорода выражается формулой:

$$a_{\text{H}_2} = \frac{f_{\text{H}_2}}{f^0} \quad (3.40)$$

где  $f_{\text{H}_2}$  – фугитивность газообразного водорода,  $f^0$  – фугитивность газа в стандартном состоянии ( $f^0 = p^0 = 1$  атм).

При невысоких давлениях фугитивность водорода численно совпадает с давлением газа, если оно выражено в атм. Тогда:

$$a_{\text{H}_2} = \frac{p_{\text{H}_2}}{p^0} = \frac{p_{\text{H}_2}}{1 \text{ атм}} = \tilde{p}_{\text{H}_2} \quad (3.41)$$

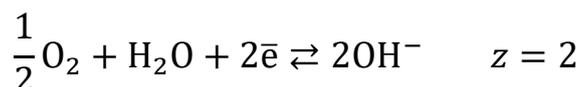
Потенциал водородного электрода рассчитывается по уравнению:

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}_2}^{1/2}}{a_{\text{H}^+}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{\tilde{p}_{\text{H}_2}^{1/2}} \quad E^0 = 0,0 \text{ В} \quad (3.42)$$

Если давление молекулярного водорода  $p_{\text{H}_2} = 1$  атм, то при 298 К уравнение Нернста для электродного потенциала (3.42) принимает вид:

$$E = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = -2,303 \frac{RT}{F} (-\lg a_{\text{H}^+}) = -0,0591 \text{ pH} \quad (3.43)$$

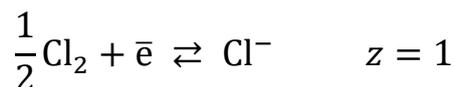
• *Кислородный электрод (щелочная среда):*  $\text{OH}^- | \text{O}_2 | \text{Pt}$   
электродная полуреакция:



уравнение Нернста для электродного потенциала:

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{OH}^-}^2}{\tilde{p}_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad E_{298}^0 = 0,401 \text{ В} \quad (3.44)$$

• *Хлорный электрод:*  $\text{Cl}^- | \text{Cl}_2 | \text{Pt}$   
электродная полуреакция:



уравнение Нернста для электродного потенциала:

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}}{\tilde{p}_{\text{Cl}_2}^{1/2}} \quad E_{298}^0 = 1,36 \text{ В} \quad (3.45)$$

### 3.7.4. Окислительно-восстановительные электроды

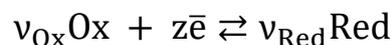
Название *окислительно-восстановительные* электроды (или *редокс-электроды*) закрепилось за группой электродов, которые представляют собой инертный проводящий материал (Pt, Ti, C), погружённый в раствор, содержащий окисленную и восстановленную форму одного и того же элемента. Особенность электродов этого типа состоит в том, что инертный металл электрода (Pt) не претерпевает никаких химических превращений в электрохимическом процессе на электроде, а лишь является передатчиком электронов между окислителем и восстановителем.

Условная запись редокс-электрода:



где Ox – окисленная форма; Red – восстановленная форма реагента. Многоточие означает, что помимо окисленной и восстановленной форм в условной записи электрода могут фигурировать другие частицы, не являющиеся окислителем или восстановителем (например, ионы  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ ).

Если в электродном процессе участвуют только окислитель и восстановитель, обобщённое уравнение электродной полуреакции имеет вид:



Потенциал такого электрода определяется отношением активностей восстановленной и окисленной форм участников электродного процесса, причём активности взяты в степенях стехиометрических коэффициентов:

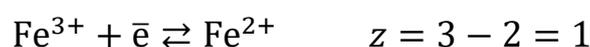
$$E_{\text{Ox,Red}|\text{Pt}} = E_{\text{Ox,Red}|\text{Pt}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Red}}^{v_{\text{Red}}}}{a_{\text{Ox}}^{v_{\text{Ox}}}} \quad (3.46)$$

Различают две группы окислительно-восстановительных электродов: электроды, потенциал которых не зависит от концентрации ионов  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$  в растворе (и от pH раствора), и электроды, потенциал которых зависит от концентрации ионов  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$  в растворе (и от pH раствора).

Пример электрода, потенциал которого не зависит от pH среды:



электродная полуреакция:



уравнение Нернста для электродного потенциала:

$$E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}} = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}}$$

Как видно из ряда приведённых примеров электродов различных типов, электродные полуреакции записаны в виде реакций восстановления (окисленная форма и электроны – слева, восстановленная форма – справа). При этом суммарные заряды всех частиц в левой и в правой частях уравнения полуреакции совпадают. Аналогичным образом электродные полуреакции записаны и в справочной таблице стандартных электродных потенциалов [4, табл. 79, с. 143].

В случае электродов, в полуреакции которых участвуют только ионы окислителя и восстановителя, число участвующих электронов  $z$  равно разности суммарных зарядов иона-окислителя и иона-восстановителя:

$$z = \nu_{\text{Ox}} z_{\text{Ox}} - \nu_{\text{Red}} z_{\text{Red}}$$

где  $\nu_{\text{Ox}}$  и  $\nu_{\text{Red}}$  – число ионов окислителя и восстановителя, участвующих в электродной полуреакции;  $z_{\text{Ox}}$  и  $z_{\text{Red}}$  – зарядовые числа ионов  $z_{\text{Ox}}$  и  $z_{\text{Red}}$  с учётом их знака. Если же (как в последнем примере) в полуреакции участвуют по одному иону окислителя и восстановителя ( $\nu_{\text{Ox}} = \nu_{\text{Red}} = 1$ ), то число электронов, участвующих в полуреакции  $z = z_{\text{Ox}} - z_{\text{Red}}$ .

Пример редокс-электрода, потенциал которого зависит от pH:

*электрод*  $\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}, \text{H}^+ | \text{Pt}$        $E_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}, \text{H}^+ | \text{Pt}}^{\circ} = 1,51 \text{ В}$

электродная полуреакция:



уравнение Нернста для электродного потенциала:

$$E = E_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}, \text{H}^+ | \text{Pt}}^{\circ} - \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{Mn}^{2+}}}{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}$$

## 4. Основные типы гальванических элементов

Гальванические элементы (электрохимические цепи) классифицируют по двум основным признакам:

– по источнику электрической энергии: *физические, химические и концентрационные*;

– по наличию или отсутствию в цепи границы контакта жидких фаз: *с переносом (с жидкостной границей) или без переноса (без жидкостной границы)*.

Два названных признака не связаны между собой: гальванический элемент каждого из перечисленных типов – физический, химический или концентрационный – может быть как с переносом, так и без переноса.

### 4.1. Физические гальванические элементы

В *физических гальванических элементах* источником электрической энергии служат различия в физическом состоянии одинаковых по своему химическому составу электродов, из которых собрана данная цепь. В процессе функционирования физической цепи электрод, находящийся в менее устойчивом состоянии, переходит в более устойчивое состояние. Среди физических гальванических элементов выделяют аллотропические, гравитационные и термогальванические. ЭДС таких элементов невелика и обычно не превышает нескольких десятков мВ.

### 4.2. Химические гальванические элементы

*Химические гальванические элементы* – это электрохимические цепи, источником электрической энергии в которых служит химическая реакция, протекающая в элементе. Различают два вида химических цепей: цепи без переноса и цепи с переносом.

К *химическим гальваническим элементам (цепям) без переноса (без жидкостной границы)* относят электрохимические цепи с общим для двух электродов раствором электролита (см. разд. 3.1, рис. 3.1а, с. 70):



Отличительной особенностью цепей без переноса является отсутствие диффузионного потенциала.

Химические цепи без переноса могут быть двух типов:

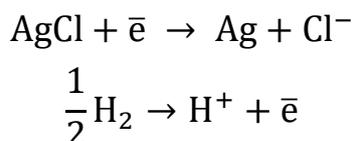
- 1) один из электродов обратим по катиону, другой – по аниону;
- 2) оба электрода обратимы по аниону.

В первом случае гальванические элементы могут быть составлены из следующей пары электродов: электрод первого рода или газовый электрод, обратимый по катиону, и электрод второго рода.

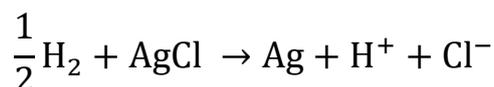
В качестве примера рассмотрим гальванический элемент, составленный из водородного электрода и хлорсеребряного электрода:



При подключении этого гальванического элемента к внешней цепи в качестве источника энергии на правом электроде (на катоде) гальванического элемента ( $E_{298}^{\circ} = 0,222 \text{ В}$ ) идёт процесс восстановления, а на левом электроде (на аноде) ( $E_{298}^{\circ} = 0,0 \text{ В}$ ) – процесс окисления:



Суммарная реакция в гальваническом элементе:



Уравнение Нернста для расчёта ЭДС элемента:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{\tilde{p}_{\text{H}_2}^{1/2}} \quad (4.1)$$

Так как  $a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = a_{\text{HCl}} = a_{\pm}^2$ , при  $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$  (т.е.  $\tilde{p}_{\text{H}_2} = 1$ ), уравнение (4.1) принимает вид:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{HCl}} = E^{\circ} - \frac{2RT}{F} \ln a_{\pm} \quad (4.2)$$

Следовательно, для элементов без переноса произведение активностей ионов под логарифмом уравнения Нернста может быть заменено активностью электролита и далее средней ионной активностью  $a_{\pm}$ .

Уравнение Нернста для ЭДС рассматриваемого гальванического элемента можно получить и другим путём, а именно, исходя из уравнений Нернста для потенциалов каждого из используемых электродов.

Для правого (хлорсеребряного) электрода ( $E_2^0 = 0,222 \text{ В}$ ):

$$E_2 = E_2^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Для левого (водородного) электрода ( $E_1^0 = 0 \text{ В}$ ):

$$E_1 = E_1^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}_2}^{1/2}}{a_{\text{H}^+}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{\tilde{p}_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

Если  $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$  (т.е.  $\tilde{p}_{\text{H}_2} = 1$ ), то ЭДС данного элемента находится по уравнению ( $E^0 = E_2^0 - E_1^0$ ):

$$E = E_2 - E_1 = E_2^0 - E_1^0 - \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}) = E^0 - \frac{2RT}{F} \ln a_{\pm} \quad (4.3)$$

Таким образом, уравнение, связывающее ЭДС химической цепи с активностями потенциалопределяющих реагентов, можно получить двумя способами: либо на основании уравнения суммарной химической реакции, либо используя уравнения Нернста для потенциалов электродов, составляющих гальванический элемент.

Среди различных химических цепей с одним (общим) электролитом особый интерес представляет так называемый *нормальный (насыщенный) элемент Вестона*, предложенный Э. Вестоном в 1892 г. (рис. 4.1).

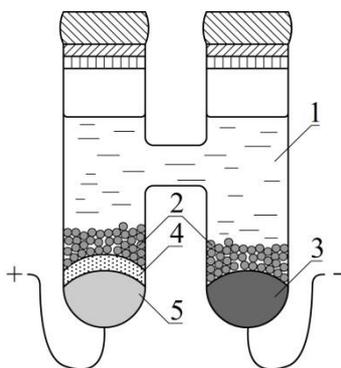


Рис. 4.1. Нормальный элемент Вестона:

- 1 – насыщенный раствор  $\text{CdSO}_4$ ; 2 – кристаллы  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ ;
- 3 – амальгама кадмия  $\text{Cd}(\text{Hg})$ ; 4 – паста из ртути и  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ;
- 5 – жидкая ртуть

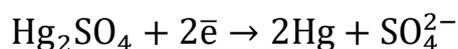
Элемент Вестона состоит из амальгамного кадмиевого и ртутно-сульфатного электродов и представляет собой H-образный сосуд, образованный двумя соединёнными между собой стеклянными трубками. В одном из колен (на схеме – в правом) находится амальгама кадмия (3) с концентрацией 12,5 масс. % Cd, а во втором (левом) колене – жидкая ртуть (5), покрытая слоем пасты (4), приготовленной из смеси ртути с кристаллическим сульфатом ртути. Поверх этих фаз располагаются кристаллы  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$  (2), которые обеспечивают насыщение раствора  $\text{CdSO}_4$  при изменении его температуры. Общим раствором двух электродов является насыщенный раствор сульфата кадмия (1), подключение к внешней цепи осуществляется через платиновые контакты.

Условная запись элемента Вестона может быть дана в одном из двух вариантов, в зависимости от того, как будет представлен отрицательный электрод с насыщенным раствором сульфата кадмия.

*Вариант 1* – отрицательный электрод первого рода с амальгамой Cd:



На электродах протекают следующие процессы:



Суммарная токообразующая реакция:



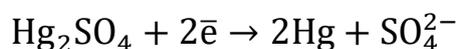
Уравнение Нернста для ЭДС элемента Вестона (в правом электроде  $a_{\text{Hg}} = 1$ ,  $a_{\text{Hg}_2\text{SO}_4} = 1$ ):

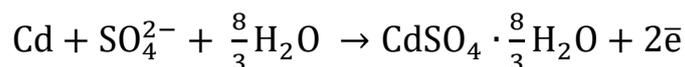
$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cd}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{Cd}(\text{Hg})}} = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{CdSO}_4}}{a_{\text{Cd}(\text{Hg})}} \quad (4.4)$$

*Вариант 2* – отрицательный электрод второго рода с амальгамой Cd:

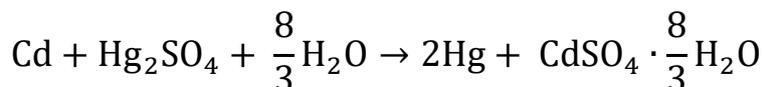


Процессы на электродах:





Суммарная токообразующая реакция:



Уравнение Нернста для ЭДС элемента Вестона:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Cd}(\text{Hg})}} = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cd}(\text{Hg})} \quad (4.5)$$

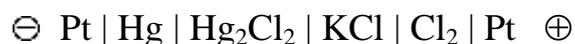
Уравнения (4.4) и (4.5) дают одно и то же значение ЭДС элемента  $E$ , не зависящее от варианта записи элемента Вестона. Но стандартные ЭДС  $E^\circ$  в двух рассмотренных вариантах различны, так как не совпадают стандартные потенциалы отрицательных электродов. Этим объясняется отсутствие активности  $\text{CdSO}_4$  в насыщенном растворе ( $a_{\text{CdSO}_4} = \text{const}$  при  $T = \text{const}$ ) в выражении под логарифмом уравнения (4.5).

Элемент Вестона характеризуется стабильным значением ЭДС:  $E_{20^\circ\text{C}} = 1,0183$  В. Зависимость ЭДС элемента Вестона ( $E$ , В) от температуры ( $t$ ,  $^\circ\text{C}$ ) выражается уравнением:

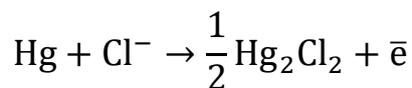
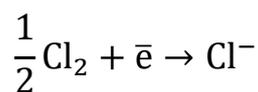
$$E = 1,0183 - 4,06 \cdot 10^{-5}(t - 20) - 9,5 \cdot 10^{-7}(t - 20)^2$$

Другим достоинством элемента Вестона является его малый температурный коэффициент ЭДС ( $\frac{dE}{dT} = -5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{В}}{\text{К}}$ ). Благодаря этим исключительным характеристикам элемент Вестона с 1908 г. был официально принят в качестве источника эталонного напряжения в метрологии и до недавнего времени в качестве *источника стандартного напряжения* применялся в потенциометрических схемах для измерения электродных потенциалов и ЭДС гальванических элементов.

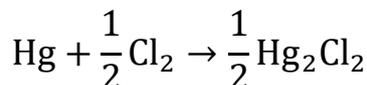
Химические гальванические элементы, в которых оба электрода обратимы по одному и тому же аниону, можно составить, например, из газового электрода и электрода второго рода:



Процессы на правом и левом электродах этого элемента:



Суммарная токообразующая реакция:



Уравнение Нернста для ЭДС элемента согласно этой реакции:

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{1/2}}{a_{\text{Hg}} \cdot \tilde{p}_{\text{Cl}_2}^{1/2}} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \tilde{p}_{\text{Cl}_2} \quad (4.6)$$

Из уравнения (4.6) видно, что ЭДС гальванического элемента без переноса, составленного из электрода второго рода и газового электрода, обратимых по одному и тому же аниону, не зависит от концентрации раствора электролита, а определяется только давлением газа.

*Химическими гальваническими элементами (цепями) с переносом* называют электрохимические цепи, которые включают электроды с различными по составу растворами электролитов. Контакт между двумя растворами осуществляется через полупроницаемую пористую стеклянную или керамическую перегородку (см. разд. 3.1, рис. 3.1б, с. 70):

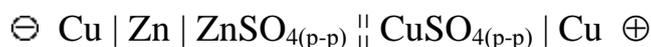


либо с помощью солевого мостика (рис. 3.1в, с. 70):

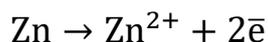


Электрохимические цепи с переносом представляют обширный класс химических гальванических элементов. Комбинируя различные типы электродов (первого и второго рода, газовые, окислительно-восстановительные), можно получить большую гамму разнообразных химических гальванических элементов.

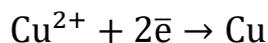
Рассмотрим процессы, протекающие в элементе Даниэля – Якоби при его включении в цепь в качестве источника энергии. Данный гальванический элемент состоит из двух электродов первого рода:



На левом (цинковом) электроде (на аноде) протекает окисление:



На правом (медном) электроде (на катоде) протекает восстановление:



Уравнения Нернста для электродных потенциалов имеют вид:

$$E_1 = E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} = E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}$$

$$E_2 = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}$$

где  $a_{\text{Zn}} = 1$  и  $a_{\text{Cu}} = 1$ , поскольку металлическая фаза в каждом из электродов образована чистым металлом (а не сплавом).

ЭДС элемента  $E$  определяем как разность электродных потенциалов:

$$E = E_2 - E_1 = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \quad (4.7)$$

где  $E^{\circ}$  – стандартная ЭДС элемента:

$$E^{\circ} = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\circ}$$

Выражение (4.7) для ЭДС ( $E$ ) полностью совпадает с уравнением (3.11), полученным на основании уравнения химической реакции, протекающей в элементе (см. с. 80).

Теоретический расчёт ЭДС химических гальванических элементов с переносом затруднён по двум причинам. Если растворы двух электродов разделены мембраной, то возникает диффузионный потенциал, и следовательно затруднение, связанное с невозможностью его точного расчёта. Если же растворы электродов соединены солевым мостиком, то суммарный диффузионный потенциал многократно снижается (примерно в 1000 раз) и им обычно пренебрегают.

Второе затруднение связано с необходимостью точного расчёта активностей ионов, для этого требуется информация о коэффициентах активности ионов. В случае сильно разбавленных растворов коэффициенты активности ионов вычисляют по первому приближению Дебая – Хюккеля

(см уравнение (1.23) в разд. 1.3, с. 16). В остальных случаях расчёт ионных коэффициентов активности невозможен без дополнительных допущений.

Одним из таких допущений является предположение о совпадении ионных коэффициентов активности аниона и катиона в водных растворах КСI любых концентраций. При этом ионные коэффициенты активности  $\gamma_+$  и  $\gamma_-$  оказываются равны среднему ионному коэффициенту активности  $\gamma_{\pm}$ :

$$\gamma_+ = \gamma_- = \gamma_{\pm} \quad (4.8)$$

В практических расчётах ЭДС допущение (4.8) распространяют и на другие растворы электролитов симметричных валентных типов (1-1, 2-2). По существу, это соответствует переходу от активностей ионов  $a_i = \gamma_i m_i$  к средним ионным активностям  $a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm}$ , так как в этих случаях средняя ионная моляльность равна моляльности электролита и, соответственно, концентрации каждого вида ионов ( $m_{\pm} = m = m_+ = m_-$ ).

Так, для элемента Даниэля – Якоби

$$a_{\text{Zn}^{2+}} = \gamma_{\text{Zn}^{2+}} \cdot m_{\text{Zn}^{2+}} \approx \gamma_{\pm} m_{\text{ZnSO}_4} = \gamma_{\pm} m_{\pm} = a_{\pm}(\text{ZnSO}_4)$$

$$a_{\text{Cu}^{2+}} = \gamma_{\text{Cu}^{2+}} \cdot m_{\text{Cu}^{2+}} \approx \gamma_{\pm} m_{\text{CuSO}_4} = \gamma_{\pm} m_{\pm} = a_{\pm}(\text{CuSO}_4)$$

и уравнение (4.7) для ЭДС приобретает вид:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\pm}(\text{ZnSO}_4)}{a_{\pm}(\text{CuSO}_4)} \quad (4.9)$$

Химические гальванические элементы имеют большое практическое значение, поскольку, по существу, любой из них может служить источником электрической энергии (ХИТ) для питания электрической цепи.

### 4.3. Концентрационные гальванические элементы

*Концентрационные гальванические элементы* состоят из электродов, идентичных по своему физическому состоянию и химической природе. Однако эти электроды, составляющие электрохимическую цепь, различаются активностями (концентрациями) реагентов – участников окислительно-восстановительных электродных процессов. На положительном и отрицательном полюсах концентрационного элемента имеют место одни

и те же, но противоположно направленные электродные полуреакции, так что результирующий суммарный процесс не связан с протеканием химической реакции. Источником электрической энергии является различие в энергиях Гиббса одних и тех же электрически активных компонентов, обусловленное различием их концентраций.

Различают два типа концентрационных элементов: элементы без переноса (с одним общим раствором) и с переносом (с двумя растворами).

*Концентрационные элементы без переноса* могут быть созданы:

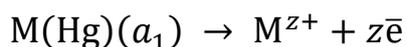
- из амальгам металлов (сплавов металлов со ртутью) разных концентраций, находящихся в одном и том же растворе электролита;
- одинаковых газовых электродов, работающих при разных давлениях электрохимически активного газа.

В качестве примера рассмотрим концентрационный элемент, образованный двумя амальгамными электродами первого рода  $M^{z+} | M(Hg)$  с общим раствором электролита МА:

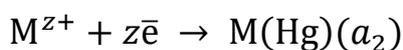


$$a_1 > a_2$$

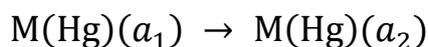
На левом электроде происходит процесс окисления металла М и его переход в раствор из более концентрированной амальгамы с активностью  $a_M = a_1$ :



На правом электроде протекает тот же по химической природе электродный процесс, но в противоположном направлении – процесс восстановления:



Суммарный процесс в концентрационном элементе соответствует переходу металла М из более концентрированной его амальгамы в более разбавленную:



ЭДС концентрационного элемента можно найти по разности потенциалов правого и левого электродов первого рода:

$$E = E_2 - E_1 = E_{M^{z+}|M}^o - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_{M^{z+}}} - \left( E_{M^{z+}|M}^o - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_{M^{z+}}} \right)$$

$$E = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2} > 0$$

Очевидно, что величина стандартной ЭДС рассматриваемой цепи  $E^o = E_{M^{z+}|M}^o - E_{M^{z+}|M}^o = 0$ , а число электронов  $z$  в электродных полуреакциях соответствует зарядовому числу иона металла, т.е.  $z = z_+$ .

Суммарный электрохимический процесс в концентрационном амальгамном элементе состоит, следовательно, как бы в переносе металла из более концентрированной амальгамы в амальгаму с меньшей концентрацией металла, т.е. в процессе работы элемента происходит выравнивание концентраций металла в обеих амальгамах. При полном выравнивании концентраций (активностей) металла в обеих амальгамах, когда ЭДС элемента станет равна нулю, концентрационный элемент прекратит вырабатывать электрическую энергию.

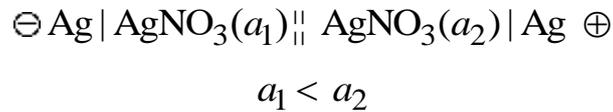
*Концентрационные элементы с переносом* состоят из двух одинаковых электродов с различной активностью одного и того же электролита в контактирующих растворах. Между двумя растворами электролита имеется граница соприкосновения (мембрана или солевой мостик).

Если между двумя растворами электролита установлена мембрана, вблизи неё между контактирующими растворами возникает диффузионный потенциал, который невозможно измерить экспериментально. В этом случае разность электрических потенциалов на контактах концентрационного элемента с переносом не равна его ЭДС, поскольку она включает диффузионный потенциал. Эту величину следует называть *разностью потенциалов* или *напряжением* разомкнутой цепи.

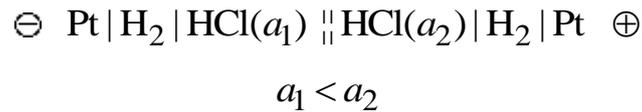
Если два раствора электролита в гальванической цепи соединены солевым мостиком, то диффузионный потенциал существенно снижается, и им обычно пренебрегают. В таком случае ЭДС концентрационного элемента может быть найдена по разности потенциалов электродов.

В зависимости от того, по какому иону обратимы оба электрода, различают катионные и анионные концентрационные цепи с переносом.

В катионных концентрационных цепях с переносом оба электрода обратимы по катиону. Они могут быть образованы либо электродами первого рода (ионно-металлическими):



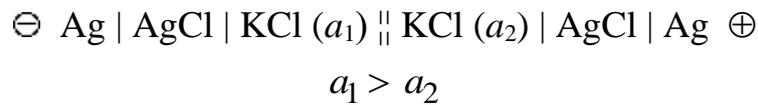
либо газовыми электродами с одинаковым давлением газа:



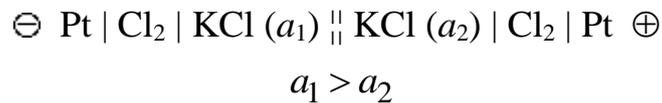
Если диффузионный потенциал устранён, то ЭДС данных катионных концентрационных элементов выражается уравнением:

$$E = E_2 - E_1 = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm(2)}}{a_{\pm(1)}} \quad (4.10)$$

В анионных концентрационных цепях с переносом электроды обратимы по аниону. Они образуются либо из электродов второго рода:



либо из газовых электродов с одинаковым давлением газа, например:



Если диффузионный потенциал устранён, то ЭДС данных анионных концентрационных элементов выражается уравнением:

$$E = E_2 - E_1 = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm(1)}}{a_{\pm(2)}} \quad (4.11)$$

Понятно, что в перечисленных примерах концентрационных цепей с переносом активности  $a_1$  и  $a_2$  – это активности потенциалопределяющих ионов. Как и в случае химических цепей с переносом, при использовании симметричных электролитов (здесь – типа 1-1), коэффициенты активности ионов полагают одинаковыми и равными среднему ионному коэффициенту активности:  $\gamma_+ = \gamma_- = \gamma_{\pm}$ . При этом допущении активности ионов равны средним ионным активностям ( $a_{\pm}$ ). Подробнее см. разд. 4.2, с. 100.

## 5. Применение измерений ЭДС, потенциометрия

*Потенциометрия* – метод определения физико-химических свойств и термодинамических характеристик химических систем и химических процессов на основе измерения ЭДС электрохимических цепей. При сравнительно простом аппаратном оформлении данный метод весьма информативен и позволяет определять термодинамические функции химических реакций, коэффициенты активности электролитов, рН растворов, произведение растворимости. Метод также широко используется для аналитических целей.

### 5.1. Определение термодинамических функций химических реакций

Для определения термодинамических функций и константы равновесия химической реакции необходимо представить гальванический элемент, в котором протекала бы данная химическая реакция или реакция, обратная по отношению к ней. По возможности следует использовать элемент без переноса, чтобы избежать погрешности, связанной с диффузионным потенциалом.

Далее необходимо произвести измерение ЭДС гальванического элемента при различных температурах. На основе экспериментальных данных найти температурный коэффициент ЭДС, т.е. величину производной  $(\partial E / \partial T)_p$ .

Термодинамические функции ( $\Delta_r G$ ,  $\Delta_r S$ ,  $\Delta_r H$ ) химической реакции, протекающей в гальваническом элементе при заданной температуре  $T$ , рассчитывают по формулам (3.4), (3.14), (3.17) (см. с. 77, 80, 81).

Термодинамическую константу равновесия реакции, протекающей в гальваническом элементе, вычисляют на основании значения стандартной ЭДС элемента  $E^0$ . Величина  $E^0$  может быть определена по справочным данным как разность стандартных потенциалов правого ( $E_2^0$ ) и левого ( $E_1^0$ ) электродов:

$$E^0 = E_2^0 - E_1^0$$

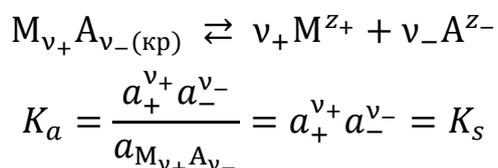
Тогда выражение для термодинамической константы равновесия  $K_a = K^0$  может быть получено из уравнения:

$$\begin{aligned}\Delta_r G_T^0 &= -RT \ln K_a = -zFE^0 \\ \ln K_a &= \frac{zFE^0}{RT} \\ K_a = K^0 &= \exp\left(\frac{zFE^0}{RT}\right)\end{aligned}\quad (5.1)$$

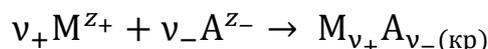
где  $z$  – число электронов, проходящих через электрохимическую цепь при однократном протекании реакции.

## 5.2. Определение произведения растворимости малорастворимых соединений

Термодинамическое равновесие кристаллической фазы малорастворимого соединения с его насыщенным раствором рассмотрено в разд. 1.4 (с. 19). Показано, что произведение растворимости  $K_s$  соединения  $M_{v_+}A_{v_-}$  равно термодинамической константе равновесия  $K_a$  процесса

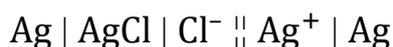


Таким образом, произведение растворимости может быть вычислено по стандартной ЭДС гальванического элемента, в котором протекает реакция, обратная по отношению к записанной выше:

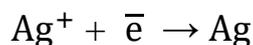


Такой элемент может быть составлен из электродов первого рода  $M^{z_+}|M$  и второго рода  $A^{z_-}|M_{v_+}A_{v_-}|M$ . Электрод второго рода должен содержать твёрдую фазу исследуемого малорастворимого соединения, а потенциалопределяющими ионами для электродов должны быть катион и анион малорастворимого соединения.

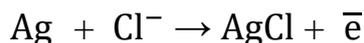
К примеру, произведение растворимости  $K_s$  хлорида серебра  $AgCl$  может быть вычислено по стандартной ЭДС гальванического элемента, составленного из серебряного и хлорсеребряного электродов:



При 298 К стандартный потенциал серебряного электрода  $\text{Ag}^+ | \text{Ag}$  равен 0,799 В, а для хлорсеребряного электрода он равен 0,222 В. Поэтому на правом электроде (на катоде) будет происходить восстановление:



На левом электроде (на аноде) будет происходить окисление:



Суммарная химическая реакция в гальваническом элементе:



Константа равновесия этой реакции может быть найдена по стандартной ЭДС элемента  $E^0$ :

$$E^0 = 0,799 - 0,222 = 0,577 \text{ В}$$

на основании уравнения (5.1):

$$K_a = \exp\left(\frac{zFE^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{1 \cdot 96485 \cdot 0,577}{8,314 \cdot 298}\right) = 5,74 \cdot 10^9$$

Произведение растворимости  $K_s$   $\text{AgCl}$  равно константе равновесия обратной реакции  $\text{AgCl} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ , поэтому

$$K_s = \frac{1}{K_a} = \frac{1}{5,74 \cdot 10^9} = 1,74 \cdot 10^{-10}$$

Обобщая сделанные рассуждения, можно записать выражение для произведения растворимости

$$K_s = \exp\left(-\frac{zFE^0}{RT}\right) \quad (5.2)$$

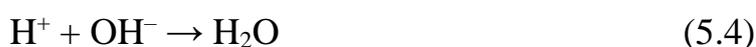
$$E^0 = E_{\text{M}^{z+} | \text{M}}^0 - E_{\text{A}^{z-} | \text{M}_{\text{v}+} \text{A}_{\text{v}-} | \text{M}}^0 = -\frac{RT}{zF} \ln K_s \quad (5.3)$$

Выражение (5.3) может служить обоснованием уравнения (3.35), записанного в разд. 3.7.2 (с. 87).

### 5.3. Расчёт ионного произведения воды

В водном растворе любого электролита всегда присутствуют как ионы водорода  $\text{H}^+$  (гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ ), так и ионы гидроксила  $\text{OH}^-$ . Поэтому водородный электрод в водном растворе любого электролита может считаться обратимым одновременно по ионам  $\text{H}^+$  и по ионам  $\text{OH}^-$ .

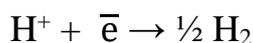
Ионное произведение воды  $K_W$  может быть определено по константе равновесия реакции, протекающей в гальваническом элементе. Для решения данной задачи надо рассмотреть гальванический элемент, в котором в стандартных условиях протекает реакция:



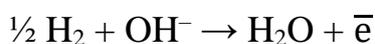
Это может быть, например, гальванический элемент с двумя водородными электродами – в растворе кислоты и в растворе щёлочи:



На правом электроде (на катоде) протекает восстановление:



На левом электроде (на аноде) – окисление:



Уравнение реакции, протекающей в гальваническом элементе (сумма полуреакций окисления и восстановления), соответствует записанному выше уравнению (5.4).

Таким образом, по стандартной ЭДС элемента мы можем рассчитать константу равновесия  $K_a$  реакции (5.4), связанную с  $K_W$ :

$$K_a = \frac{1}{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}} = \frac{1}{K_W}$$

Стандартная ЭДС гальванического элемента (5.5) при 298 К:

$$E^0 = E_2^0 - E_1^0 = 0 - (-0,828) = 0,828 \text{ В}$$

Константа равновесия реакции (5.4) и значение  $K_W$  при 298 К:

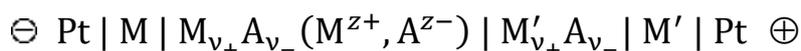
$$K_a = \exp\left(\frac{z \cdot F \cdot E^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{1 \cdot 96485 \cdot 0,828}{8,314 \cdot 298}\right) = 1,01 \cdot 10^{14}$$

$$K_W = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = (K_a)^{-1} = (1,01 \cdot 10^{14})^{-1} = 0,990 \cdot 10^{-14} \approx 1,0 \cdot 10^{-14}$$

## 5.4. Определение активности и коэффициента активности электролита в растворе

Для определения активности и среднего ионного коэффициента активности электролита в растворе следует составлять электрохимическую цепь без переноса, один из электродов которой обратим по катиону данного электролита, другой электрод обратим по его аниону. Общим раствором для двух электродов должен быть исследуемый раствор электролита.

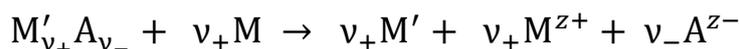
Пусть требуется определить активность и средний ионный коэффициент активности сильного электролита  $M_{v_+}A_{v_-}$  в его ненасыщенном растворе. Для этого составляем гальванический элемент из электродов первого рода и второго рода, обратимых соответственно по катиону  $M^{z+}$  и аниону  $A^{z-}$  с общим водным раствором электролита  $M_{v_+}A_{v_-}$  заданной концентрации  $m$ :



На электродах протекают следующие процессы:



Суммарная реакция (с учётом того, что  $z = v_+z_+ = v_-|z_-|$ ):



Принимая во внимание, что активности компонентов в конденсированных фазах чистых веществ  $a_M = 1$ ,  $a_{M'} = 1$  и  $a_{M'_{v_+}A_{v_-}} = 1$ , получаем следующее выражение для ЭДС данного гальванического элемента:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln(a_{M^{z+}}^{v_+} a_{A^{z-}}^{v_-}) = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln a_{M_{v_+}A_{v_-}} \quad (5.6)$$

Индивидуальные активности ионов, средняя ионная активность, активность и моляльность электролита  $M_{v_+}A_{v_-}$  связаны уравнениями:

$$a_{\pm} = \sqrt[v]{a_{M^{z+}}^{v_+} a_{A^{z-}}^{v_-}} = \sqrt[v]{a_{M_{v_+}A_{v_-}}} \quad (5.7)$$

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{m_{\pm}} = \frac{a_{\pm}}{v_{\pm}m} \quad (5.8)$$

Дальнейший ход определения  $a_{M_{v_+}A_{v_-}}$ ,  $a_{\pm}$  и  $\gamma_{\pm}$  зависит от того, известны или нет величины стандартных электродных потенциалов для электродов рассматриваемого гальванического элемента.

Наиболее простой вариант реализуется, если величины стандартных электродных потенциалов известны. В этом случае экспериментально определяют ЭДС элемента и, используя значения стандартных потенциалов электродов, вычисляют стандартную ЭДС  $E^{\circ}$ . Далее из уравнения (5.6) получают активность электролита  $a_{M_{v_+}A_{v_-}}$ , затем по уравнениям (5.7) и (5.8) вычисляют значения  $a_{\pm}$  и  $\gamma_{\pm}$  электролита в растворе.

Более сложный вариант расчёта требуется, если величины стандартных электродных потенциалов электродов и, соответственно, величина стандартной ЭДС элемента  $E^{\circ}$  неизвестны. В этом случае сначала необходимо экспериментально определить величину  $E^{\circ}$ . Для пояснения алгоритма определения стандартной ЭДС преобразуем уравнение (5.6).

Подстановка активности электролита  $a_{M_{v_+}A_{v_-}} = a_{\pm}^{\nu} = (v_{\pm}m\gamma_{\pm})^{\nu}$  в уравнение (5.6) даёт:

$$\begin{aligned} E &= E^{\circ} - \frac{\nu RT}{zF} \ln a_{\pm} = E^{\circ} - \frac{\nu RT}{zF} \ln(m_{\pm}\gamma_{\pm}) = E^{\circ} - \frac{\nu RT}{zF} \ln(v_{\pm}m\gamma_{\pm}) = \\ &= E^{\circ} - \frac{\nu RT}{zF} \ln(v_{\pm}m) - \frac{\nu RT \ln 10}{zF} \lg \gamma_{\pm} \end{aligned} \quad (5.9)$$

Для достаточно разбавленных растворов ( $I \leq 0,01$  моль/кг для водных растворов при 298 К) справедливо уравнение предельного закона Дебая – Хюккеля (см. разд. 1.3, с.16):

$$\lg \gamma_{\pm} = -A|z_+z_-|\sqrt{I} \quad (5.10)$$

где  $A$  – функция температуры и свойств растворителя;  $z_+$  и  $z_-$  – зарядовые числа ионов;  $I$  – ионная сила раствора.

Ионную силу раствора, содержащего электролит  $M_{v_+}A_{v_-}$  с моляльной концентрацией  $m$ , вычисляют по формуле:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 = \frac{1}{2} (m_+ z_+^2 + m_- z_-^2) = \frac{1}{2} (v_+ z_+^2 + v_- z_-^2) m$$

Тогда уравнение (5.10) принимает вид:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A|z_+z_-| \sqrt{\frac{1}{2}(v_+z_+^2 + v_-z_-^2)m} = -B\sqrt{m} \quad (5.11)$$

где

$$B = A|z_+z_-| \sqrt{\frac{1}{2}(v_+z_+^2 + v_-z_-^2)}$$

Подставив правую часть уравнения (5.11) в уравнение (5.9), в результате преобразований получим:

$$E = E^{\circ} - \frac{\nu RT}{zF} \ln(v_{\pm}m) + \frac{\nu RT}{zF} B(\ln 10) \sqrt{m}$$

или

$$E + \frac{\nu RT}{zF} \ln(v_{\pm}m) = E^{\circ} + \frac{\nu RT}{zF} B(\ln 10) \sqrt{m} \quad (5.12)$$

Измеряя ЭДС ( $E$ ) при различных концентрациях электролита, строят график зависимости  $y = E + \frac{\nu RT}{zF} \ln(v_{\pm}m) = f(\sqrt{m})$  (рис. 5.1).

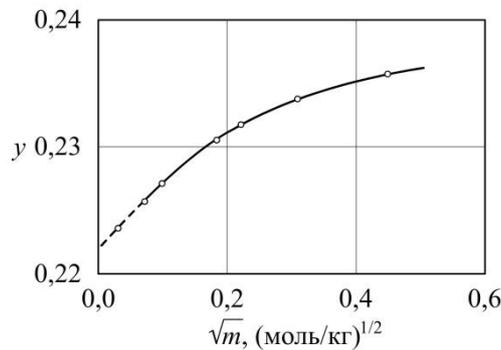


Рис. 5.1. К определению величины стандартной ЭДС гальванического элемента

В области разбавленных растворов, где выполняется предельный закон Дебая – Хюккеля, экспериментальная зависимость  $y = f(\sqrt{m})$  принимает линейный характер. Экстраполируя эту зависимость к нулевой моляльной концентрации ( $m \rightarrow 0$ ), определяют величину стандартной ЭДС  $E^{\circ}$  (пересечение линейного участка кривой  $y = f(\sqrt{m})$  с осью ординат).

Используя стандартную ЭДС  $E^{\circ}$ , из уравнений (5.6), (5.7) и (5.8) получают значения  $a_{M_{\nu_+}A_{\nu_-}}$ ,  $a_{\pm}$  и  $\gamma_{\pm}$  электролита в растворе.

## 5.5. Определение рН растворов

Для определения рН водного раствора составляют гальваническую цепь из индикаторного электрода, потенциал которого зависит от рН, и электрода сравнения. В качестве индикаторных электродов обычно используют хингидронный или стеклянный электроды. В принципе в качестве индикаторного электрода можно использовать любой электрод, потенциал которого зависит от рН, так как в электродной полуреакции участвуют ионы  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ . Для определения рН можно использовать даже водородный электрод, но особенности практической работы с ним существенно усложняют решение задачи.

### 5.5.1. Определение рН раствора с помощью хингидронного электрода

Схема электрохимической цепи для определения рН раствора с хингидронным электродом в исследуемом растворе (справа) и каломельным электродом сравнения с раствором 0,1 М КСl (слева) имеет вид:



ЭДС приведённой цепи при температуре 298 К:

$$E = E_2 - E_1 = E_{\text{хинг}} - E_{\text{кал}} = E_{\text{хинг}}^{\circ} - 0,0591\text{pH} - E_{\text{кал}}$$

откуда получаем:

$$\text{pH} = \frac{E_{\text{хинг}}^{\circ} - E_{\text{кал}} - E}{0,0591} \quad (5.13)$$

Несомненными достоинствами хингидронного электрода являются быстрое установление равновесного электродного потенциала, простота аппаратного оформления и отсутствие необходимости в калибровке электрода. Существенным практическим недостатком хингидронного электрода является ограниченная область рН, в которой возможно его применение, так как он даёт достоверные значения рН только в кислой и нейтральной средах ( $\text{pH} \leq 8$ ). При  $\text{pH} > 8$  присутствующий в растворе гидрохинон ведёт себя как слабая двухосновная кислота, равновесие диссоциации которой в щелочной среде смещается вправо, в результате чего рН раствора оказывается заниженным.

### 5.5.2. Определение pH раствора с помощью стеклянного электрода

Ещё в начале XX века было обнаружено, что между двумя растворами, разделёнными тонкой стеклянной перегородкой (мембраной), возникает разность потенциалов, зависящая от pH раствора, что послужило толчком к созданию *стеклянного электрода* (рис. 5.2) – наиболее известного представителя мембранных (ионообменных) электродов. В настоящее время стеклянный электрод широко используется в качестве индикаторного электрода в pH-метрах – приборах для измерения pH разнообразных растворов в лаборатории или на производстве.

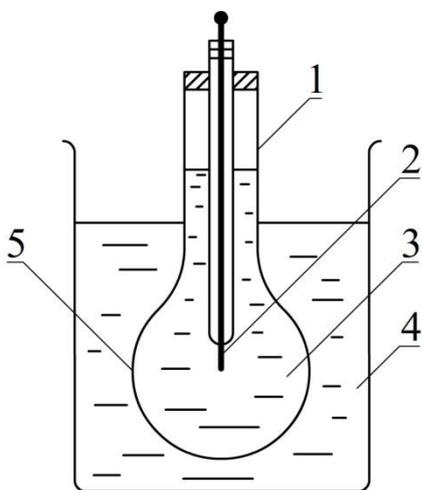
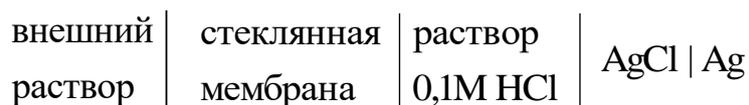


Рис. 5.2 Конструкция стеклянного электрода:  
 1 – стеклянная трубка; 2 – хлорсеребряный (внутренний) электрод; 3 – 0,1 М раствор HCl;  
 4 – внешний (анализируемый) раствор;  
 5 – сферическая стеклянная мембрана

Стеклянный электрод представляет собой стеклянную трубку (1) с напаянной тонкостенной (толщина стенки 0,01–0,001 мм) сферической стеклянной мембраной (5) из специальных сортов стекла с повышенным содержанием ионов щелочных металлов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$  и др. Внутри находится раствор соляной кислоты определённой концентрации (обычно 0,1 М HCl), в который погружён хлорсеребряный электрод (2).

Стеклянный электрод можно представить условной записью:



Потенциал стеклянного электрода  $E_{\text{ст}}$  выражается уравнением:

$$E_{\text{ст}} = E_{\text{ст}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \quad (5.14)$$

При изготовлении стеклянного электрода в результате механической и термической обработки возникают определённые различия во внутренних напряжениях и кривизне обеих поверхностей стеклянной мембраны. Поэтому физико-химические свойства её внутренней и внешней поверхностей, как правило, различаются. Следствием этого является возникновение так называемого потенциала асимметрии  $E_{ac}$  при погружении электрода в раствор. Величина  $E_{ac}$  индивидуальна для каждого стеклянного электрода. По этой причине величины стандартного потенциала  $E_{ст}^0$  для разных стеклянных электродов различны. Они определяются в процессе калибровки по стандартным буферным растворам с точно выверенными значениями pH. С этой целью проводят последовательное измерение ЭДС электрохимической цепи, состоящей из стеклянного электрода с различными буферными смесями, и электрода сравнения. На основании полученных данных строится калибровочный график зависимости измеренной ЭДС от pH и при последующей экстраполяции к  $pH = 0$  находят значения стандартной ЭДС и стандартного потенциала  $E_{ст}^0$  для данного стеклянного электрода.

В pH-метре стеклянный электрод, как правило, сочетают с хлорсеребряным электродом сравнения. Электрохимическая цепь pH-метра в этом случае выглядит следующим образом:



ЭДС данной электрохимической цепи при температуре 298 К:

$$E = E_{ст} - E_{Cl^-|AgCl|Ag} = E_{ст}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - E_{Cl^-|AgCl|Ag} \quad (5.15)$$

Поскольку потенциал хлорсеребряного электрода  $E_{Cl^-|AgCl|Ag}$  есть величина постоянная, то в общем случае измеряемая ЭДС является линейной функцией pH раствора:

$$E = const + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = const - 0,0591pH \quad (5.16)$$

где  $const$  включает  $E_{ст}^0$  и потенциал используемого электрода сравнения.

Достоверные данные по определению pH растворов с использованием pH-метра получают в диапазоне pH от 0 до 12. Вне этого интервала калибровочная функция стеклянного электрода существенно искажается.

Достоинством стеклянного электрода является достаточно быстрое установление равновесного значения потенциала, величина которого не искажается из-за присутствия в растворах окислителей и восстановителей, солей тяжёлых металлов, электродных ядов (сернистых, мышьяковистых и иных соединений) и органических соединений.

## 5.6. Методика измерения ЭДС

При работе гальванического элемента в качестве источника тока разность потенциалов  $U$  на клеммах элемента не соответствует его электродвижущей силе (ЭДС)  $E$ . При протекании тока  $I$  реализуемая мощность источника ( $IU$ ) оказывается меньше его теоретической (максимальной) мощности ( $IE$ ). Это обусловлено двумя факторами: омическим падением напряжения  $IR$  на внутреннем сопротивлении элемента  $R$  и поляризацией (перенапряжением) каждого электрода  $\eta_+$ ,  $\eta_-$ :

$$U = E - IR - (\eta_+ + \eta_-)$$

Если внешняя нагрузка имеет сопротивление  $R_{\text{внеш}} \rightarrow \infty$ , то через электрическую цепь практически не протекает электрический ток ( $I \rightarrow 0$ ) и перенапряжение каждого из электродов тоже стремится к нулю. Тогда имеем  $U = E$ . Таким образом, ЭДС можно определить как предельное значение разности потенциалов на клеммах гальванического элемента при токе, стремящемся к нулю (напряжение разомкнутой цепи).

Поэтому важнейшим условием измерения ЭДС гальванического элемента является практическое отсутствие тока в электрической цепи. Это достигается применением компенсационного метода (рис. 5.3).

Идея компенсационного метода состоит в том, что разность потенциалов на контактах электрохимической цепи компенсируется выверенной по эталону разностью потенциалов внешнего источника тока. Для подачи требуемого напряжения в измерительную часть электрической схемы используется делитель напряжения – реохорд. В качестве эталона ЭДС используется нормальный элемент Вестона (см. разд. 4.2, с. 95–97).

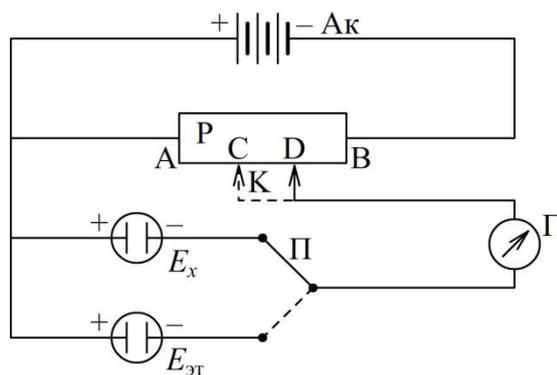


Рис. 5.3. Электрическая схема измерения ЭДС элемента:

Ак – внешний источник тока (аккумулятор); Р – реохорд (переменное сопротивление); Г – гальванометр (нуль-прибор);  $E_{эТ}$  – нормальный элемент (Вестона);  $E_x$  – элемент с измеряемой ЭДС; П – переключатель; К – подвижный контакт реохорда

Внешним источником тока служит аккумулятор Ак, подсоединенный к концам (А и В) делителя напряжения – реохорда Р, что позволяет снимать с аккумулятора Ак любую разность потенциалов в диапазоне  $0 \div E_{Ак}$  путём перемещения подвижного контакта К вдоль реохорда. Аккумулятор и гальванический элемент, ЭДС которого подлежит измерению, включены навстречу друг другу одноименными полюсами. Передвигая контакт К вдоль реохорда, можно найти положение, при котором ЭДС элемента  $E_x$  точно компенсируется падением напряжения на соответствующем участке реохорда АВ.

Сначала переключатель П ставят, например, в положение для измерения ЭДС исследуемого гальванического элемента  $E_x$  (как показано на рис. 5.3). Перемещая по реохорду подвижный контакт К добиваются полной компенсации ЭДС элемента ( $E_x$ ) напряжением от делителя напряжения Р, т.е. находят такое положение (D) подвижного контакта реохорда, при котором гальванометр Г показывает отсутствие тока в цепи. Затем переключателем П включают в цепь нормальный элемент Вестона  $E_{эТ}$  (положение переключателя П показано штриховой линией) и фиксируют новое положение (С) подвижного контакта реохорда, отвечающее компенсации ЭДС элемента Вестона ( $E_{эТ}$ ).

Измеряемая ЭДС гальванического элемента  $E_x$  рассчитывается по формуле:

$$E_x = E_{\text{эт}} \cdot \frac{R_{\text{AD}}}{R_{\text{AC}}} = E_{\text{эт}} \cdot \frac{AD}{AC}$$

где  $R_{\text{AD}}$  и  $R_{\text{AC}}$  – сопротивление соответствующих участков реохорда; AD и AC – расстояние на реохорде от его левого конца А до точки подвижного контакта D при включении в цепь элемента, ЭДС которого измеряется, и до точки С при включении в цепь элемента Вестона соответственно.

В настоящее время ЭДС гальванических элементов и потенциалы электродов измеряют с помощью специальных приборов для измерения напряжения (высокоомных вольтметров), которые обладают достаточно высоким входным сопротивлением.

В лабораторной практике для этих целей могут быть задействованы различные измерительные приборы (высокоомные вольтметры), например, мультиметр В7-68, мультиметр В7-35 и иные подобные приборы. Вид установки для измерения ЭДС показан на рис. 5.4.

Экспериментальная установка включает измерительный прибор (мультиметр) и стеклянную ячейку как минимум с двумя отделениями (или, в простейшем случае, стеклянные стаканчики на 50 мл), в которые помещают рабочие электроды и, если потребуется, электрод сравнения.



Рис. 5.4. Установка для измерения ЭДС и электродных потенциалов

Подключение мультиметра к электрической сети переменного тока производится с помощью выключателя сетевого напряжения, находящегося на задней панели прибора. После включения в сеть мультиметр автоматически переходит в режим «ИЗМЕРЕНИЕ». Перед эксплуатацией измерительный прибор следует прогреть не менее 15 мин. Подготовка прибора к работе и начальная его настройка производятся лаборантом.

На передней панели прибора (мультиметра) находятся кнопки управления и цифровой дисплей. Кнопка «MENU» используется для выбора режима работы прибора в качестве вольтметра, омметра или амперметра, а также для установления соответствующих единиц измерения (мВ или В). Кнопка «ENTER» подтверждает выбранный режим работы (измерения). Клеммы (разъёмы), расположенные на панели прибора справа, служат для подсоединения электродов гальванической цепи. Подключение электродов осуществляют с помощью проводов с механическими зажимами («крокодильцами»).

До начала проведения опытов по измерению ЭДС гальванических элементов следует провести проверку полярности клемм измерительного прибора и достоверности его показаний. В этих целях удобно использовать элемент Вестона (см. разд. 4.2, с. 95–97):



ЭДС элемента Вестона слабо зависит от температуры и составляет 1,018 В при 25 °С. Полярность электродов («+», «-») указана на контактах элемента. Подключив положительный и отрицательный контакты элемента Вестона к клеммам измерительного прибора, следует прочесть результат измерения на дисплее. Если на дисплее высвечивается приведённое выше значение со знаком «плюс», то тогда полярность клемм прибора соответствует подключённым к ним полюсам элемента Вестона. Для прибора, показанного на рис. 5.4, положительной («+») является верхняя клемма, а отрицательной («-») – нижняя. Если же на дисплее показано –1,018 В, то подключающие провода на клеммах прибора надо поменять местами. Высвечивание на дисплее иного значения напряжения будет указывать на некорректную (неточную) работу измерительного устройства.

Таким образом, при подключении к положительной клемме мультиметра контакта более положительного электрода изучаемого гальванического элемента (полярность электродов элемента устанавливается по справочным данным о стандартных электродных потенциалах) получим положительное значение измеряемой ЭДС ( $E > 0$ ).

Контакт между растворами двух электродов в цепи с переносом устанавливается с помощью солевого мостика, представляющего собой перевернутую U-образную стеклянную трубку, заполненную концентрированным раствором KCl и плотно закупоренную с обоих концов пробками из фильтровальной бумаги.

При измерении потенциалов электродов верхняя (плюсовая) клемма прибора всегда используется для подключения рабочего (исследуемого) электрода, нижняя (минусовая) клемма – для подключения электрода сравнения. Если при таком способе подключения на дисплее будет показано отрицательное число, это означает, что потенциал электрода сравнения больше потенциала исследуемого электрода. Менять местами подключающие провода при этом не нужно, знак измеренной ЭДС элемента будет учтён при расчёте потенциала исследуемого электрода.

Теоретически в качестве электрода сравнения может быть использован любой электрод, потенциал которого точно известен. Электрод сравнения служит для того, чтобы с его помощью можно было составить гальванический элемент с исследуемым электродом и измерить ЭДС такого элемента. Зная потенциал электрода сравнения ( $E_{\text{сравн}}$ ) и измеряя ЭДС элемента ( $E_{\text{изм}}$ ) находят потенциал исследуемого электрода  $E$  по водородной шкале:

$$E = E_{\text{изм}} + E_{\text{сравн}}$$

Казалось бы, для измерения потенциала любого электрода по водородной шкале следовало бы применять электрическую цепь, составленную из данного электрода и стандартного водородного электрода. Однако использование водородного электрода несёт большие сложности при его эксплуатации (необходимость поддержания постоянного давления водорода, чувствительность электродного потенциала к микропримесям, отравляющим поверхность Pt/Pt-электрода, взрывоопасность водорода).

В качестве электродов сравнения обычно используют электроды второго рода: каломельный  $\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}|\text{Pt}$ , хлорсеребряный  $\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}$ , ртутно-оксидный  $\text{OH}^-|\text{HgO}|\text{Hg}|\text{Pt}$  (см. разд. 3.7.2, с. 87–88). Эти электроды характеризуются устойчивым (неизменным при длительной эксплуатации) значением потенциала, воспроизводимым от электрода к электроду. Они просты в изготовлении и удобны в практической работе.

Однако электроды, включающие в качестве составляющего вещества ртуть, с экологической точки зрения не рекомендуются для практического применения. Поэтому наиболее востребованным электродом сравнения для измерения потенциала электродов на данный момент является хлорсеребряный электрод:  $\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}$ .

### **Лабораторная работа № 30** **Измерение ЭДС и потенциалов электродов** **элемента Даниэля – Якоби**

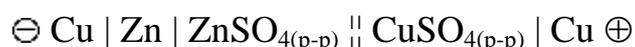
*Цель работы.* На примере элемента Даниэля – Якоби ознакомиться с методикой составления простейших гальванических элементов, измерения ЭДС и потенциалов электродов. Сопоставить данные измерений со значением ЭДС, рассчитанным теоретически по уравнению Нернста.

#### **Порядок выполнения работы, экспериментальные данные**

1) *Измерение ЭДС элемента Даниэля – Якоби.* Работу проводят на установке (рис. 5.5), которая включает сам элемент с солевым мостиком и измерительный прибор MULTIMETER В7-68.

До начала измерений ЭДС следует провести проверку полярности клемм измерительного прибора и достоверности его показаний с помощью элемента Вестона как описано ранее (см. разд. 5.6, с. 114–117).

Элемент Даниэля – Якоби (см. разд. 3.4, с. 77–78) состоит из двух электродов первого рода: цинкового электрода (цинковая пластинка в растворе  $\text{ZnSO}_4$ ) и медного электрода (медная пластинка в растворе  $\text{CuSO}_4$ ):



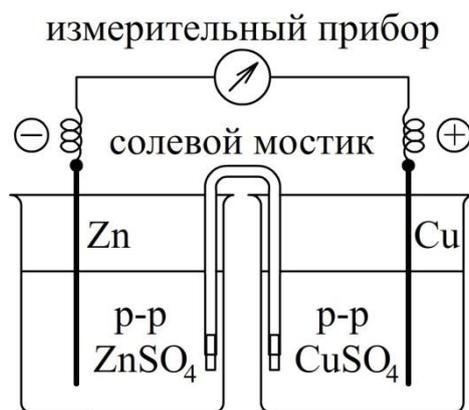


Рис. 5.5. Схема установки для измерения ЭДС элемента Даниэля – Якоби

Для приготовления растворов для цинкового и медного электродов используют четыре стаканчика ёмкостью по 50 см<sup>3</sup>, которые наполовину (20–25 см<sup>3</sup>) наполняют водными растворами сульфата цинка и сульфата меди с концентрациями 0,05 моль/л и 0,50 моль/л. Перед началом работы цинковую и медную пластины зачищают наждачной бумагой и промывают водопроводной водой. Перед каждым погружением в соответствующий раствор металлические пластины промывают дистиллированной водой.

Измерение ЭДС проводят для четырёх гальванических цепей, составленных из цинкового и медного электродов с растворами электролитов указанных выше концентраций. Контакт между растворами обеспечивают посредством солевого мостика. Отмечают температуру опыта.

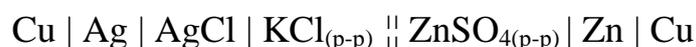
Первое измерение проводят для случая, когда концентрации растворов ZnSO<sub>4</sub> и CuSO<sub>4</sub>, например, одинаковы и составляют 0,05 моль/л. Медный электрод с помощью проводов с механическими зажимами («крокодилами») подключают к верхней (плюсовой) клемме вольтметра, а цинковый – к нижней (минусовой) клемме. На панели устанавливают тип измеряемого сигнала (постоянное напряжение) и единицы измерения (вольты). Включают измерительный прибор и при установившемся на дисплее показании фиксируют значение ЭДС изучаемого элемента. Далее измеряют ЭДС при других концентрациях растворов. После каждого измерения пластины и солевой мостик ополаскивают дистиллированной водой. Результаты измерения ЭДС ( $E$ ) элемента Даниэля – Якоби при различных концентрациях электролитов заносят в таблицу (колонка 1):

**Значения ЭДС элемента Даниэля – Якоби для различных концентраций контактирующих растворов,  $t = \text{---} \text{ } ^\circ\text{C}$**

с, моль/л		1	2	3	δ, %
ZnSO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub>	E, В	$E = E_2 - E_1$ , В	$E_{\text{теор.}}$ , В	
0,05	0,05				
0,50	0,05				
0,05	0,50				
0,50	0,50				

2) Измерение потенциалов цинкового и медного электродов. Расчет ЭДС элемента Даниэля – Якоби по потенциалам электродов.

С целью определения электродного потенциала цинкового  $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$  или медного  $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$  электродов составляется электрохимическая цепь из одного из названных электродов и хлорсеребряного электрода сравнения  $\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}$ . Условная схема правильно разомкнутого элемента в данном случае имеет следующий вид (в обоих случаях в схеме слева должен располагаться электрод сравнения):



Для измерения потенциала электрода собирают установку, которая включает один из приведённых выше элементов и MULTIMETER В7-68. Принципиальная схема установки приведена на рис. 5.6.

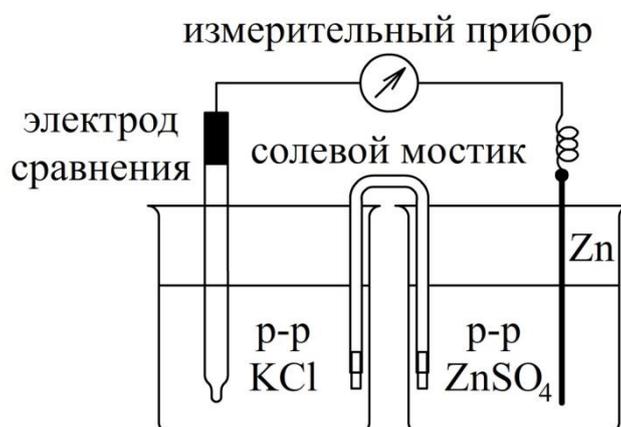


Рис. 5.6. Установка для измерения потенциала  $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$  – электрода

В данной части работы используются цинковый и медный электроды с теми же концентрациями растворов электролитов, что и в первой части работы (0,05 М и 0,50 М водные растворы  $ZnSO_4$  и  $CuSO_4$ ). Электролитический контакт между растворами цинкового или медного электрода и хлорсеребряного электрода осуществляется с помощью солевого мостика.

При измерении ЭДС любого из указанных элементов, которая, по существу, отвечает потенциалу соответствующего электрода по отношению к хлорсеребряному электроду, необходимо цинковый (или медный) электрод подключить с помощью медных проводов с механическими зажимами к верхней (плюсовой) клемме прибора MULTIMETER В7-68 (рис. 5.4), а хлорсеребряный электрод – к нижней клемме.

Включают измерительный прибор и при установившемся показании измеряют значение потенциала исследуемого электрода по отношению к хлорсеребряному электроду ( $E_{изм}$ ). Последовательно измеряют потенциалы цинкового и медного электродов при концентрациях растворов 0,05 моль/л и 0,50 моль/л. Используя потенциалы электродов ( $E_{изм}$ ), измеренные по отношению к хлорсеребряному электроду сравнения (с потенциалом  $E_{сравн}$ ), рассчитывают потенциалы по водородной шкале ( $E$ ):

$$E = E_{изм} + E_{сравн}$$

Результаты измерений заносят в таблицу:

**Значения потенциалов цинкового и медного электродов для различных концентраций растворов,  $t = \underline{\hspace{1cm}}$  °С**

Электрод	$c$ , моль/л	$E_{изм}$ , В	$E$ , В
$ZnSO_4 Zn$	0,05		
	0,50		
$CuSO_4 Cu$	0,05		
	0,50		

По завершении измерений электроды и солевой мостик промывают дистиллированной водой и вытирают фильтровальной бумагой.

На основании данных о потенциалах цинкового и медного электродов, рассчитывают ЭДС элемента Даниэля – Якоби при всех сочетаниях концентраций растворов, которые использовались в первой части работы:

$$E = E_2 - E_1$$

где  $E_2$  – потенциал медного электрода;  $E_1$  – потенциал цинкового электрода. Результаты расчёта ЭДС по измеренным потенциалам электродов заносят в первую таблицу (колонка 2, с. 121).

3) *Расчёт ЭДС элемента Даниэля – Якоби по уравнению Нернста.*

Необходимо привести схематическую запись элемента Даниэля–Якоби. Записать уравнения электрохимических процессов (полуреакций), протекающих на обоих электродах. На основании электродных полуреакций составить уравнение реакции, самопроизвольно протекающей в гальваническом элементе.

Записать уравнение Нернста для ЭДС элемента Даниэля – Якоби (см. уравнения (4.7)–(4.9), разд. 4.2, с. 98–100):

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\pm}(\text{ZnSO}_4)}{a_{\pm}(\text{CuSO}_4)} \quad (5.17)$$

Далее по справочным данным находят значения средних ионных коэффициентов активности  $\text{ZnSO}_4$  и  $\text{CuSO}_4$  в водных растворах при концентрациях 0,05 моль/л и 0,50 моль/л и рассчитывают среднюю ионную активность  $a_{\pm}$  соответствующего электролита. При этом принимают, что молярная концентрация ( $c$ , моль/л) и моляльная концентрация ( $m$ , моль/кг) в разбавленных водных растворах численно совпадают. Подставляя значения  $a_{\pm}$  для  $\text{ZnSO}_4$  и  $\text{CuSO}_4$  в уравнение Нернста (5.17), находят величину ЭДС ( $E_{\text{теор}}$ ), которую записывают в первую таблицу (колонка 3, с. 121).

На завершающем этапе работы следует провести оценку расхождения ( $\delta, \%$ ) величин ЭДС элемента Даниэля – Якоби, полученных экспериментально (первая таблица, колонка 1) и рассчитанных теоретически по уравнению Нернста (колонка 3):

$$\delta, \% = \frac{|E_{\text{эксп}} - E_{\text{теор}}|}{E_{\text{эксп}}} \cdot 100 \%$$

Рассчитанные проценты расхождения экспериментальных и теоретических значений ЭДС элемента Даниэля – Якоби заносят в первую таблицу (с. 121).

### **Выводы**

Проанализируйте данные, полученные в результате эксперимента и рассчитанные теоретически по уравнению Нернста, и сделайте выводы:

– о характере влияния концентрации (активности) электролитов  $ZnSO_4$  и  $CuSO_4$  на потенциал соответствующего электрода и ЭДС гальванического элемента Даниэля – Якоби;

– о соответствии значений ЭДС элемента Даниэля – Якоби, измеренных непосредственно для самого элемента, рассчитанных на основе измеренных в опыте значений электродных потенциалов и рассчитанных теоретически по уравнению Нернста;

– оцените максимальное расхождение ( $\delta, \%$ ) в величинах ЭДС элемента Даниэля – Якоби, полученных опытным путём и рассчитанных теоретически по уравнению Нернста.

## **Лабораторная работа № 32**

### **Измерение потенциалов редокс-электродов и ЭДС окислительно-восстановительных элементов**

*Цель работы.* Ознакомиться с методикой составления и измерения ЭДС окислительно-восстановительных гальванических элементов, а также с методикой измерения потенциалов окислительно-восстановительных электродов (редокс-электродов). Сопоставить ЭДС элемента, определённую опытным путём и рассчитанную теоретически по уравнению Нернста. Установить характер влияния концентрации (активности) окисленной и восстановленной форм ионов на потенциал редокс-электрода.

### **Порядок выполнения работы, экспериментальные данные**

Для выполнения работы рекомендуется использовать следующие окислительно-восстановительные электроды.

*Электрод №1:*  $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}$ . Раствор для данного электрода готовят смешением 15 мл 0,1 М раствора  $\text{FeSO}_4$  и 15 мл 0,001 М раствора  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , приготовленных на 0,5 М серной кислоте.

*Электрод №2:*  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} | \text{Pt}$ . Раствор для данного электрода готовят смешением 15 мл 0,05 М раствора  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  и 15 мл 0,05 М раствора  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ .

*Электрод №3:*  $\text{I}_3^-, \text{I}^- | \text{Pt}$ . В качестве раствора для данного электрода используют 0,1 М раствор  $\text{KI}$ , в котором растворяют кристаллы иода из расчёта 0,0005 моль  $\text{I}_2$  на 1 л раствора.

*Электрод №4:*  $\text{H}^+, \text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+} | \text{Pt}$ . Для приготовления раствора данной окислительно-восстановительной системы смешивают 25 мл 0,1 М раствора  $\text{KMnO}_4$  с 5 мл 0,01 М раствора  $\text{MnSO}_4$  и добавляют 2–3 капли концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

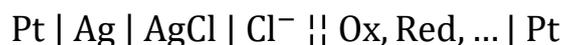
*Электрод №5:*  $\text{CrO}_4^{2-}, \text{Cr}^{3+}, \text{H}^+ | \text{Pt}$ . Раствор для данного редокс-электрода готовят смешением 25 мл 0,1 М раствора  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  с 5 мл 0,01 М раствора  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  и добавляют 1–2 капли концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

*Электрод №6:*  $\text{H}^+, \text{NO}_3^-, \text{HNO}_2, | \text{Pt}$ . Для приготовления раствора данного электрода смешивают 15 мл 0,1 М раствора  $\text{NaNO}_3$  с 15 мл 0,1 М раствора  $\text{NaNO}_2$  и добавляют 3–5 капель концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

*Электрод №7:*  $\text{NO}_3^-, \text{NO}_2^-, \text{OH}^- | \text{Pt}$ . Для приготовления раствора данного электрода смешивают 15 мл 0,1 М раствора  $\text{NaNO}_3$  с 10 мл 0,1 М раствора  $\text{NaNO}_2$  и добавляют 1–2 кристаллика гидроксида калия.

Выполнение работы включает четыре этапа.

1) *Измерение потенциалов окислительно-восстановительных электродов (редокс-электродов)*. Для измерения потенциала любого окислительно-восстановительного электрода ( $\text{Ox, Red, ...} | \text{Pt}$ ) составляют электрохимическую цепь из данного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения ( $\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}$ ), который в условной записи цепи ставится слева:



Измерительная установка включает данный гальванический элемент с исследуемым редокс-электродом, а также измерительный прибор MULTIMETER В7-68 (рис. 5.7).

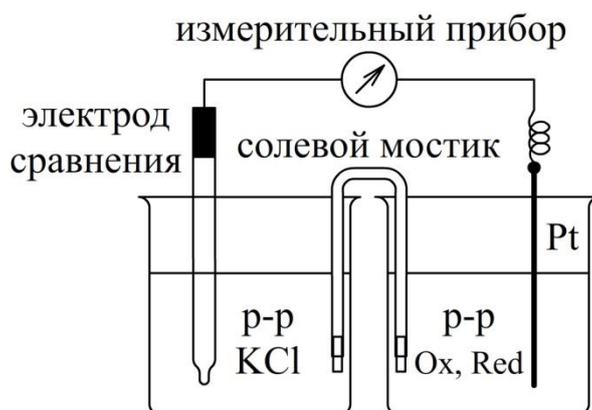


Рис. 5.7. Установка для измерения потенциала редокс-электрода

До начала измерений по определению потенциалов окислительно-восстановительных электродов следует провести проверку полярности клемм измерительного прибора и достоверности его показаний с использованием элемента Вестона как описано ранее (разд. 5.6, с. 114–117).

По указанию преподавателя готовят два редокс-электрода из перечисленных выше. Для этого в стаканчик заливают 30 мл соответствующего раствора и помещают в раствор платиновый электрод (платиновую проволочку, запаянную в стекло, с отверстием внизу для контакта с раствором). Платиновый электрод предварительно выдерживают в течение 5 мин в концентрированной  $\text{HNO}_3$ , затем промывают сначала водопроводной, а затем дистиллированной водой и сушат фильтровальной бумагой.

С помощью солевого мостика, как показано на схеме (рис. 5.7), осуществляют контакт растворов редокс-электрода и электрода сравнения.

Затем приступают к измерению электродного потенциала одного из редокс-электродов, предложенных для выполнения работы. Изучаемый электрод с помощью проводов с механическими зажимами («крокодилами») подключают к плюсовой (верхней) клемме вольтметра, а электрод сравнения – к минусовой (нижней) клемме. На панели устанавливают тип измеряемого сигнала (постоянное напряжение) и единицы измерения (вольты). Включают измерительный прибор и при установившемся

показании на его дисплее фиксируют значение ЭДС изучаемого элемента. Время установления постоянного значения ЭДС обычно не превышает трёх минут. Измеряемая ЭДС ( $E_{\text{изм}}$ ) равна потенциалу исследуемого электрода по отношению к электроду сравнения. Аналогичным образом измеряют потенциал второго редокс-электрода. После опыта с каждым редокс-электродом Pt-электроды и солевой мостик тщательно промывают сначала водопроводной, затем дистиллированной водой и протирают фильтровальной бумагой.

Используя потенциалы электродов ( $E_{\text{изм}}$ ), измеренные по отношению к хлорсеребряному электроду сравнения (с потенциалом  $E_{\text{сравн}}$ ), рассчитывают потенциалы электродов по водородной шкале ( $E$ ):

$$E = E_{\text{изм}} + E_{\text{сравн}}$$

Результаты измерений ( $E_{\text{изм}}$ ) и вычислений ( $E$ ) заносят в колонки 1 и 2 следующей таблицы:

**Значения потенциалов редокс-электродов,  $t = \text{---} \text{ } ^\circ\text{C}$**

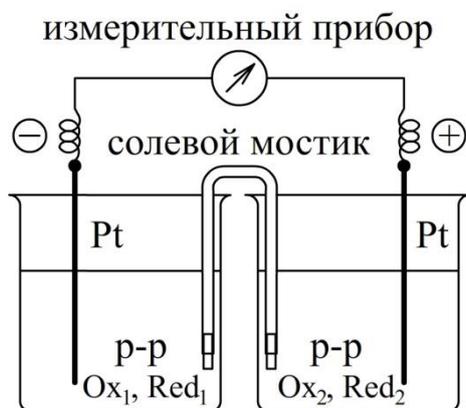
Электрод	1	2	3	$\delta, \%$
	$E_{\text{изм}}, \text{В}$	$E, \text{В}$	$E_{\text{теор}}, \text{В}$	
$\text{Ox}_1, \text{Red}_1   \text{Pt}$				
$\text{Ox}_2, \text{Red}_2   \text{Pt}$				

*2) Измерение ЭДС окислительно-восстановительного элемента.*

Принципиальная схема установки для измерения ЭДС окислительно-восстановительного элемента  $\text{Pt} | \text{Ox}_1, \text{Red}_1 || \text{Ox}_2, \text{Red}_2 | \text{Pt}$ , составленного из двух редокс-электродов  $\text{Ox}_1, \text{Red}_1 | \text{Pt}$  и  $\text{Ox}_2, \text{Red}_2 | \text{Pt}$ , дана на рис. 5.8.

В стаканчики с растворами, содержащими восстановленную (Red) и окисленную (Ox) формы реагентов (обычно в виде ионов), погружают платиновые электроды. Контакт между растворами осуществляют посредством солевого мостика. Более положительный электрод подсоединяют к плюсовой клемме измерительного устройства, менее положительный – к минусовой клемме. Прибор подключают к сети. По установлении постоянного показания на дисплее прибора фиксируют величину ЭДС

составленного элемента  $E_{\text{изм}}$ . После завершения опыта Pt-электроды и солевой мостик тщательно промывают сначала водопроводной, затем дистиллированной водой и протирают фильтровальной бумагой.



На основании опытных значений потенциалов редокс-электродов, полученных в первой части работы, вычисляют ЭДС окислительно-восстановительного элемента  $\text{Pt} | \text{Ox}_1, \text{Red}_1 || \text{Ox}_2, \text{Red}_2 | \text{Pt}$  по формуле:

$$E = E_2 - E_1$$

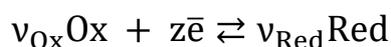
где  $E_2$  и  $E_1$  – потенциалы правого и левого редокс-электродов. Результаты измерений и вычислений заносят в следующую таблицу (в колонки 1 и 2):

**Значения ЭДС окислительно-восстановительного элемента,  $t = \text{---} \text{ } ^\circ\text{C}$**

Элемент	1	2	3	$\delta, \%$
	$E_{\text{изм}}, \text{В}$	$E, \text{В}$	$E_{\text{расч}}, \text{В}$	
$\text{Pt}   \text{Ox}_1, \text{Red}_1    \text{Ox}_2, \text{Red}_2   \text{Pt}$				

3) *Расчёт потенциалов редокс-электродов и ЭДС окислительно-восстановительного элемента по уравнению Нернста (разд. 3.7.4, с. 91).*

Для расчёта потенциалов электрода следует привести условную запись электрода и электродный процесс (полуреакцию). Если в электродном процессе участвуют только окисленная ("Ox") и восстановленная ("Red") формы ионов, обобщённое уравнение электродной полуреакции имеет вид:



Потенциал редокс-электрода в данном случае определяется отношением активностей восстановленной ( $a_{\text{Red}}$ ) и окисленной ( $a_{\text{Ox}}$ ) форм ионов,

причём активности взяты в степенях стехиометрических коэффициентов ( $\nu_{\text{Ox}}$ ,  $\nu_{\text{Red}}$ ) в уравнении электродной полуреакции ( $z$  – число электронов, участвующих в полуреакции):

$$E_{\text{Ox,Red|Pt}} = E_{\text{Ox,Red|Pt}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Red}}^{\nu_{\text{Red}}}}{a_{\text{Ox}}^{\nu_{\text{Ox}}}} \quad (5.18)$$

В случае, когда в электродной полуреакции помимо окисленной и восстановленной форм ионов участвуют и другие частицы, например, ионы  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ , уравнение Нернста для потенциала редокс-электрода будет включать также активности и этих ионов в степенях их стехиометрических коэффициентов (пример см. в разд. 3.7.4, с. 92).

Далее следует составить уравнения Нернста для потенциалов исследуемых редокс-электродов, используя соответствующие уравнения электродных полуреакций восстановления.

Для расчёта потенциала редокс-электрода по уравнению Нернста необходимо рассчитать активности участвующих в процессе ионов и подставить их в приведённое уравнение. Активность  $a_i$ , моляльность  $m_i$  и коэффициент активности  $\gamma_i$  для  $i$ -го вида ионов связаны уравнением:

$$a_i = \gamma_i m_i \quad (5.19)$$

Для вычисления коэффициента активности ионов  $\gamma_i$  в разбавленном растворе используйте уравнение предельного закона Дебая – Хюккеля:

$$\lg \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}$$

где  $A = 0,511$  для водных растворов при 298 К;  $z_i$  – зарядовое число соответствующего иона;  $I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$  – ионная сила раствора.

При расчёте ионной силы  $I$  следует учитывать разбавление растворов при смешении в процессе приготовления раствора окислительно-восстановительной системы. Моляльную ( $m_i$ , моль/кг) и молярную ( $c_i$ , моль/л) концентрации ионов в разбавленных водных растворах можно считать численно совпадающими.

Подставляя рассчитанные значения коэффициентов активности  $\gamma_i$  в уравнение (5.19), вычислите активности участвующих в процессе ионов.

Найденные активности подставьте в уравнения Нернста и рассчитайте потенциалы окислительно-восстановительных электродов при условиях проведённых опытов. Вычисленные по уравнениям Нернста значения потенциалов ( $E_{\text{расч}}$ ) занесите в колонку 3 первой таблицы результатов опытов (с. 127).

По рассчитанным по уравнениям Нернста значениям потенциалов левого ( $E_1$ ) и правого ( $E_2$ ) редокс-электродов вычислите теоретическое значение ЭДС исследуемого гальванического элемента:

$$E_{\text{теор}} = E_2 - E_1$$

Рассчитанное теоретическое значение ЭДС ( $E_{\text{теор}}$ ) исследуемого гальванического элемента запишите в колонку 3 второй таблицы результатов опытов (с. 128).

#### 4) Оценка расхождений опытных и теоретических величин.

Проведите оценку процента расхождения ( $\delta, \%$ ) экспериментальных  $E_{\text{эксп}}$  (колонка 2) и теоретически рассчитанных по уравнению Нернста  $E_{\text{расч(теор)}}$  (колонка 3) величин электродных потенциалов и ЭДС гальванического элемента:

$$\delta, \% = \frac{|E_{\text{эксп}} - E_{\text{расч(теор)}}|}{E_{\text{эксп}}} \cdot 100\%$$

Процент расхождения экспериментальных и теоретических значений электродных потенциалов и ЭДС исследованного гальванического элемента ( $\delta, \%$ ) занесите соответственно в первую и вторую таблицы результатов лабораторной работы.

### **Выводы**

Проанализируйте результаты, полученные в эксперименте и рассчитанные теоретически, и сделайте выводы:

- о характере влияния концентрации (активности) окисленной и восстановленной форм участников электродного процесса (обычно ионов в разной степени окисления) на потенциал редокс-электрода;
- о соответствии значений потенциалов редокс-электродов, измеренных экспериментально и рассчитанных по уравнению Нернста;

- о соответствии значений ЭДС элемента, измеренных непосредственно для элемента, рассчитанных на основе измеренных в опыте значений потенциалов электродов и вычисленных по уравнению Нернста;
- оцените максимальное расхождение ( $\delta, \%$ ) величин потенциалов редокс-электродов и ЭДС окислительно-восстановительного элемента, полученных в эксперименте и рассчитанных теоретически по уравнению Нернста.

### **Лабораторная работа № 31**

#### **Изучение влияния добавок посторонних электролитов на потенциалы редокс-электродов**

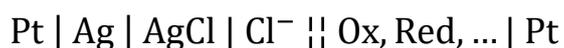
*Цель работы.* Ознакомиться с методикой экспериментального определения потенциалов окислительно-восстановительных электродов (редокс-электродов). Установить характер влияния добавок посторонних электролитов на потенциал редокс-электрода.

#### **Порядок выполнения работы**

Изучение влияния добавок различных веществ на потенциал редокс-электрода проводят с использованием окислительно-восстановительных электродов, которые приведены в описании работы № 32 (см. с. 124–125).

В качестве объекта исследования предлагаются два различных по составу редокс-электрода, которые различным образом реагируют на вводимую добавку.

Для определения потенциала любого окислительно-восстановительного электрода (Ox, Red, ... | Pt) составляют электрохимическую цепь из данного электрода и какого-либо электрода сравнения, например, хлор-серебряного электрода ( $\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}$ ), который в условной записи цепи ставится слева:



Измерительная установка включает данный гальванический элемент с исследуемым редокс-электродом, а также измерительный прибор MULTIMETER В7-68 (рис. 5.9).

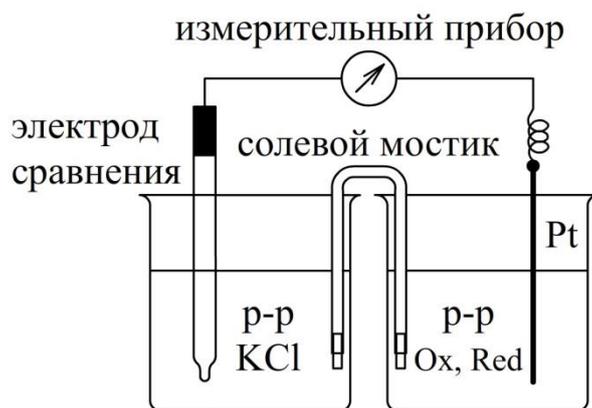


Рис. 5.9. Установка для измерения потенциала редокс-электрода

Потенциал окислительно-восстановительного электрода зависит от соотношения концентраций (активностей) окисленной и восстановленной форм электрохимически активных реагентов в растворе (как правило, это ионы, содержащие один и тот же элемент в разной степени окисления). Изменение названного соотношения вызывает изменение электродного потенциала. Вводя в раствор вещества, связывающие ту или иную форму ионов, можно влиять на потенциал редокс-электрода. В качестве таких веществ могут использоваться комплексообразователи, окислители или восстановители. С другой стороны, на потенциал редокс-электрода заметное влияние оказывает природа среды (кислая, щелочная или нейтральная). Изменение рН среды существенно влияет на потенциал электрода, в электродной полуреакции которого участвуют ионы  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ .

В данной лабораторной работе предлагается изучить влияние добавки серной кислоты на потенциалы двух различных по типу редокс-электродов.

Для приготовления электродов в стеклянные стаканчики заливают по 30 мл раствора соответствующей окислительно-восстановительной системы и в каждый из растворов опускают платиновый электрод (платиновую проволочку, запаянную в стекло, с отверстием внизу для контакта с раствором). Платиновый электрод предварительно выдерживают в течение 5 мин в концентрированной  $\text{HNO}_3$ , промывают водопроводной, а затем дистиллированной водой и сушат фильтровальной бумагой.

Электролитический контакт между редокс-электродом и электродом сравнения ( $\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}$ ) осуществляют с помощью солевого мостика, как показано на схеме (см. рис. 5.9).

До начала экспериментов по измерению потенциалов редокс-электродов с помощью элемента Вестона определяют полярность клемм мультиметра и проверяют достоверность его показаний (разд. 5.6, с. 117).

Затем приступают к измерению электродного потенциала одного из редокс-электродов ( $\text{Ox}_1, \text{Red}_1 | \text{Pt}$ ), предложенных для выполнения работы. Изучаемый электрод с помощью проводов с механическими зажимами («крокодилами») подключают к плюсовой (верхней) клемме прибора, а электрод сравнения – к минусовой (нижней) клемме. На панели устанавливают тип измеряемого сигнала (постоянное напряжение) и единицы измерения (вольты). Включают измерительный прибор и при установившемся показании на его дисплее фиксируют значение ЭДС изучаемого элемента. Время установления постоянного значения ЭДС обычно не превышает трёх минут. Измеряемая ЭДС ( $E_{\text{изм}}$ ) равна потенциалу исследуемого электрода по отношению к электроду сравнения.

Используя потенциал электрода ( $E_{\text{изм}}$ ), измеренный по отношению к хлорсеребряному электроду сравнения (с потенциалом  $E_{\text{сравн}}$ ), рассчитывают потенциал электрода по водородной шкале ( $E$ ):

$$E = E_{\text{изм}} + E_{\text{сравн}}$$

Далее переходят к изучению влияния добавок концентрированной серной кислоты на потенциал данного редокс-электрода. Введение серной кислоты в раствор редокс-электрода осуществляют из микробюретки по каплям. Рекомендуется проводить измерение электродного потенциала при добавлении 1, 2, 3, 5, 10 и 20 капель  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Каждое последующее число капель следует добавлять только после установления постоянного значения потенциала электрода. Добавление  $\text{H}_2\text{SO}_4$  проводится при непрерывном перемешивании раствора.

Аналогичные опыты следует провести со вторым редокс-электродом ( $\text{Ox}_2, \text{Red}_2 | \text{Pt}$ ). Экспериментальные результаты заносят в таблицу:

**Значения потенциалов редокс-электродов  
при добавлении  $n$  капель  $H_2SO_4$  (конц),  $t = \text{---}^\circ C$**

$n$ ( $H_2SO_4$ конц), кап.		0	1	2	3	5	10	20
Ox <sub>1</sub> , Red <sub>1</sub>  Pt	$E_{изм}$ , В							
	$E$ , В							
Ox <sub>2</sub> , Red <sub>2</sub>  Pt	$E_{изм}$ , В							
	$E$ , В							

Из редокс-электродов, в растворы которых было добавлено по 20 капель  $H_2SO_4$ , составляют гальванический элемент. Справа в условной записи этого элемента, в соответствии с полярностью электродов, определяемой по справочным данным о величинах стандартных электродных потенциалов, записывается более положительный электрод, (допустим это Ox<sub>2</sub>, Red<sub>2</sub>|Pt), а слева – более отрицательный. Получаем следующий гальванический элемент:



Положительный полюс окислительно-восстановительного элемента подсоединяют к плюсовой (верхней) клемме измерительного прибора, а отрицательный – к минусовой (нижней) клемме и измеряют ЭДС элемента.

После завершения опыта Pt-электроды и солевой мостик тщательно промывают сначала водопроводной, а затем дистиллированной водой и вытирают фильтровальной бумагой.

### Обработка экспериментальных данных

1) Потенциалы обоих редокс-электродов, измеренные без добавок и после добавки каждого числа капель  $H_2SO_4$ , пересчитывают в водородную шкалу ( $E$ ) по формуле  $E = E_{изм} + E_{сравн}$ . Рассчитанные величины потенциалов редокс-электродов по отношению к стандартному водородному электроду записывают в соответствующие столбцы таблицы результатов опытов.

2) На основании полученных экспериментальных данных строят графики зависимости потенциалов обоих электродов в водородной шкале ( $E$ ) от количества капель ( $n$ ) добавленной серной кислоты  $E = f(n)$ . Оба графика приводят в одном и том же координатном окне (на одном листе).

3) Для каждого из редокс-электродов записывают электродный процесс и составляют уравнение Нернста для электродного потенциала. По уравнению Нернста проводят теоретический анализ изменения потенциала электрода при введении в раствор добавки серной кислоты.

4) Используя значения потенциалов электродов, зафиксированные при введении в окислительно-восстановительные системы (растворы) по 20 капель серной кислоты, рассчитывают ЭДС окислительно-восстановительного элемента  $\text{Pt} | \text{Ox}_1, \text{Red}_1 || \text{Ox}_2, \text{Red}_2 | \text{Pt}$  по формуле:

$$E = E_2 - E_1$$

где  $E_2$  и  $E_1$  – потенциалы правого и левого редокс-электродов.

5) Полученную по разности потенциалов величину ЭДС ( $E$ ) сопоставляют с опытной величиной ЭДС, измеренной непосредственно для окислительно-восстановительного элемента, составленного из электродов с тем же количеством добавленной в растворы серной кислоты.

### **Выводы**

Проанализируйте экспериментальные данные и сделайте выводы:

- о влиянии концентрации (активности) окисленной и восстановленной форм ионов на величину потенциала редокс-электродов;
- о характере влияния добавок серной кислоты на потенциал исследованных редокс-электродов, т.е. установите, происходит ли увеличение или уменьшение значения потенциала с возрастанием концентрации добавленного электролита или введение добавки практически не оказывает воздействия на потенциал электрода;
- о наличии (отсутствии) согласия между изменением потенциала редокс-электрода в зависимости от количества вводимой  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , отмечаемым в опыте, и выводами, вытекающими из анализа уравнения Нернста;
- о соответствии значений ЭДС окислительно-восстановительного элемента, измеренной в прямом опыте для исследуемого элемента, и рассчитанной по измеренным значениям потенциалов электродов.

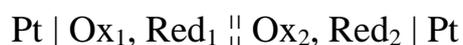
## Лабораторная работа № 37

### Определение термодинамических функций химической реакции в окислительно-восстановительном гальваническом элементе

*Цель работы.* Ознакомиться с методикой составления гальванических элементов, содержащих окислительно-восстановительные электроды. Изучить влияние температуры на ЭДС составленного элемента и рассчитать основные термодинамические характеристики ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ) химической реакции, самопроизвольно протекающей в элементе.

#### Порядок выполнения работы

Условная схема окислительно-восстановительного элемента из двух редокс-электродов может быть записана следующим образом:

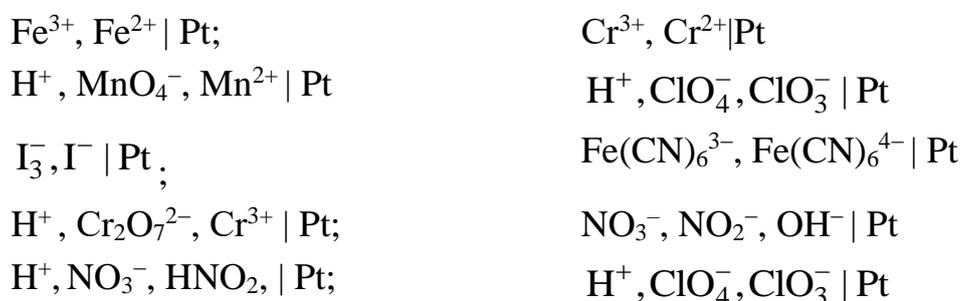


Для измерения ЭДС окислительно-восстановительного элемента при различных температурах собирают установку, которая включает трёх-электродную стеклянную ячейку с рубашкой, подключенную с помощью пластмассовых шлангов к термостату, и измерительный прибор MULTIMETER B7-35 (рис. 5.10).



Рис. 5.10. Установка для измерения ЭДС элемента при различных температурах

В работе для составления окислительно-восстановительных элементов следует использовать следующие группы окислительно-восстановительных систем, содержащих неорганические ионы с одним и тем же элементом в разной степени окисления:



В растворы электродов, потенциал которых зависит от кислотности среды, добавляют по 8–10 капель концентрированного раствора серной кислоты или щелочи.

До начала выполнения эксперимента с помощью элемента Вестона следует осуществить проверку полярности клемм измерительного прибора и достоверности его показаний, как это описано ранее.

Далее приступают к выполнению эксперимента. Согласно заданию в стаканчиках готовят две окислительно-восстановительные системы по 50 мл. Полученные растворы переливают в электродные отделения ячейки и погружают в них платиновые электроды. Последние представляют собой платиновую проволочку, запаянную в стекло, с отверстием внизу для осуществления контакта с раствором. Перед опытом платиновые электроды выдерживают в концентрированной  $\text{HNO}_3$  в течение 5 минут для окисления возможных микропримесей, тщательно промывают сначала водопроводной, а затем дистиллированной водой. Электродные отделения соединяют между собой солевым мостиком. В третье отделение ячейки помещается термометр для измерения температуры.

Задают исходную температуру термостата ( $22\text{--}25\text{ }^\circ\text{C}$ , в зависимости от температуры воздуха в помещении). Включают измерительный прибор и термостат. Через 15 мин после установления начального значения температуры производят измерение ЭДС окислительно-восстановительного элемента. Включают нагрев термостата и последующие измерения проводят с шагом  $4\text{ }^\circ\text{C}$ , не превышая температуру  $45\text{ }^\circ\text{C}$  (5–6 измерений).

Измерение ЭДС окислительно-восстановительного элемента можно проводить с использованием следующих двух подходов. По первой методике осуществляют термостатирование в течение 10 минут при каждой из предназначенных для измерения температур. По второй методике задают постоянную скорость нагрева воды в термостате и регистрируют ЭДС в момент достижения на термометре необходимого значения температуры, т.е. в режиме непрерывного повышения температуры. Второй метод менее точен, его используют в случае недостатка времени для полноценного выполнения работы.

Полученные в эксперименте данные заносят в следующую таблицу:

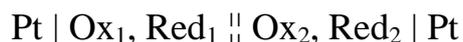
**Величины ЭДС элемента  $\text{Pt} \mid \text{Ox}_1, \text{Red}_1 \parallel \text{Ox}_2, \text{Red}_2 \mid \text{Pt}$   
в интервале температур  $T_1 - T_2$**

$T, \text{K}$						
$E, \text{В}$						

### Обработка экспериментальных данных

Перед работой с полученными данными составляют и записывают в лабораторный журнал:

- 1) условную запись исследуемого гальванического элемента



- 2) уравнение электродного процесса и уравнение Нернста для потенциала правого редокс-электрода  $\text{Ox}_2, \text{Red}_2 \mid \text{Pt}$ ;

- 3) уравнение электродного процесса и уравнение Нернста для потенциала левого редокс-электрода  $\text{Ox}_1, \text{Red}_1 \mid \text{Pt}$ ;

- 4) уравнение химической реакции, протекающей в исследуемом гальваническом элементе;

- 5) уравнение Нернста для ЭДС исследуемого элемента;

Далее при обработке данных выполняют следующие действия.

6) На основании экспериментальных данных строят график зависимости ЭДС гальванического элемента от температуры  $E = f(T)$ . Графически определяют величину температурного коэффициента ЭДС.

7) Из графической зависимости  $E = f(T)$  определяют ЭДС при 298 К.

8) Рассчитывают величины термодинамических функций ( $\Delta G$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta H$ ) для реакции, протекающей в окислительно-восстановительном элементе при  $T = 298$  К. Результаты расчета записывают в таблицу:

**Термодинамические функции химической реакции, протекающей в гальваническом элементе  $\text{Pt} | \text{Ox}_1, \text{Red}_1 || \text{Ox}_2, \text{Red}_2 | \text{Pt}$  ( $T = 298$  К)**

$T, \text{ К}$	$E, \text{ В}$	$dE/dT,$ В/К	$\Delta G,$ кДж/моль	$\Delta H,$ кДж/моль	$\Delta S,$ Дж/(моль·К)
298					

8) По справочным данным о стандартных электродных потенциалах [4, табл. 79, с. 143] вычисляют стандартную ЭДС элемента.

9) На основании справочных данных о термодинамических свойствах простых веществ, соединений и ионов в водных растворах при 298 К [4, табл. 44, с. 72] рассчитать термодинамические функции ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$ ) для реакции, протекающей в изучаемом элементе.

### Выводы

Проанализируйте результаты работы и сделайте выводы:

– о характере влияния температуры на ЭДС элемента и о величине температурного коэффициента ЭДС;

– о соответствии значений ЭДС окислительно-восстановительного элемента, измеренной в опыте, и величины  $E^\circ$ , рассчитанной по справочным данным;

– о соответствии термодинамических характеристик реакции, полученных в результате эксперимента и рассчитанных по справочным данным, объясните причины возможных расхождений.

## Лабораторная работа № 35

### Измерение ЭДС концентрационного элемента, составленного из ион-металлических электродов

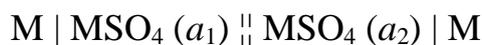
*Цель работы.* Освоение методики составления концентрационных гальванических элементов из ион-металлических электродов (электродов первого рода, обратимых по катиону). Измерение ЭДС и электродных потенциалов элемента. Расчёт ЭДС концентрационного элемента по уравнению Нернста. Оценка величины диффузионного потенциала.

#### Порядок выполнения работы

Выполнение работы включает три этапа.

1) *Измерение ЭДС концентрационного элемента (диффузионный потенциал элиминирован).* В качестве ион-металлических электродов, подходящих для составления концентрационных элементов, рекомендуются следующие системы с растворами электролитов валентного типа «2-2», например, электроды первого рода с водными растворами сульфатов:  $\text{CuSO}_4|\text{Cu}$ ,  $\text{ZnSO}_4|\text{Zn}$ ,  $\text{NiSO}_4|\text{Ni}$ ,  $\text{CdSO}_4|\text{Cd}$ ,  $\text{CoSO}_4|\text{Co}$  (в общем виде  $\text{MSO}_4|\text{M}$ , где М – соответствующий металл).

Условная схема концентрационного элемента, составленного из двух электродов первого рода (диффузионный потенциал устранён) в случае использования указанных выше систем, в общем случае может быть представлена следующим образом:



Для измерения ЭДС элемента собирается установка, включающая сам элемент и измерительный прибор, например, MULTIMETER В7-68 (рис. 5.11).

ЭДС концентрационных элементов сравнительно невелика. Так для элемента, построенного на базе двух-двухзарядных электролитов, она не превышает 30 мВ при различии в концентрациях растворов на порядок. Поэтому для получения корректных результатов в величинах измеряемой ЭДС концентрация контактирующих растворов электролитов должна существенно различаться.

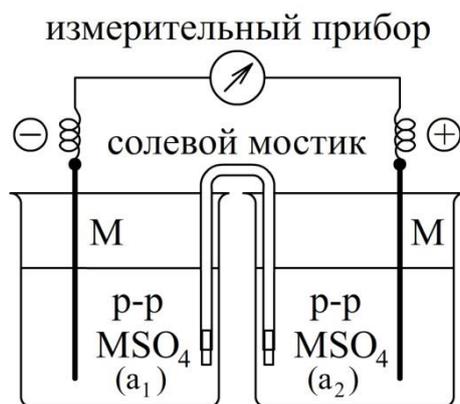


Рис. 5.11. Установка для измерения ЭДС концентрационного элемента, составленного из двух ион-металлических электродов  $\text{MSO}_4|\text{M}$

Для приготовления электродов концентрационного элемента следует использовать растворы электролитов с концентрациями 0,5 и 0,005 моль/л. Стекланные стаканчики ёмкостью 50 см<sup>3</sup> примерно наполовину (20–25 см<sup>3</sup>) наполняют приготовленными водными растворами электролитов (обычно, солей) и в них погружают пластины соответствующего металла. Перед погружением в раствор металлические пластины тщательно зачищают наждачной бумагой, промывают водопроводной и дистиллированной водой и просушивают фильтровальной бумагой.

Электролитический контакт между контактирующими растворами с разной концентрацией одного и того же электролита обеспечивают с помощью солевого мостика. Последний заполняют насыщенным раствором хлорида калия и плотно закрывают с обоих концов пробками из фильтровальной бумаги. С помощью солевого мостика практически полностью удаётся элиминировать (свести к нулю) диффузионный потенциал на границе двух контактирующих растворов электролитов.

До начала выполнения эксперимента с помощью элемента Вестона следует проверить полярность клемм измерительного прибора и достоверность его показаний (см. разд. 5.6, с. 114–117).

Электрод с более концентрированным раствором электролита (в данном случае – положительный) с помощью проводов с механическими зажимами («крокодилами») подключают к плюсовой клемме измерительного прибора, а электрод с раствором меньшей концентрации

(отрицательный) – к минусовой клемме. На панели устанавливают тип измеряемого сигнала (постоянное напряжение) и единицы измерения (милливольты). Включают измерительный прибор и при установившемся показании фиксируют значение ЭДС изучаемого элемента. Время установления стационарного значения ЭДС обычно не превышает трёх минут. Результат измерения заносят в колонку 1 следующей таблицы:

### Значения ЭДС концентрационного элемента



c, моль/л		1	2	3
MSO <sub>4</sub>	MSO <sub>4</sub>	$E_{\text{эксп}}, \text{В}$	$E_{\text{теор}}, \text{В}$	$\delta, \%$
0,5	0,005			

При обработке данных первого этапа работы следует:

- привести условную запись изучаемого концентрационного гальванического элемента с переносом;
- записать уравнение электродного процесса (электрохимической реакции) для каждого из электродов концентрационного элемента и назвать суммарный процесс, протекающий в элементе;
- записать уравнение Нернста для расчета ЭДС элемента;
- рассчитать теоретически по уравнению Нернста ЭДС концентрационного элемента ( $E_{\text{теор}}$ ). Требуемые при расчёте активностей значения среднего ионного коэффициента активности электролитов взять в справочнике [4, табл. 72, с. 130]. Рассчитанную величину  $E_{\text{теор}}$  поместить в колонку № 2 первой таблицы результатов опытов.

Далее необходимо вычислить процент расхождения ( $\delta, \%$ ) экспериментальных  $E_{\text{эксп}}$  и теоретически рассчитанных по уравнению Нернста  $E_{\text{теор}}$  величин ЭДС концентрационного элемента:

$$\delta, \% = \frac{|E_{\text{эксп}} - E_{\text{теор}}|}{E_{\text{эксп}}} \cdot 100\%$$

Полученное значение  $\delta, \%$  записать в колонку 3 таблицы данных.

2) *Измерение потенциалов электродов.* Для измерения потенциала электродов концентрационного элемента составляется электрохимическая цепь из одного из электродов элемента и хлорсеребряного электрода сравнения  $\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}$  (рис. 5.12):

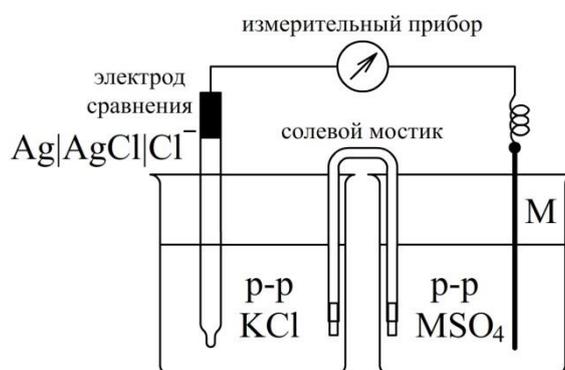
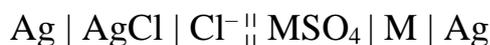


Рис. 5.12. Установка для измерения потенциала электрода

По указанной схеме последовательно измеряют потенциалы обоих электродов элемента (для 0,005 М и 0,5 М растворов электролита). Используя потенциалы электродов ( $E_{\text{изм}}$ ), измеренные по отношению к хлорсеребряному электроду сравнения (с потенциалом  $E_{\text{сравн}}$ ), рассчитывают потенциал электрода по водородной шкале ( $E_i$ ):

$$E_i = E_{\text{изм}} + E_{\text{сравн}}$$

Полученные значения потенциалов заносят в следующую таблицу:

**Потенциалы электродов концентрационного элемента ( $t = \text{---} \text{ }^\circ\text{C}$ )**

№ п/п	Электрод	$c$ , моль/л	$E_i$ , В
1	$\text{MSO}_4   \text{M}$	0,005	
2	$\text{MSO}_4   \text{M}$	0,500	

При обработке данных второго этапа работы на основании полученных экспериментальных данных о потенциалах электродов рассчитывают ЭДС ( $E_0$ ) концентрационного элемента:

$$E_3 = E_2 - E_1$$

Далее сопоставляют данную величину ЭДС  $E_3$ , рассчитанную на основе измеренных значений электродных потенциалов, с найденной непосредственным измерением ЭДС на первом этапе ( $E_{\text{эксп}}$ ) и с результатом расчёта по уравнению Нернста  $E_{\text{теор}}$ . Объясняют возможные расхождения величин, если они наблюдаются.

3) *Измерение разности потенциалов концентрационного элемента (диффузионный потенциал не устранён).* В этом случае для измерения разности потенциалов правого и левого электродов концентрационного гальванического элемента, диффузионный потенциал между растворами которого не элиминирован, используется установка с ячейкой, где катодное и анодное пространства элемента разделены мембраной (диафрагмой) из пористого стекла (рис. 5,13), а солевой мостик отсутствует.

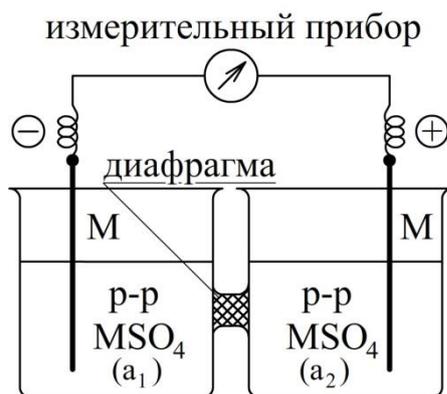


Рис. 5.13. Установка для измерения напряжения концентрационного элемента (диффузионный потенциал не элиминирован)

Условная запись концентрационного элемента, у которого не устранён диффузионный потенциал, имеет следующий вид:



Разность потенциалов  $\Delta U$  на контактах такого элемента равна алгебраической сумме ЭДС ( $E$ ) элемента и диффузионного потенциала  $E_{\text{диф}}$ :

$$\Delta U = E + E_{\text{диф}}$$

Разность потенциалов  $\Delta U$  измеряют путём непосредственного подключения контактов концентрационного элемента к измерительному прибору.

Далее следует сравнить величины ЭДС ( $E$ ) и разности потенциалов ( $\Delta U$ ) на контактах концентрационного гальванического элемента и вычислить диффузионный потенциал:

$$E_{\text{диф}} = \Delta U - E$$

Полученные значения  $\Delta U$  и  $E_{\text{диф}}$  записать соответственно в колонки 1 и 2 следующей таблицы:

**Напряжение на концах концентрационного элемента  
(диффузионный потенциал не устранен),  $t = \text{---}^\circ\text{C}$**

с, моль/л		1	2	3
MSO <sub>4</sub>	MSO <sub>4</sub>	$\Delta U$ , В	$E_{\text{диф.изм}}$ , В	$E_{\text{диф.теор.}}$ , В
0,500	0,005			

При обработке данных третьего этапа работы рассчитывают диффузионный потенциал катионного концентрационного элемента



по уравнению Планка – Гендерсона:

$$E_{\text{диф}} = -\frac{RT}{2F} \frac{\lambda_+^\infty - \lambda_-^\infty}{\lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty} \ln \frac{a_{\pm,2}}{a_{\pm,1}} = (2t_- - 1) \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\pm,2}}{a_{\pm,1}}$$

и записывают полученное значение в колонку 3 таблицы результатов третьего этапа работы. Сравнивают величину диффузионного потенциала, определенную по опытным данным (колонка 2), и рассчитанную теоретически по уравнению Планка – Гендерсона.

*Примечание для преподавателя.* При малом времени, отведённом для выполнения данной лабораторной работы, объём работы можно ограничить этапами 1 и 2 или даже только этапом 1.

## Выводы

Проанализируйте результаты работы и сделайте выводы:

- о соответствии величины ЭДС, определенной в опыте, и рассчитанной теоретически по уравнению Нернста;
- о различии величин ЭДС ( $E$ ) и разности потенциалов ( $\Delta U$ ) для концентрационного элемента в условиях устранения диффузионного потенциала или его наличия на границе двух контактирующих растворов;
- о соответствии диффузионного потенциала, определенного экспериментально и рассчитанного теоретически по уравнению Планка – Гендерсона;
- о необходимости (или необязательности) устранения диффузионного потенциала.

## Заключение

Данное учебное пособие содержит материал лабораторных работ, выполняемых студентами в лаборатории электрохимии на кафедре физической химии. По каждой работе дано развернутое теоретическое введение, помогающее студентам освоить предметную область даже в тех случаях, когда соответствующий материал ещё не излагался в лекционном курсе. Кроме того, теоретическое введение каждой работы обосновывает методику работы и порядок обработки экспериментальных данных. Освоив учебно-методический материал, студенты уверенно решают домашние задачи, предлагаемые кафедрой для подготовки к работам. В результате выполнения и защиты каждой лабораторной работы студенты получают не только базовые теоретические знания, но и практические компетенции в решении электрохимических задач.

## Приложение

### Стандартные электродные потенциалы в водных растворах при 25 °С

Электрод	Полуреакция	$E^{\circ}$ , В
Электроды первого рода		
$Mn^{2+}   Mn$	$Mn^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Mn$	-1,180
$Cr^{2+}   Cr$	$Cr^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cr$	-0,913
$Zn^{2+}   Zn$	$Zn^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Zn$	-0,763
$Cr^{3+}   Cr$	$Cr^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow Cr$	-0,744
$Fe^{2+}   Fe$	$Fe^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Fe$	-0,440
$Cd^{2+}   Cd$	$Cd^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cd$	-0,403
$Co^{2+}   Co$	$Co^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Co$	-0,277
$Ni^{2+}   Ni$	$Ni^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Ni$	-0,250
$Sn^{2+}   Sn$	$Sn^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Sn$	-0,136
$Fe^{3+}   Fe$	$Fe^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow Fe$	-0,036
$Cu^{2+}   Cu$	$Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu$	+0,337
$Ag^{+}   Ag$	$Ag^{+} + \bar{e} \rightarrow Ag$	+0,799
$I^{-}   I_{2(кр)}$	$\frac{1}{2} I_{2(кр)} + \bar{e} \rightarrow I^{-}$	+0,536
Газовые электроды		
$H^{+}   H_2   Pt$	$H^{+} + \bar{e} \rightarrow \frac{1}{2} H_2$	0
$Cl^{-}   Cl_2   Pt$	$\frac{1}{2} Cl_2 + \bar{e} \rightarrow Cl^{-}$	+1,360
Электроды второго рода		
$I^{-}   AgI   Ag$	$AgI + \bar{e} \rightarrow Ag + I^{-}$	-0,152
$Cl^{-}   AgCl   Ag$	$AgCl + \bar{e} \rightarrow Ag + Cl^{-}$	+0,222
$Cl^{-}   Hg_2Cl_2   Hg$	$\frac{1}{2} Hg_2Cl_2 + Fe(CN)_6^{3-} Hg + Cl^{-}$	+0,268
$SO_4^{2-}   Hg_2SO_4   Hg$	$Hg_2SO_4 + 2\bar{e} \rightarrow 2Hg + SO_4^{2-}$	+0,615
Окислительно-восстановительные электроды		
$Fe(CN)_6^{3-}, Fe(CN)_6^{4-}   Pt$	$Fe(CN)_6^{3-} + \bar{e} \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$	+0,36
$I_3^{-}, I^{-}   Pt$	$I_3^{-} + 2\bar{e} \rightarrow 3I^{-}$	+0,536
$Fe^{3+}, Fe^{2+}   Pt$	$Fe^{3+} + \bar{e} \rightarrow Fe^{2+}$	+0,771
$H^{+}, NO_3^{-}, HNO_2   Pt$	$NO_3^{-} + 3H^{+} + 2\bar{e} \rightarrow HNO_2 + H_2O$	+0,94

## Библиографический список

1. Практикум по физической химии: учеб. пособие для вузов; под ред. С. В. Горбачёва, – М. : Высшая школа, 1974. – 496 с.
2. Практикум по физической химии: учеб. пособие для студентов химико-технол. спец. вузов / Каретников Г. С., Козырева Н. А., Кудряшов И. В. и др.; под ред. И. В. Кудряшова. – М. : Высшая школа, 1986. – 495 с.
3. Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1992. – 592 с.
4. Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 9-е; под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономарёвой. – СПб. : Специальная литература, 1998. – 232 с.
5. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. Электрохимия. Учеб. пособие, 3-е изд., испр. – С.-Пб. : Лань, 2021. – 624 с.
6. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. – М. : Высшая школа, 1984. – 560 с.
7. Вишняков А. В., Кизим Н.Ф. Физическая химия. – М. : Химия, 2012. – 840 с.
8. Физическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ: учеб. для вузов / К. С. Краснов, Н. К. Воробьёв, И. Н. Годнев и др.; под ред. К. С. Краснова. – М. : Высшая школа, 1995. – 319 с.
9. Практикум по электрохимии; под ред. Б.Б. Дамаскина. – М. : Высшая школа, 1991. – 288 с.
10. Мерецкий А. М., Белик В. В. Основы электрохимической термодинамики. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2011. – 180 с.
11. Мерецкий А. М. Электрохимия, кинетика и катализ. Терминология, символика и единицы измерения: учеб. пособие. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2016. – 96 с.
12. E. R. Cohen, T. Cvitas, J. G. Frey et al. Quantities, units and symbols in physical chemistry. IUPAC Green Book, 3<sup>rd</sup> edition, RSC Publishing. 2007. 250 p.

## Оглавление

Введение .....	3
1. Равновесия в растворах электролитов .....	4
1.1. Электролиты – проводники электрического тока .....	4
1.2. Равновесие диссоциации электролита .....	7
1.3. Активности и коэффициенты активности электролита и ионов, средние ионные величины .....	12
1.4. Растворимость малорастворимых электролитов .....	19
2. Неравновесные явления в растворах электролитов .....	24
2.1. Удельная и молярная электрическая проводимость .....	24
2.2. Зависимость электрической проводимости растворов электролитов от концентрации .....	28
2.3. Влияние температуры и природы растворителя на электрическую проводимость растворов электролитов .....	34
2.4. Скорость движения ионов, подвижность ионов .....	36
2.5. Закон независимого движения ионов .....	38
2.6. Числа переноса ионов .....	41
2.7. Определение растворимости малорастворимых соединений .....	43
2.8. Методика измерения электрической проводимости .....	44
Лабораторная работа № 25. Зависимость электрической проводимости растворов слабых электролитов от концентрации .....	51
Лабораторная работа № 26. Зависимость электрической проводимости растворов сильных электролитов от концентрации .....	55
Лабораторная работа № 27. Кондуктометрическое определение растворимости малорастворимых соединений в воде .....	59
Лабораторная работа № 28. Изучение влияния температуры на электрическую проводимость растворов слабых электролитов ..	64
3. Электродные потенциалы и ЭДС гальванических элементов .....	68
3.1. Электрод, гальванический элемент .....	68
3.2. ЭДС гальванического элемента .....	71
3.3. Электродный потенциал. Связь ЭДС электрохимической цепи с электродными потенциалами .....	73

3.4. Термодинамическое описание гальванического элемента . . .	76
3.5. Связь ЭДС с активностями реагентов и продуктов реакции	78
3.6. Зависимость ЭДС гальванического элемента от температуры. . . . .	80
3.7. Основные типы обратимых электродов . . . . .	82
3.7.1. Электроды первого рода . . . . .	82
3.7.2. Электроды второго рода . . . . .	86
3.7.3. Газовые электроды . . . . .	89
3.7.4. Окислительно-восстановительные электроды . . . . .	91
4. Основные типы гальванических элементов . . . . .	93
4.1. Физические гальванические элементы . . . . .	93
4.2. Химические гальванические элементы . . . . .	93
4.3. Концентрационные гальванические элементы . . . . .	100
5. Применение измерений ЭДС, потенциометрия . . . . .	104
5.1. Определение термодинамических функций химических реакций . . . . .	104
5.2. Определение произведения растворимости малорастворимых соединений . . . . .	105
5.3. Расчёт ионного произведения воды . . . . .	107
5.4. Определение активности и коэффициента активности электролита в растворе . . . . .	108
5.5. Определение рН растворов . . . . .	111
5.5.1. Определение рН раствора с помощью хингидронного электрода . . . . .	111
5.5.2. Определение рН раствора с помощью стеклянного электрода . . . . .	112
5.6. Методика измерения ЭДС . . . . .	114
Лабораторная работа № 30. Измерение ЭДС и потенциалов электродов элемента Даниэля – Якоби . . . . .	119
Лабораторная работа № 32. Измерение потенциалов редокс- электродов и ЭДС окислительно-восстановительных элементов . . . . .	124

Лабораторная работа № 31. Изучение влияния добавок посторонних электролитов на потенциалы редокс-электродов .	131
Лабораторная работа № 37. Определение термодинамических функций химической реакции в окислительно-восстановитель- ном гальваническом элементе . . . . .	136
Лабораторная работа № 35. Измерение ЭДС концентрацион- ного элемента, составленного из ион-металлических электродов . . . . .	140
Заключение . . . . .	146
Приложение . . . . .	147
Библиографический список . . . . .	148

Учебное издание

МЕРЕЦКИЙ Александр Михайлович  
ГРЕБЕННИК Андрей Владимирович  
ЛЕВЧИШИН Станислав Юрьевич  
РАЙТМАН Олег Аркадьевич

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**  
**ЭЛЕКТРОХИМИЯ**  
**Лабораторный практикум**

Редактор Н. А. Заходякина

Подписано в печать 22.04.2025. Формат 60×84 1/16.  
Усл. печ. л. 8,8. Уч.-изд. л. 8,5. Тираж 300 экз. Заказ

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева  
Издательский центр  
Адрес университета и издательского центра:  
125047 Москва, Миусская пл., 9.