

# ЭЛЕКТРОХИМИЯ



# **ФИЗИКО –ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОННЫХ СИСТЕМ**

**Пла**

**Н**

- 1. РОЛЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В  
ФАРМАЦИИ**
- 2. КЛАССИФИКАЦИЯ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**
- 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ КОНСТАНТА  
ИОНИЗАЦИИ**
- 4. ТЕОРИЯ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЕБАЯ –  
ХЮККЕЛЯ**
- 5. ОСОБЕННОСТЬ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРИЧЕСТВА  
ПРОВОДНИКАМИ ВТОРОГО РОДА**
- 6. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**
- 7. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НЕВОДНЫХ  
РАСТВОРОВ**

**ЭЛЕКТРОХИМИЯ**- ЭТО РАЗДЕЛ ФИЗХИМИИ, В КОТОРОМ ИЗУЧАЮТ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОННЫХ СИСТЕМ, А ТАКЖЕ ПРОЦЕССЫ И ЯВЛЕНИЯ НА ГРАНИЦАХ РАЗДЕЛА ФАЗ С УЧАСТИЕМ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ-ЭЛЕКТРОНОВ И ИОНОВ.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ ИЗУЧАЕТ ЗАКОНОМЕРНОСТИ, СВЯЗАННЫЕ С ВЗАИМНЫМ ПРЕВРАЩЕНИЕМ ХИМИЧЕСКОЙ И ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ФОРМ ЭНЕРГИИ.

В ЭЛЕКТРОХИМИИ ОДНИМ ИЗ РЕАГЕНТОВ ЯВЛЯЕТСЯ ЭЛЕКТРОН, ПОДВОДИМЫЙ В ЗОНУ РЕАКЦИИ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА, ЧТО ПОЗВОЛЯЕТ СОЗДАТЬ РЯД СПЕЦИФИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ.

### **Специфические электрохимические методы:**

- кондуктометрия
- потенциометрия
- амперометрия
- полярография
- применение ион-селективных электродов.

Эти методки включены в современную фармакопею, применимы для исследования и анализа лекарственных средств.



***Преимущества электрохимических методов анализа и разделения перед классическими химическими методами:***

- избирательность ,**
- высокая чувствительность,**
- экспрессность,**
- объективность,**
- возможность унификации и автоматизации.**

• Все растворы делятся на электролиты и неэлектролиты. Электролитами называются вещества, растворы или расплавы которых проводят электрический ток. В растворе под влиянием полярных молекул растворителя электролиты полностью или частично диссоциируют на ионы. По способности к диссоциации различают сильные и слабые электролиты. Сильные электролиты диссоциируют в растворе на ионы практически полностью. Слабые электролиты диссоциируют в растворе только частично. Деление на сильные и слабые условно. Каблуков в 1890 году показал, что сильный в воде электролит HCl, проявляет слабую проводимость в амиловом спирте. Все зависит от диэлектрической проницаемости растворителя – у воды она высокая, а у амилового спирта низкая.

**ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЕЛЯТСЯ НА**  
(по степени диссоциации)

**СЛАБЫЕ**

**СИЛЬНЫЕ**

Различают следующие виды электролитов: бинарные, тернарные и квартернарные :

а) бинарные – это электролиты, которые при диссоциации распадаются на два иона. Если оба иона одновалентны, как  $\text{NaCl}$ , то такой электролит называют одно-однозарядным и обозначают как 1–1 электролит; если ионы 2-х зарядны ( $\text{CuSO}_4$ ), то это 2–2 электролит; ( $\text{AlPO}_4$ ) - называют 3-3 зарядный электролит. Бинарные электролиты симметричны

б) тернарные электролиты в растворе диссоциируют на три иона. К ним относят одно – двухзарядные ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) и двух-однозарядные ( $\text{CaCl}_2$ ) электролиты. Обозначают 1-2 и 2-1 электролиты.

в) квартернарные электролиты – молекулы которых диссоциируют на 4 иона. Относятся: 1 -3 ( $\text{K}_3\text{PO}_4$ ) и 3 – 1 ( $\text{AlCl}_3$ ) электролиты.



**В 1805 году литовский ученый Ф.Х.Гроттус впервые указал на то, что частицы растворенных веществ состоят из положительной и отрицательной частей.**

**Позже, в 1883-1887 годах первую количественную теорию растворов выдвинул Сванте Аррениус.**

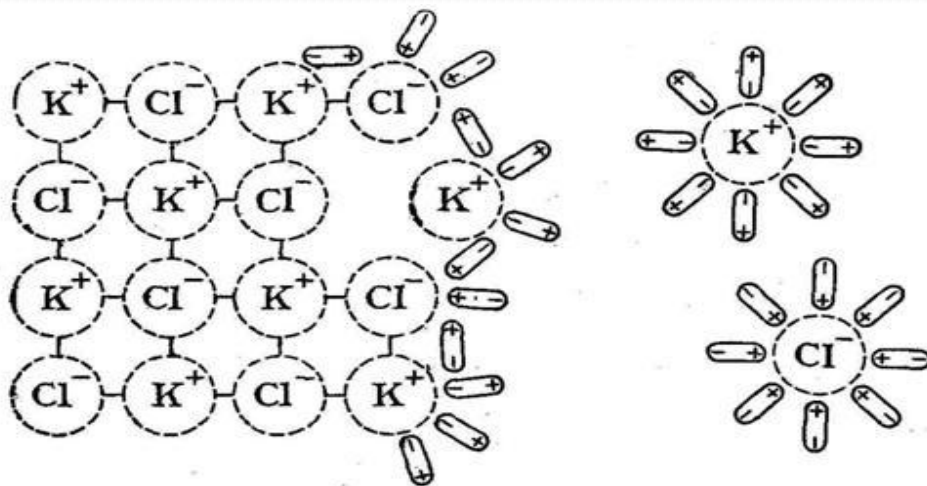
**Теория электролитической диссоциации Аррениуса в свое время сыграла важную роль в изучении растворов. С ее помощью стало возможным объяснение ступенчатой диссоциации поливалентных электролитов, свойства буферных растворов, увеличение осмотического давления электролитов по отношению к неэлектролитам той же концентрации, постоянство теплоты нейтрализации сильных кислот щелочами, гидролиз солей, понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения растворов электролитов и т.д.**

**Наряду с блестящими достижениями, теории Аррениуса присущи существенные недостатки, на которые указал Д.И. Менделеев. Недостатки теории Аррениуса были вызваны тем, что он рассматривал растворитель как индифферентную среду, игнорируя возможность взаимодействия растворителя с растворенным веществом. Аррениус не учитывал изменение диэлектрической проницаемости раствора относительно диэлектрической проницаемости растворителя; считал ионы материальными точками, т.е. не имеющими размеров, не учитывал ион-дипольное взаимодействие. Теория электролитической диссоциации Аррениуса базировалась на физической теории растворов. Она не смогла объяснить причину распада электролитов на ионы при растворении в воде, аномальную зависимость электропроводности от концентрации раствора, непостоянство констант диссоциации для сильных кислот, щелочей, солей. Д.И.Менделеев нашел пути совершенствования теории растворов. Взгляды Менделеева развили ученые: Коновалов, Каблуков, Кистяковский, Писаржевский и др.**



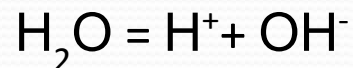
# Современная теория водных растворов электролитов.

В кристаллах электролитов противоположно заряженные частицы связаны между собой сильным электростатическим взаимодействием. Диссоциация, т.е. разделение ионов возможно только когда существует взаимодействие между ионами и молекулами растворителя. При этом значение энергии гидратации, или в общем случае сольватации, должно быть одного порядка с величиной энергии кристаллической решетки. Диссоциирующая способность растворителя зависит от его диэлектрической проницаемости.

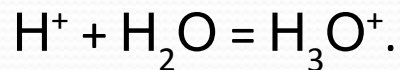


**Теория электролитической диссоциации** Аррениуса, дополненная положениями Менделеева и Каблукова, применима только для растворов слабых электролитов, т.е. таких, которые диссоциируют лишь частично.

Вода является очень слабым электролитом. Диссоциирует на ионы водорода и гидроксила очень незначительно:



Это амфотерный электролит. Ион водорода – протон – самостоятельно существовать не может. Он легко гидратируется молекулами воды, образуя ион гидроксония:



Дальше ион гидроксония гидратируется молекулами воды вплоть до образования ассоциатов общей формулы  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ . Современная теория представляет гидратированный ион водорода в виде протона, окруженного с четырех сторон молекулами воды

Равновесие диссоциации воды сильно сдвинуто влево.

Константа равновесия запишется:  $K_{p \text{ воды}} = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{воды}}}$

Концентрация ионов водорода и гидроксила мала, поэтому можно считать концентрацию воды постоянной.  $K_{\text{воды}} \cdot C_{\text{воды}} = C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}$ ;  
 $K_w = C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}$ . При 25°C  $K_w = 10^{-14}$

В чистой воде содержится одинаковое число ионов H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup>, т.е.

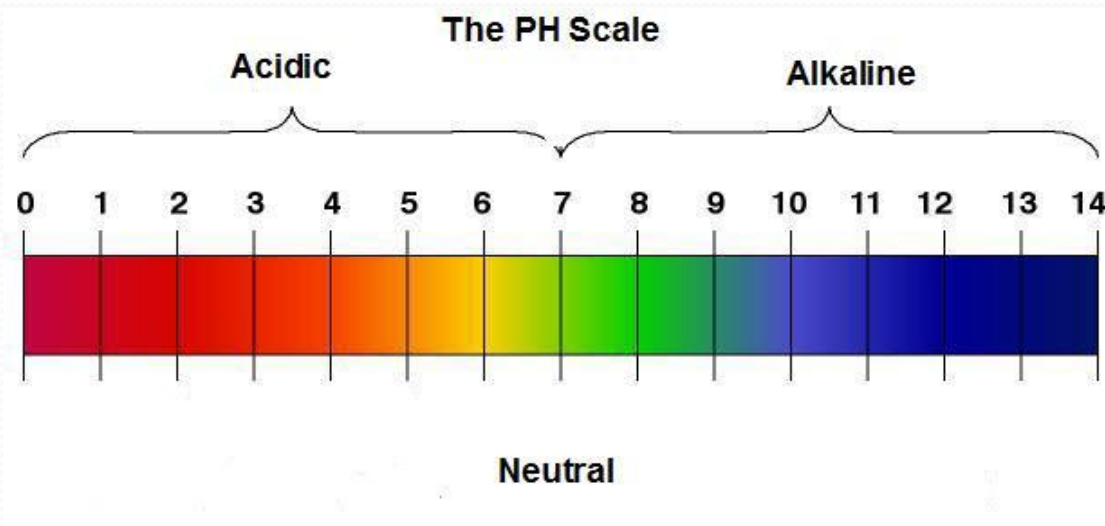
$C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-}$ , поэтому концентрация водородных ионов будет равна корню квадратному из ионного произведения воды и составит  $10^{-7}$

На практике пользоваться этой величиной неудобно, используют водородный показатель, который ввел в науку Зеренсен, как меру активной реакции среды.

**Водородным показателем** называют величину численно равную отрицательному десятичному логарифму активности или концентрации водородных ионов, выраженной в грамм-ион на литр. Общая формула:  $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$ . Для разбавленных электролитов  $\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}$

Для чистой воды и нейтральных сред при 25°C  $\text{pH} = 7$ , для кислых растворов  $\text{pH}$  меньше 7, а для щелочных - больше 7.

Прологарифмируем уравнение для ионного произведения воды и возьмем логарифмы с обратным знаком, получим:  $pH + pOH = 14$ , т.е.  $pH$  и  $pOH$  – сопряженные величины. Зная  $pH$ , легко вычислить  $pOH$ :  $pOH = 14 - pH$ .



Величина  $pH$  – мера только равновесной концентрации диссоциированных ионов водорода, присутствующих в растворе в виде ионов  $H^+$ . Это мера активной реакции среды, активная кислотность. Существует еще потенциальная и общая кислотности.

# Сильные электролиты

В растворах сильных электролитов и концентрированных растворах электролитов любой силы необходимо учитывать взаимодействие между частицами. Поэтому, вместо аналитической концентрации, вводят понятие об активности :

$$a = cf$$

$f$  – коэффициент активности, который характеризует силы взаимодействия в условиях равновесия.

Определить активность или коэффициент активности отдельного иона невозможно.

Можно только среднюю активность и среднее значение  $f$ , как среднее геометрическое из активностей ионов, составляющих данный электролит.

$$a_{\pm} = \sqrt{a^{+} \times a^{-}}$$

$$f_{\pm} = \sqrt{f^{+} \times f^{-}}$$

В общем виде, если электролит диссоциирует на « $n$ » ионов, то :

$$a_{\pm} = (a_{+}^{n+} \cdot a_{-}^{n-})^{\frac{1}{n+ \cdot n-}}$$

$$f_{\pm} = (f_{+}^{n+} \cdot f_{-}^{n-})^{\frac{1}{n+ \cdot n-}}$$

**Константу диссоциации, определяемую через активности, называют термодинамической или истинной:**

$$K_{\text{д.}} = a_{+} a_{-} / a_{\text{M}}$$

**В реакции диссоциации изменение энергии Гиббса определяется уравнением изотермы химической реакции:**

$$-\Delta G_{\text{дисс.}} = RT(\ln K_{\text{дисс.}} - \ln a_{+} a_{-} / a_{\text{M}})$$

**В стандартных условиях:**

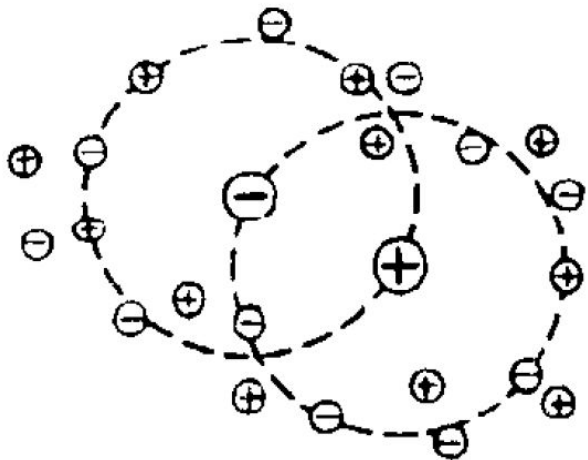
$$a_{+} = a_{-} = a_{\text{M}} = 1; \lg 1 = 0$$

тогда:  $+\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_{\text{дисс.}}$

# Теория сильных электролитов

*Теория сильных электролитов* учитывает совокупность взаимодействия каждого данного иона со всеми остальными ионами. В результате вокруг центрального иона устанавливается некоторое промежуточное статистическое распределение ионов, так называемая ионная атмосфера.

При этом около центрального иона в среднем во времени будет некоторая избыточная плотность зарядов противоположного знака, которая по мере удаления от центрального иона убывает и на бесконечно большом расстоянии стремится к нулю.



*Модель ионной атмосферы по Дебаю-Хюккелю*

Чтобы сравнивать между собой ионные атмосферы в различных растворах, вводят понятие об условном радиусе ионной атмосферы:

$$\chi = \sqrt{\frac{4\pi e^2}{DKT} \sum C_i n_i^2}$$

где:

$K$  – константа Больцмана,

$e$  - заряд электрона,

$D$ – диэлектрическая  
проницаемость раствора

$n$  – заряд иона

$T$  - температура



ВЕСЬ ИЗБЫТОЧНЫЙ ЗАРЯД ИОННОЙ АТМОСФЕРЫ РАВЕН И ПРОТИВОПОЛОЖЕН ПО ЗНАКУ ЗАРЯДУ ЦЕНТРАЛЬНОГО ИОНА.

**ЭНЕРГИЯ ИОННОЙ АТМОСФЕРЫ:**

$$g = kT \ln f$$

**ЭНЕРГИЯ ЗАРЯЖЕНИЯ ЦЕНТРАЛЬНОГО ИОНА:**

$$g^* = - e^2 n^2 / 2D \chi$$

**СОПОСТАВЛЯЯ ОБА УРАВНЕНИЯ ПОЛУЧИМ:**

$$\ln f = - e^2 n^2 / 2DKT \chi$$

**ИЗУЧАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ ОТ СОСТАВА РАСТВОРА, ЛЬЮИС И ЕГО СОТРУДНИК РЕНДАЛЛ, УСТАНОВИЛИ:**

**ИОННАЯ СИЛА РАСТВОРА ОПРЕДЕЛЯЕТСЯ КАК ПОЛУСУММА ПРОИЗВЕДЕНИЙ КОНЦЕНТРАЦИЙ ИОНОВ НА КВАДРАТЫ ИХ ЗАРЯДОВ:**

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i n_i^2$$

***Правило Льюиса:***

**Коэффициент активности данного электролита в растворе зависит только от ионной силы раствора и при ее одинаковом значении сохраняет постоянное значение независимо от вида остальных электролитов, присутствующих в растворе.**

$$\ln f_{\pm} = -h\sqrt{I}$$

**При  $25^\circ\text{C}$  для 1-1 электролита справедливо первое приближение теории Дебая-Хюккеля:**

$$\ln f_{\pm} = -0,51 \sqrt{C}$$

Сами авторы усовершенствовали свою теорию и расширили рамки ее применения: учли размеры ионов и не кулоновские силы взаимодействия, ввели теоретический коэффициент

в, который для водных растворов равен  $3,3 * 10^7$

Получим Второе приближение *теории Дебая-Хюккеля*:

$$\ln f_{\pm} = - \frac{e^2 n^2}{2DKT} * \frac{\chi}{1 + d\chi}$$

$$\lg f = - \frac{h\sqrt{I}}{1 + db\sqrt{I}}$$

Относятся: твердые соли, растворы электролитов, расплавы.

Пять особенностей переноса электричества проводниками второго рода:

1. В растворах и расплавах электролитов ток переносят катионы и анионы.
2. В растворе существует притяжение и столкновение между ионами.
3. Каждый ион сольватирован или гидратирован. Это сказывается на скорости движения ионов. Ионы, имеющие одинаковый заряд, с увеличением размеров атомов уменьшают степень гидратации, т.к. уменьшается плотность заряда. Это ведет к росту подвижности.  
С повышением температуры гидратация уменьшается, и скорость ионов растет.  
Многочарядные ионы более гидратированы и движутся медленнее. Самые быстрые ионы  $H^+$  и  $OH^-$ , т.к. эстафетный механизм.
4. Каждый ион образует ионную атмосферу, которая тормозит движение «центрального иона».
5. В бесконечно разбавленном растворе катионы и анионы исчезающе мало влияют друг на друга и переносят электричество независимо.

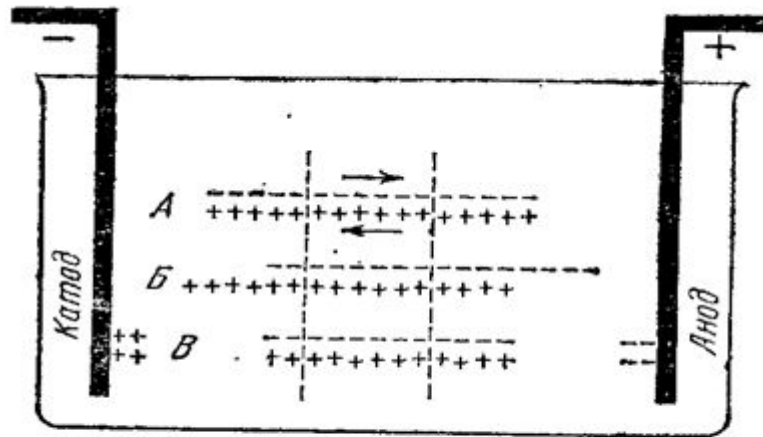


Схема для определения чисел переноса.

Количество эл

неодинаковое ( см. рис.3

Доля электричества, переносимая одним сортом ионов называется числом переноса.

Обозначается  $n_a$  и  $n_k$ .

$$n_k = U/U+V \quad n_a = V/U+V \quad n_k + n_a = 1$$

Подвижность иона:

$$I_a = F \cdot V \quad I_k = F \cdot U$$

Сумма скоростей катионов и анионов обуславливает электропроводность.

и анионами

**Электропроводность** – это способность веществ проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля.

$L$  - величина, обратная сопротивлению проводника:

$$L = 1/R \text{ ом}^{-1}$$

Сопротивление проводников первого рода, т.е. металлов, определяется по формуле:

$$R = \rho * l/s \quad (1)$$

**Для проводников второго рода** – электролитов – геометрические размеры  $l/s$  заменяют  $K$  сосуда, тогда:

$$R = \rho K_{\text{сосуда}} \quad (2)$$

Величина, обратная удельному сопротивлению, называется удельной электропроводностью:

$$\acute{\alpha} = 1/\rho, \text{ размерность } \text{ом}^{-1}\text{м}^{-1} \text{ или } \text{Си}/\text{м}^{-1}$$

**Удельной электропроводностью** называется электропроводность 1 м<sup>3</sup> электролита, или электропроводность электролита, заключенного между электродами площадью 1 м<sup>2</sup> и находящиеся на расстоянии 1 м.

$\kappa$  зависит от концентрации, температуры,  $\alpha$ , подвижности ионов:

$$\kappa = (U + V) \cdot F \cdot C \cdot \alpha \quad (3)$$

Зависимость  $\kappa$  от концентрации для сильных и слабых электролитов различна:

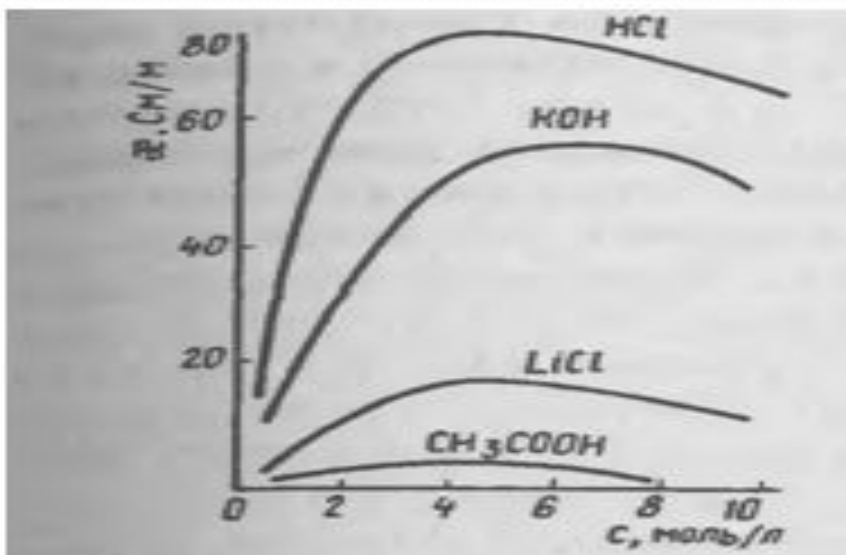


Рис 4. Зависимость удельной электропроводности от концентрации для сильных и слабых электролитов

**Для сильных электролитов:** вначале при повышении концентрации растет количество частиц, приносящих электричество, удельная электропроводность возрастает. После определенного значения «С» -  $C_{\text{критич}}$  силы электростатического притяжения возрастают. Это замедляет скорость ионов и удельная электропроводность падает.

**Для слабых электролитов** менее резко выражен максимум. Уменьшение удельной электропроводности объясняется уменьшением степени диссоциации и ростом концентрации.

**При увеличении температуры на  $1^\circ\text{C}$**  удельная электропроводность в среднем возрастает на 1-2%, т.к. уменьшается вязкость растворителя  $\eta$ .

Т.к. удельная электропроводность зависит от концентрации, то это неудобная величина для сравнения проводимостей различных веществ.



**электропроводность»** - которая равна электрической проводимости объема электролита, содержащего моль/экв растворенного вещества и находящегося между 2-мя параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга.

$$\lambda_V = \alpha \cdot V \quad (4)$$

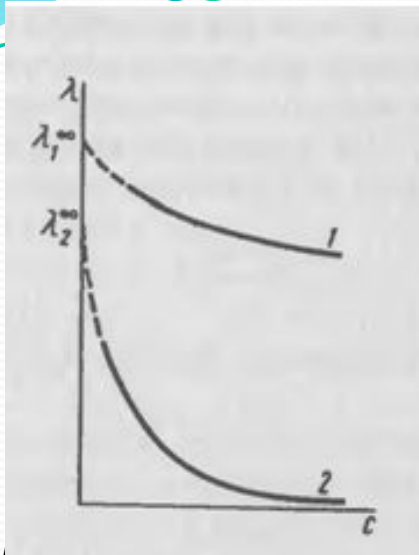
$V$  – разведения – число кубометров раствора, содержащего 1 моль/экв электролита; это величина обратная концентрации:

$$V = 1/C$$

где  $C$  – концентрация электролита в моль/м<sup>3</sup>, если в моль/л, то:

$$\lambda_V = \alpha \cdot 10^3 / c \quad (5)$$

$\lambda_V$  - для сильных электролитов зависит от электростатического, т.е. межмолекулярного взаимодействия.



**Рис 5. зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации для сильных электролитов (1), для слабых электролитов (2)**

**Для слабых электролитов  $\lambda_v$  зависит от  $\alpha$ , а  $\alpha$  зависит от концентрации, поэтому при увеличении концентрации  $\lambda_v$  резко уменьшается.**

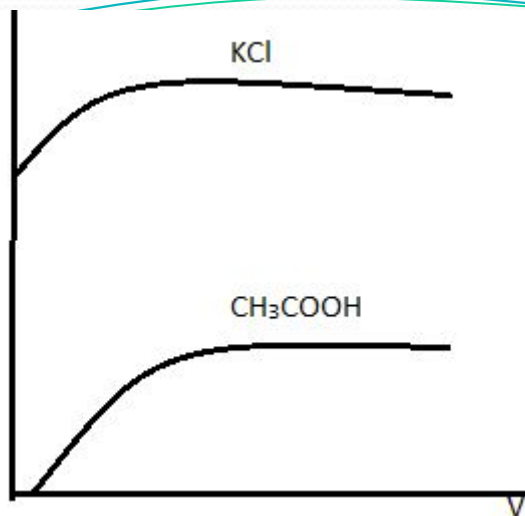
**Особенности неводных растворителей:**

**Электрическая проводимость неводных растворов значительно ниже, т.к. диэлектрическая проницаемость «Д» меньше. (Д  $H_2O$  = 78,3 при 25°C, а у пиридина Д = 12,3)**

**Чем меньше диэлектрическая проницаемость, тем меньше степень диссоциации, тем меньше ионов и меньше проводимость.**

**Увеличена вязкость  $\eta$  (обычно у органических веществ  $\eta$  больше чем у воды. Это снижает подвижность ионов.**

**Писаржевский показал, что  $\lambda_\infty \cdot \eta_\infty = const$ , т.е. чем больше  $\eta$ , тем меньше  $\lambda_\infty$ .**



**Рис 6. Зависимость эквивалентной электропроводности от разведения для сильного (KCl) и слабого (CH<sub>3</sub>COOH) электролитов**

**Если в (4) поставить (3), то получим:**

$$\lambda_v = (U+V) \cdot F \cdot \alpha \quad (6)$$

**т.е. не зависит от концентрации.**

**В предельном разбавлении сильные и слабые электролиты ведут себя одинаково.**

**Кольрауш проделал серию опытов, и доказал, что:**

$$\lambda_\infty = (U+V) \cdot F = I_k + I_a \quad (7)$$

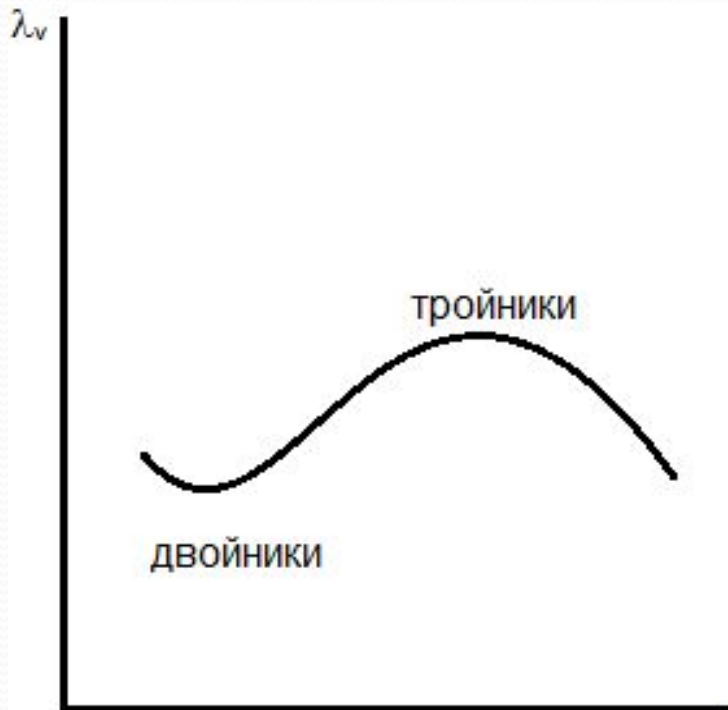
**Справедливо для всех электролитов и выражает закон Кольрауша: При бесконечном разведении электропроводность складывается из независимых друг от друга подвижностей катиона и аниона**

## **Электропроводность неводных растворов**

*В практической деятельности провизор часто сталкивается с неводными растворами. Неводные растворы электролитов обладают аномальными свойствами.*

*И.К. Каблуков установил, что в неводных растворителях не всегда рост разведения увеличивает эквивалентную электропроводность.*

*Коновалов в своих работах развил теорию Менделеева о том, что при растворении вещество активно реагирует с растворителем. В зависимости от природы веществ могут образовываться новые химические соединения (он их назвал «сольвоэлектролитами»), а могут просто сольваты или комплексные соединения. Для неводных растворителей с высоким значением диэлектрической постоянной «Д» существенных изменений в  $\lambda_v$  не наблюдается. Растворы с низким значением «Д» на кривой  $\lambda_v = f(C)$  появляются экстремумы.*



***F*** ***исимость эквивалентной электропроводности от концентрации в неводных растворителях***

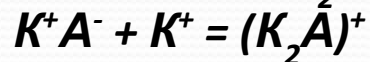
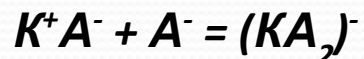
***Позже В.К.Семенченко показал, что в растворах с низкой «Д» и средних концентрациях возможно образование ионных пар или ионных двойников типа  $K^+ A^-$ . Они менее прочные, чем недиссоциированные молекулы, т.к. образованы в результате кулоновского действия между катионами и анионами.***

**Механизм действия природы растворителя на эквивалентную электропроводность объясняется природой связей, т.е. строением:** Если вещество в «чистом» виде имеет кристаллическую решетку, построенную из отдельных ионов, то недиссоциированных молекул не будет. Эти вещества называют ионофорами.

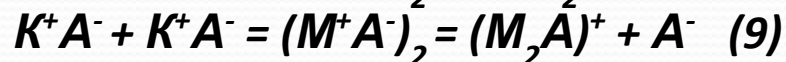
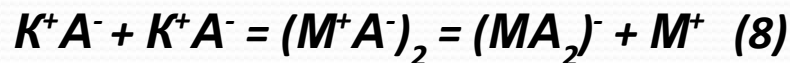
В воде это будут сильные электролиты, а в неводных растворителях с низким «Д» превалирует ассоциация с образованием ионных двойников :  $K^+ + Cl^- = KCl$  – равновесие сместится вправо, электропроводность уменьшится.

**Вторая группа веществ** – это ионогены, слабые электролиты (напр.  $CH_3COOH$ ). Плохо проводят электрический ток.

В концентрированных растворах возможно образование тройников, в них заряды не уничтожаются.



Возможна ассоциация 2-х ионных пар с последующей ионизацией:



При увеличении концентрации равновесие сместится в сторону недиссоциированных молекул. Это снижает  $\lambda$  (объясняется минимумом на графике).

По мере дальнейшего роста концентрации становится возможным образование тройников по реакциям (8, 9) и  $\lambda$  растет. **Ю. Фиалков** показал, что максимум появляется на графике, если отношение вязкости электролита к вязкости растворителя превосходит критическую величину.

**Резюме:** при заданной температуре и давлении электропроводность неводных растворов определяется: Природой химических связей растворимого вещества и растворителя.

Характером взаимодействия вещества и растворителя.  
Вязкостью раствора.

Диэлектрической постоянной «Д» растворителя.

# *Лекция2*

## *Электрохимия*

### *КОНДУКТОМЕТРИЯ.*

### *ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ.*





# **КОНДУКТОМЕТРИЯ. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ.**

## **ПЛАН:**

- 1. Кондуктометрия. Практическое применение кондуктометрических методов анализа.**
- 2. Особенности электрохимических реакций.**
- 3. Механизм возникновения электродного потенциала.  
Уравнение Нернста.**
- 4. Классификация электродов**
- 5. Концентрационные цепи.**

**Кондуктометрия – это метод определения заданной величины по электропроводности.**

**Кондуктометрия позволяет решить ряд задач:**

1. Определение степени и константы диссоциации слабого электролита. Степень и константу диссоциации измерить невозможно. Обе величины рассчитывают по закону разведения Оствальда:

Степень диссоциации слабых бинарных электролитов обратно пропорциональна корню квадратному из их концентраций и прямо пропорциональна корню квадратному из разведения.

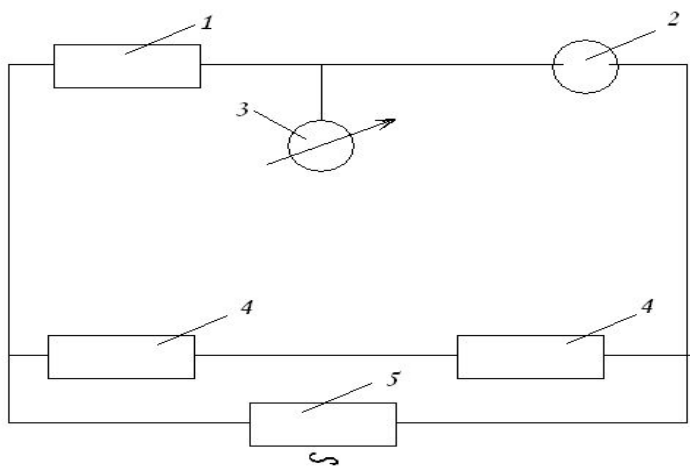
$$\alpha = \sqrt{K/C} \quad \text{или} \quad \alpha = \sqrt{KV}$$

Отсюда:  $K_{\text{дисс}} = C\alpha^2 / 1 - \alpha$

Константа диссоциации не зависит от концентрации, только от природы электролита. Степень диссоциации практически рассчитывают по уравнению:  $\alpha = \lambda v / \alpha \lambda^\infty$ . Здесь  $\lambda^\infty$  рассчитывается по закону Кольрауша, а  $\lambda v$  находят из удельной электропроводности, которую определяют экспериментально, предварительно определив постоянную сосуда  $K_{\text{сосуда}}$ .

**Постоянную сосуда определяют по стандартному электролиту:**

$$K_{\text{сосуда}} = \varepsilon_{\text{стандарт}} \cdot R_{\text{стандарт}}$$



**Рис. 8. Принципиальная схема моста Кольрауша**

**1.Магазин сопротивления;**

**2.Сосуд для измерения сопротивления раствора;**

**3.Осциллограф;**

**4.Реохорд;**

**5.Генератор звуковой**

**Сопротивление стандартного и исследуемого электролитов определяют с помощью моста Кольрауша (см. рис.8). Нуль инструментом является осциллограф, работающий на переменном токе. Постоянный ток пропускать через раствор нельзя, т.к. будет протекать электролиз электролита.**

**2. Определение коэффициента электропроводности сильного электролита.**

**Расчет коэффициента электропроводности  $f\lambda$  проводят по формуле:**

$$f\lambda = \alpha \cdot 10^3 / \lambda_{\infty} \cdot C$$

**Коэффициент электропроводности меньше единицы, т.к. взаимно влияют два эффекта: электрофоретический и релаксационный.**

**Электрофоретический заключается в том, что гидратированные катионы и анионы под действием внешнего электрического поля движутся в противоположных направлениях (как в двери – одни входят - другие выходят ).**

**Релаксационный** – связан с ионной атмосферой. Под действием электрического поля центральный ион выходит из центра ионной атмосферы, которая вновь воссоздается в новом положении иона. Образование и разрушение ионной атмосферы протекает с большой, но конечной скоростью. Количественной характеристикой является время релаксации – это величина обратная константе скорости создания и разрушения ионной атмосферы.

Время релаксации зависит от: ионной силы раствора, вязкости, диэлектрической проницаемости.

Онзагер учел электрофоретический и релаксационный эффекты при определении эквивалентной электропроводности:

$$\lambda_v = \lambda_\infty - (v_\varepsilon + v_r \lambda_\infty) \sqrt{C}$$

где:  $v_\varepsilon, v_r$  – коэффициенты, зависящие от природы, температуры, вязкости растворителя. Если обе эти константы объединить в одну и обозначить «h», то получим закон квадратного корня Кольрауша:

$$\lambda_v = \lambda_\infty - h \sqrt{C}$$

Это уравнение справедливо для разбавленных электролитов. Для концентрированных растворов – справедлив закон кубического корня Кольрауша:

$$\lambda_v = \lambda_\infty - h \sqrt{C}$$

3. **Определение растворимости трудно растворимых электролитов.**  
Количественная характеристика плохо растворимых электролитов – произведение растворимости:  $\Pi_p = C_k C_a$ , где  $C_k$  и  $C_a$  – концентрации катиона и аниона. Так как соль плохо растворима, то насыщенный раствор будет бесконечно разбавленным, т.е.  $\lambda^\infty$  приблизительно равна  $\lambda_y$ , тогда:

$$C = \frac{\alpha \cdot 10^3}{l_k + l_a}$$

**Применение кондуктометрических методов анализа.**

Кондуктометрические методы анализа широко используются при исследовании мутных, окрашенных растворов, исключающих применение индикаторов, а так же позволяет контролировать готовую продукцию.

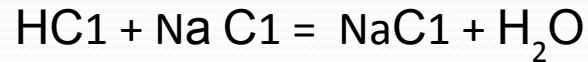
**Кондуктометрическое титрование** - это метод химического анализа, в котором концентрация электролита определяется путем измерения электропроводности. Можно титровать любое вещество, которое при титровании образует слабодиссоциированное соединение: на основании реакций нейтрализации осаждения, комплексообразования.

Электропроводность пропорциональна концентрации. Изменяется по линейному закону, а в точке эквивалентности наблюдается излом.

Рассмотрим наиболее типичные примеры:

**Титрование сильной кислоты сильным основанием.**

При титровании сильной кислоты щелочью идет реакция нейтрализации:



Вначале электропроводность определяется ионами  $\text{H}^+$ , по мере добавления щелочи, ионы  $\text{H}^+$  связываются в молекулы воды и электропроводность падает. В момент нейтрализации на графике наблюдается минимум. Эквивалентная точка соответствует электропроводности соли. По мере дальнейшего титрования в растворе увеличивается содержание ионов  $\text{OH}^-$  щелочи и электропроводность резко возрастает (см. рис.1)

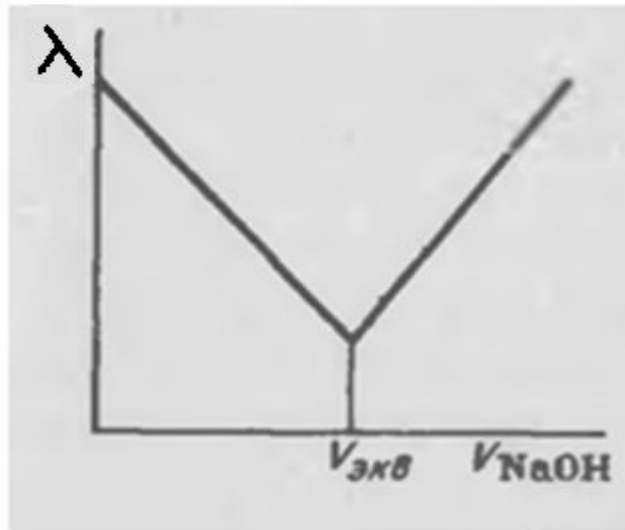


Рис.1 Графическая зависимость эквивалентной электропроводности сильной кислоты от объема прилитой щелочи.

## Титрование сильного основания слабой кислотой.

Электропроводность после достижения эквивалентного объема ( $V_{\text{экв}}$ ) растет слабо, т.к. слабая кислота диссоциирует незначительно.

Аналогичная зависимость наблюдается при титровании слабым основанием сильной кислоты. Незвестную концентрацию электролита

рассчитывают по формуле:  $N_k = V_{\text{экв}} N_{\text{щ}} / V_k$

Эквивалентный объем - это количество щелочи, необходимое для нейтрализации взятого объема кислоты (см. рис.2).

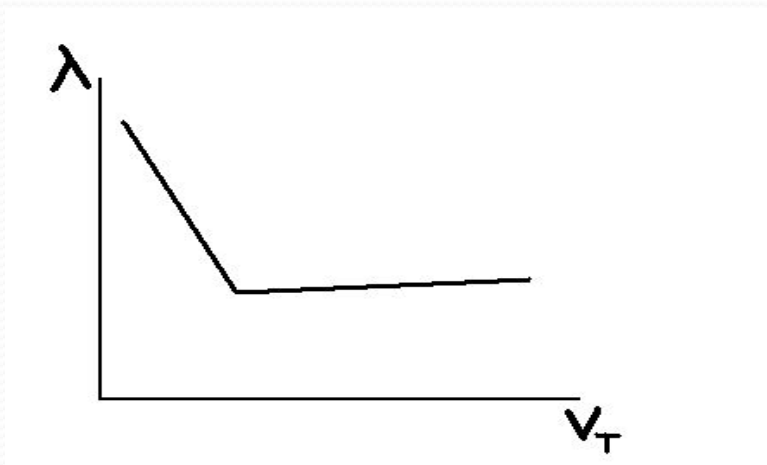


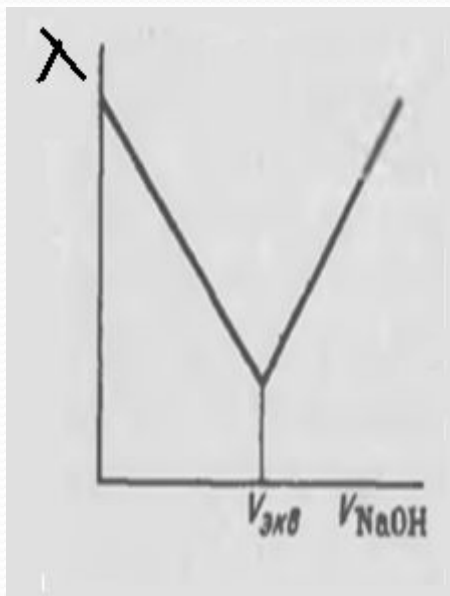
Рис.2 Кривая титрования сильного основания слабой кислотой.



## Определение солей.

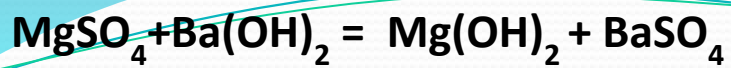
а) Титрант выбирают так, чтобы образовалось слабодиссоциированное соединение:  $\text{AgNO}_3 + \text{KCl} = \text{AgCl} + \text{KNO}_3$

Хлорид серебра выпал в осадок. В соли KCl ионы  $\text{K}^+$  замещаются на ионы  $\text{Ag}^+$ . Но подвижности ионов серебра и калия близки. Электропроводность меняется незначительно. Эквивалентная электропроводность немного уменьшается за счет разбавления раствора титрантом, до тех пор, пока все ионы  $\text{Ag}^+$  не свяжутся ионами  $\text{Cl}^-$  в осадок. Дальнейшее прибавление KCl увеличивает электропроводность (см. рис.3).



*Рис. 3 Графическая зависимость эквивалентной электропроводности от объема титранта.*

**б) Оба продукта реакции мало растворимы:**



осадок      осадок

**В начале электропроводность падает за счет уменьшения количества ионов, а потом вновь растет за счет ионов титранта ( см. рис. 3).**

**Кондуктометрический метод широко применяется для определения концентрации электролитов в растворах. При прямых кондуктометрических измерениях предварительно строится градуировочный график, выражающий зависимость электропроводимости от концентрации  $L = f(c)$ , по которому затем проводится определение концентрации электролитов в исследуемых растворах. В косвенных кондуктометрических методах измерение электропроводимости используют в качестве вспомогательного инструмента, например, для обнаружения точки эквивалентности в титриметрических методах (кондуктометрическое титрование) «в основе кондуктометрического титрования могут лежать реакция осаждения, комплексообразования, окислительно-восстановительные реакции, реакции между кислотами и основаниями. Кисотно-основное кондуктометрическое титрование основано на аномально высокой подвижности ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$ . На рис.4 приведены кривые кондуктометрического титрования различных кислот сильным основанием.**

# Особенности электрохимических реакций

В электрохимии реакции служат источником получения электрической энергии или, наоборот протекает за счет подведенного извне электроэнергии.

Электрохимические реакции отличаются от химических термодинамически и кинетически, т.к происходят на границе раздела фаз и связаны с переносом электрических зарядов через границу в виде разделенных процессов окисления и восстановления. Это гетерогенные реакции.

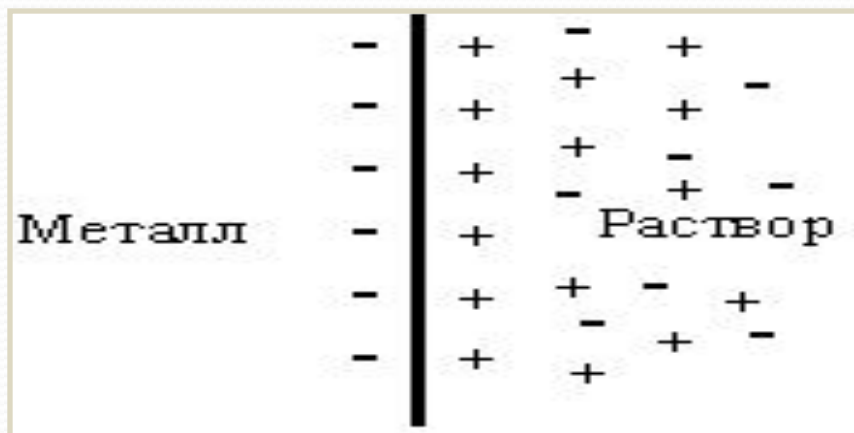
**По механизму возникновения различают:**

- контактный
- электродный
- диффузионный
- окислительно-восстановительный
- биопотенциалы

В 1800 г. Вольта установил контактный потенциал, который возникает на границе 2-х металлов за счет разной работы выхода электрона. Работой выхода электрона называется энергия, которую необходимо затратить чтобы вырвать электрон из кристаллической решетки металла.

Электродный потенциал возникает при погружении металла в раствор электролита. Наиболее простой случай, если металл погружен в раствор собственной соли.

Например: металл - Zn, а раствор -  $ZnSO_4$ . в воде соль обратимо диссоциирует:



Каждый ион гидратирован. Кристаллическая решетка металла состоит из положительно заряженных ионов, находящихся в углах и электронного газа, образованного движущимися обобществленными электронами.

При подходе  $SO_4^{2-}$  к кристаллической решетке металла, происходит отрыв иона  $Zn^{2+}$  и выход его в раствор.

Электроны остаются на поверхности металла. В результате перехода катиона в раствор, металл приобретает некоторый отрицательный заряд. Эти отрицательные заряды притягивают к себе ионы  $Zn^{2+}$  из раствора. Ионы металла из соли могут переходить из водной фазы в металлическую, если потеряют свою гидратную оболочку. Энергия, необходимая для перехода иона металла в раствор определяется работой выхода иона – это энергия, которую необходимо затратить чтобы вырвать ион из кристаллической решетки металла. На границе раздела металл/раствор образуется двойной электрический слой, в котором и возникает скачок потенциала.

Возникающее электростатическое притяжения между ионами, перешедшими в раствор, и противоположено заряженной пластинкой металла препятствует дальнейшему течению этого процесса. В системе устанавливается динамическое равновесие. Это означает, что растворение металла не прекращается, но протекает с такой же скоростью, как и обратный процесс – выделение ионов из раствора на поверхность металла.

Положение равновесия зависит от соотношения энергии работы выхода иона из металла и энергии гидратации. Это соотношение определяет знак заряда потенциала „+” или „-”.

**Металл заряжается отрицательно**, если работа выхода мала. если металл не способен к растворению, а, наоборот, превалирует процесс осаждения на металл иона из раствора соли, то металл заряжается положительно.

Электрическое поле, создаваемое зарядом металла в окружающем его растворе, вызывает неравномерное распределение ионов в объеме.

Если **металл заряжен отрицательно**, то катионы притягиваются металлом. анионы отталкиваются. По мере удаления от ионов металла в сторону глубины раствора плотность катионов уменьшается.

**Тепловое движение** ионов препятствует повышению концентрации у электрода. образуется размытый слой, который называется диффузным, т.е ДЭС, состоит из плотной и диффузной частей.

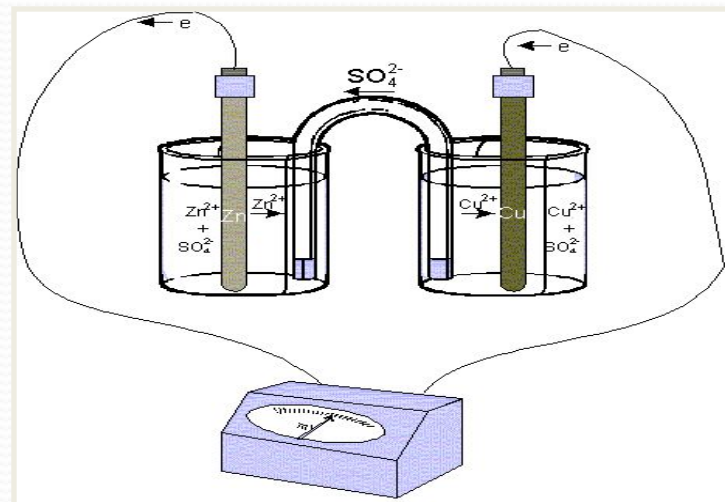
Резюме: величина электродного потенциала зависит от: прочности связи в металле и от энергии гидратации ионов; от природы растворителя; концентрации соли; характера взаимодействия частиц ДЭС.

Способность выделять ионы в раствор для каждого металла своя, специфическая. Нет двух металлов и одинаковой такой способностью, поэтому потенциалы разных металлов различны.

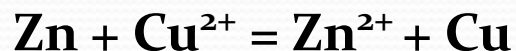
Величина электродного потенциала рассчитывается по уравнению Нернста. Она выводится из термодинамики, через работу гальванического элемента.

**Гальваническим элементом** называется система, в которой химическая энергия окислительно-восстановительного процесса превращается в электрическую. При этом процессы окисления и восстановления в системе пространственно разделены.

Примером гальванической системы может служить элемент Якоби – Даниэля, состоящий из цинкового и медного электродов, опущенных в растворы солей этих металлов.



Электрический ток в этой гальванической цепи возникает в результате реакции восстановления ионов меди цинком:



На цинковом электроде протекает процесс окисления:



А на медном процесс восстановления



Электроны накапливаются на цинковом электроде, и он заряжен отрицательно.



При наличии системы двух электродов, находящихся соответственно в растворах своих солей, между ними возникает ЭДС, равна разности двух электродных потенциалов:

$$E = e^{+} - e^{-}$$

Где  $E$  – ЭДС;

$e_{+}$  и  $e_{-}$  – потенциалы положительного и отрицательного электродов.

Чтобы ЭДС была всегда положительной, необходимо из потенциала положительного вычитать потенциал отрицательного электрода.

Уравнение Нернста для ЭДС гальванического элемента и электродного потенциала. Если рассматривать работу гальванического элемента как процесс термодинамически обратимый, то можно записать:

$$A_{\text{хим}} = -\Delta G$$

Т.е работа хим. реакции определяется изменением изобарно – изотермического потенциала электрическая работа, в свою очередь, определяется произведением:  $A_{\text{эд}} = nFE$

$$A_{\text{эд}} = nFE$$

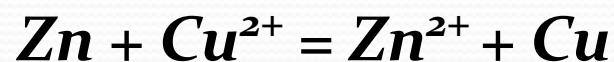
Где  $n$  – количество электронов,  $F$  – число Фарадея,  $E$  – ЭДС.

Для обратимо протекающей реакции можно записать:

$$A_{хим} = A_{эд}; \quad nFe = -\Delta G;$$

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

Для окислительно-восстановительного процесса в элементе Якоби – Даниэля:



Изобарно – изотермический потенциал будет определяться выражением:

$$-\Delta G = RT \ln K - RT \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}$$

А ЭДС гальванического элемента будет равна:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln K - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}$$

Обозначим:

$$\frac{RT}{nF} \ln K = E_0$$

Тогда поставив  $E_0$  в выражение , получим уравнение Нернста для ЭДС гальванического элемента:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}$$

Из которого следует, что величина  $E$  зависит от стандартной ЭДС  $E_0$  и соотношения активности потенциалопределяющих ионов.

Для электродных потенциалов уравнение Нернста записывается следующим образом:

$$e = e^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{кат}} \quad - \text{ для электрода обратимого с катионами}$$

$$e = e^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{ан}} \quad - \text{ для электрода обратимого с анионами}$$

Из этих уравнений следует, что величина электродного потенциала зависит от стандартного электродного потенциала  $e^0$  и активности (для разбавленных растворов- концентрации) потенциалопределяющих ионов.

Если в уравнение Нернста подставить значение постоянных величин ( $R=8,314\text{Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль})$ );  $A = 9,65\cdot 10^4 \text{ Кл/моль}$ ; стандартную температуру  $T=298\text{К}$ ) и перейти к десятичным логарифмам, его можно привести к следующему виду:

$$e = e^0 \pm \frac{0,059}{n} \ln a_{\text{ион}} \nabla$$

Для расчета значений электродного потенциала при разных температурах пользуются уравнением

$$e = e^0 \pm 2 \times 10^{-4} \ln a_{\text{ион}}$$