

Федеральное агентство по образованию
САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

И. М. Гамаюнова, М.М. Бурашникова, М.П. Смотров

ЭЛЕКТРОННЫЕ ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ ПО ЭЛЕКТРОХИМИИ

Учебное пособие для студентов Института химии
направления:

04.03.01 (020100) «Химия»

18.03.01 (240100) «Химическая технология»

20.03.01 (280700) «Техносферная безопасность»

САРАТОВ
2014

СОДЕРЖАНИЕ

Введение

Раздел 1. Теория электролитов

1.1 Теория электролитической диссоциации Аррениуса

1.2. Термодинамические свойства сильных электролитов

1.3. Неравновесные явления в растворах электролитов

Раздел 2. Электрохимия гетерогенных систем

2.1. Основные понятия в электродике

2.2. Зависимость электродного потенциала от концентрации потенциал определяющих ионов. Уравнение Нернста

2.3. Классификация электродов

2.4. Классификация электрохимических цепей

Тестовые задания

Список литературы

Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского

ВВЕДЕНИЕ

Настоящее учебное пособие предназначено для студентов химических специальностей, изучающих курс физической химии, раздел: «Электрохимия». *Электрохимия* – раздел физической химии, рассматривающий физико-химические свойства ионных систем, а также процессы и явления на границах раздела фаз с участием заряженных частиц (ионов или электронов).

Пособие содержит теоретический материал по основным разделам курса и соответствующие тестовые задания. Тестовый материал может использоваться студентами для самостоятельного контроля за качеством усвоения знаний и готовностью к итоговой аттестации.

Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского

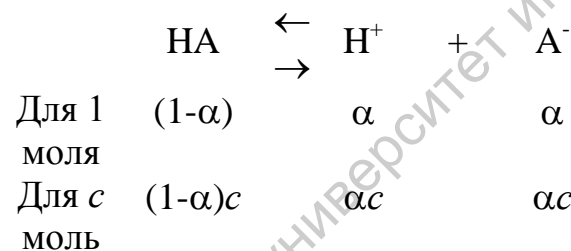
1. Теория электролитов

1.1 Теория электролитической диссоциации Аррениуса

(теория слабых электролитов)

Растворы, проводящие электрический ток, называются растворами электролитов. Их свойства отличаются от растворов неэлектролитов тем, что в большей мере понижают давление пара над раствором и температуру замерзания раствора, повышают температуру кипения и осмотическое давление. Аррениус в 1887 г. сформулировал основные положения своей теории, объясняющие эти особенности:

1. Молекулы растворенного вещества диссоциируют на ионы (катионы и анионы). Распад молекул на ионы происходит частично и характеризуется **степенью диссоциации α** , которая равна отношению числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул, введенных в раствор. Доля молекул, равная $(1-\alpha)$, остается недиссоциированной.
2. При диссоциации устанавливается динамическое равновесие между ионами и недиссоциированными молекулами:



Поэтому к процессу диссоциации применим закон действующих масс, и мы можем записать выражение для константы равновесия, которая в данном случае носит название константы диссоциации ($K_{\text{дис.}}$):

$$K_{\text{дис.}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{НА}]} \quad (1)$$

В квадратных скобках даны равновесные концентрации ионов и недиссоциированных молекул.

Если образуется один катион и один анион, то $[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = \alpha c$, а $[\text{НА}] = (1-\alpha)c$, где c – исходная концентрация раствора, и выражение закона действующих масс может быть записано следующим образом:

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

Если молярную концентрацию заменить обратной величиной – разведением ($V=1/c$; $[V]$, л/моль), то получим **закон разведения Оствальда**

$$K_{\text{дисс.}} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}, \quad (3)$$

который утверждает, что $K_{\text{дисс.}}$, как и всякая константа равновесия, не зависит ни от концентрации, ни от разведения, а определяется природой электролита и температурой. От разведения и концентрации зависит степень диссоциации α . С увеличением концентрации α уменьшается. Зависимость α от разведения носит обратный характер и представляет собой зеркальное отображение предыдущей зависимости (рис.1 а,б). Таким образом, $K_{\text{дисс.}}$ является более объективной величиной по сравнению с α .

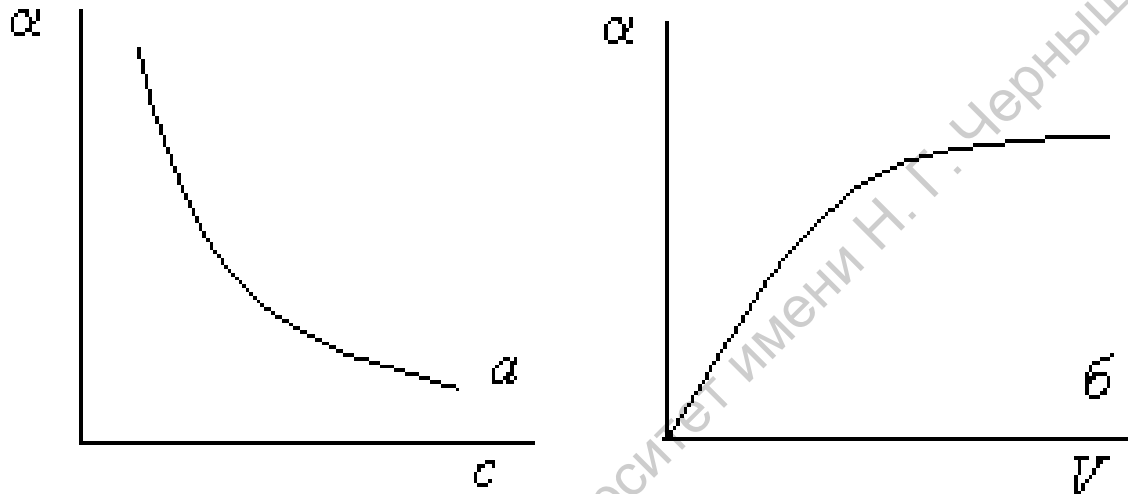


Рис.1. Зависимость степени диссоциации от концентрации (а) и разведения (б).

Существует третья характеристика – **изотонический коэффициент Вант-Гоффа (i)**, показывающий во сколько раз увеличивается число частиц (ионов и недиссоциированных молекул) по сравнению с исходной концентрацией.

Если при диссоциации одной молекулы образуется ν ионов, то

$$i = [(1-\alpha) + \nu\alpha] = [1 + \alpha(\nu-1)], \quad (4)$$

для бинарного электролита:

$$i = \frac{c(1-\alpha) + c\alpha + c\alpha}{c} \quad (5)$$

и, после упрощения: $i = 1 + \alpha$.

3. Теория Аррениуса предполагала, что ионы в растворе не взаимодействуют между собой, подобно молекулам идеального газа.

4. Теория Аррениуса позволяет определить термодинамические свойства растворов электролитов: ΔG , ΔH , ΔS и рН.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{\text{дисс.}}$$

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \text{ следовательно, можно определить } \Delta H;$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \implies \Delta S$$

Диссоциация воды



Равновесие определяется константой диссоциации

$$K_{\text{дис.}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Степень диссоциации воды очень мала, поэтому $[\text{H}_2\text{O}]$ можно считать постоянной и равной $\frac{1000}{18} = 55,5$, тогда

$$K_{\text{дис.}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

Правая часть уравнения представляет собой ионное произведение воды, левая обозначается K_w .

$$K_w = K_{\text{дис.}} \cdot [\text{H}_2\text{O}].$$

Откуда следует, что K_w зависит от температуры также, как и $K_{\text{дис.}}$. При 25°C $K_w = 1,008 \cdot 10^{-14} \approx 10^{-14}$.

В нейтральном растворе $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$. Такими величинами пользоваться неудобно и Сёренсен предложил использовать логарифмическую форму уравнения, умножив затем обе части на (-1):

$$\lg K_w = \lg[\text{H}^+] + \lg[\text{OH}^-] = -14,$$

$$-\lg K_w = -\lg[\text{H}^+] - \lg[\text{OH}^-] = 14 \text{ (при } 25^\circ\text{C)},$$

где $\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}$, $\text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-}$.

$$\text{и} \\ \text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH},$$

$\text{p}K_w$ зависит от температуры

t, °C	K_w	$\text{p}K_w$
0	$0,114 \cdot 10^{-14}$	14,94
10	$0,292 \cdot 10^{-14}$	14,53
18	$0,570 \cdot 10^{-14}$	14,24
20	$0,681 \cdot 10^{-14}$	14,17
25	$1,000 \cdot 10^{-14}$	14

По теории Аррениуса $[\text{H}^+] = c\alpha$; $\text{pH} = -\lg(c\alpha)$.

Для расчета α воспользуемся выражением для $K_{\text{дис.}}$:

$$K_{\text{дисс.}} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

Если $K_{\text{дисс.}} \leq 10^{-5}$ и $\alpha \ll 1$, то $K_{\text{дисс.}} \approx \alpha^2 c$. И, соответственно, $\alpha c = \sqrt{K_{\text{дисс.}} \cdot c}$.

В кислой среде $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ при 25°C $\text{pH} < 7$;

в щелочной среде $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ при 25°C $\text{pH} > 7$;

в нейтральной среде $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ при 25°C $\text{pH} = 7$.

Для щелочных сред $\text{pH} = \text{p}K_w - \text{pOH}$, а при 25°C $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$.

Недостатки теории Аррениуса

Теория Аррениуса оказалась применимой не для всех электролитов. Электролиты разделили на 2 группы:

Слабыми называют электролиты, которые диссоциируют не полностью и для них процесс диссоциации обратим. Степень диссоциации меняется от 0 до 1. α зависит от концентрации, а $K_{\text{дисс.}}$ не зависит.

Сильными называются электролиты, для которых процесс диссоциации не обратим, и такие электролиты диссоциируют полностью. Понятие $K_{\text{дисс.}}$ не применимо.

1. Теория не рассматривала причины электролитической диссоциации.

Кистяковский и Каблуков развили работы Аррениуса, заметив, что растворы электролитов образуются при растворении веществ с ионной кристаллической решеткой или с ковалентной полярной связью.

В 1-ом случае в узлах кристаллической решетки находятся ионы, имеющие «+» или «-» заряд. К ним притягиваются молекулы растворителя противоположно-заряженным концом (рис. 2). Возникают силы ион-дипольного взаимодействия между ионами вещества и молекулами растворителя. Если энергия ион-дипольного взаимодействия оказывается соизмеримой с энергией ион-ионного взаимодействия в кристаллической решетке, то происходит распад кристалла с образованием гидратированных (в воде) или сольватированных (в других растворителях) ионов.

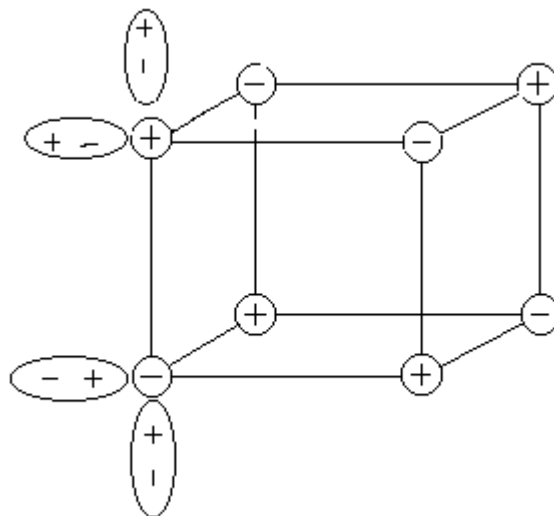
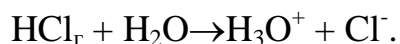


Рис.2. Механизм электролитической диссоциации.

Расчеты показали, что при взаимодействии иона с диполем растворителя происходит значительное выделение энергии (теплота сольватации или гидратации), соизмеримое с энергией разрушения кристаллической решетки. Именно поэтому ионные системы устойчивы в растворе.

Во 2-м случае соединения с ковалентной полярной связью распадаются на ионы в полярных растворителях за счет диполь-дипольного взаимодействия молекул вещества и растворителя:



2. Теория не учитывала электростатического взаимодействия между ионами в растворе. В электролитах, где α велика и c значительна, электростатическое взаимодействие существенно отражается на их свойствах, для описания которых была создана теория сильных электролитов.

1.2. Термодинамические свойства сильных электролитов

Для сильных электролитов нельзя объяснить по теории Аррениуса высокие значения α ($\alpha > 1$). Для количественного описания свойств сильных электролитов были введены новые величины: активность, средняя ионная активность, коэффициент активности, параметр стехиометричности, ионная сила раствора.

Активность (a) – это эффективная (реальная) концентрация раствора электролита, учитывающая электростатическое взаимодействие ионов.

Активность - формальная величина, которая, будучи подставлена в термодинамическое уравнение для идеальных растворов вместо концентрации, делает их применимыми для реальных растворов.

$$\begin{aligned}\mu_{p-p}^{\text{ид.}} &= \mu^0 + RT \ln c \\ \mu_{p-p}^{\text{реал.}} &= \mu^0 + RT \ln a\end{aligned}$$

при этом постулируется, что $\lim_{c \rightarrow 0} \frac{a}{c} \rightarrow 1$, т.е. активность совпадает с концентрацией.

В более концентрированных растворах отношение $\frac{a}{c} = f$, f – коэффициент активности, показывающий меру отклонения свойств реальных растворов от идеальных.

$$a = f \cdot c,$$

т.к. в растворе существуют ионы обоих знаков, то

$$a_+ = f_+ \cdot c_+$$

$$a_- = f_- \cdot c_-$$

Экспериментально определить a_+ и a_- нельзя, так как нельзя приготовить электролит, состоящий из ионов только одного знака, поэтому было введено понятие средней ионной активности и среднего ионного коэффициента активности:

$$a_{\pm} = \left(a_{+}^{v_{+}} \cdot a_{-}^{v_{-}} \right)^{1/v},$$

$$f_{\pm} = \left(f_{+}^{v_{+}} \cdot f_{-}^{v_{-}} \right)^{1/v},$$

где v_{+} и v_{-} - соответственно число катионов и анионов, на которые распадается одна молекула; $v=v_{+}+v_{-}$.

Рассмотрим связь средней ионной активности электролита $M_{v_{+}A_{v_{-}}}$ с концентрацией и средним ионным коэффициентом активности. Учитывая, что $c_{+} = v_{+} \cdot c$, а $c_{-} = v_{-} \cdot c$, (например, для $ZnCl_2$ $v_{+}=1$, $v_{-}=2$, $c_{+}=c$, $c_{-}=2c$) имеем:

$$a_{\pm} = \underbrace{\left(v_{+}^{v_{+}} \cdot v_{-}^{v_{-}} \right)^{1/v}}_L \underbrace{\left(c^{v_{+}} \cdot c^{v_{-}} \right)^{1/v}}_c \underbrace{\left(f_{+}^{v_{+}} \cdot f_{-}^{v_{-}} \right)^{1/v}}_{f_{\pm}} = Lc f_{\pm}$$

L – коэффициент асимметрии электролита, зависящий от типа электролита.

Рассмотрим расчет L для различных типов электролитов:

электролит		L
1-1 NaCl, BaSO ₄		$(1^1 \cdot 1^1)^{1/2} = \sqrt[2]{1} = 1$
2-1 Na ₂ SO ₄ $v_{+} = 2, v_{-} = 1$	1-2 MgCl ₂ $v_{+} = 1, v_{-} = 2$	$(1^1 \cdot 2^2)^{1/3} = \sqrt[3]{4} = 1,587$
2-3 Al ₂ (SO ₄) ₃ $v_{+} = 2, v_{-} = 3$	3-2 Mg ₃ (PO ₄) ₂ $v_{+} = 3, v_{-} = 2$	$(3^3 \cdot 2^2)^{1/5} = \sqrt[5]{108} = 2,551$
1-3 AlCl ₃ $v_{+} = 1, v_{-} = 3$	3-1 Na ₃ PO ₄ $v_{+} = 3, v_{-} = 1$	$(3^3 \cdot 1^1)^{1/4} = \sqrt[4]{27} = 2,28$

Таким образом, для расчета средней ионной активности можно воспользоваться формулой:

$$a_{\pm} = Lc f_{\pm},$$

а для расчета общей активности: $a = (a_{\pm})^v = (Lc f_{\pm})^v$.

Льюис и Рендал установили эмпирический закон, по которому **средний ионный коэффициент активности является универсальной функцией ионной силы раствора для однопипных электролитов:**

$$\lg f_{\pm} = -h\sqrt{J} \quad \text{при } c < 0,01M.$$

Брендстед нашел коэффициент пропорциональности $h=0,5$: $\lg f_{\pm} = -0,5\sqrt{J}$.

Ионная сила раствора (I) – напряженность поля, создаваемая всеми ионами в растворе. Ионной силой называют полусумму произведений концентрации каждого иона на квадрат его заряда:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2.$$

Примеры расчета ионной силы для различных электролитов.

а) 0,1 М NaCl

$$I = \frac{1}{2} \left(c_{Na^+} \cdot z_{Na^+}^2 + c_{Cl^-} \cdot z_{Cl^-}^2 \right) = \frac{1}{2} \left(0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2 \right) = 0,1 \text{ т.е. } I=c.$$

б) 0,1 М Na₂SO₄

$$I = \frac{1}{2} \left(c_{Na^+} \cdot z_{Na^+}^2 + c_{SO_4^{2-}} \cdot z_{SO_4^{2-}}^2 \right) = \frac{1}{2} \left(0,1 \cdot 2 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^2 \right) = 0,3, \text{ т.е. } J=3c,$$

где $c_{Na^+} = \nu_+ c = 2 \cdot 0,1 = 0,2$; $c_{SO_4^{2-}} = \nu_- \cdot c = 0,1$, т.к. диссоциация соли выглядит следующим образом:



Теория сильных электролитов. Закон Дебая-Хюккеля

Для теоретического расчета f_{\pm} используют **теорию Дебая-Хюккеля** для сильных электролитов, созданную в 1924 г. По этой теории распределение ионов в растворе определяется действием электростатических сил притяжения и отталкивания, а также хаотическим (тепловым) движением частиц. В результате действия этих сил **вокруг каждого иона (центрального) образуется ионная атмосфера, состоящая, преимущественно, из ионов противоположного знака** (рис.3.). Все ионы в растворе равноценны, и каждый ион является одновременно и центральным и входит в ионную атмосферу других ионов. В целом каждая ионная атмосфера электронейтральна и симметрична, т.е. заряд центрального иона равен по величине и противоположен по знаку заряду сферы.

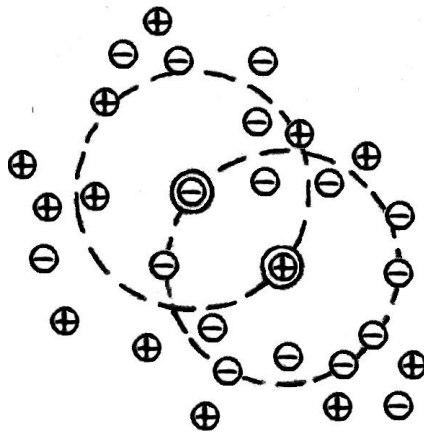


Рис.3. Распределение зарядов в ионной атмосфере

Поскольку все ионы двигаются хаотически, то сфера существует некоторое конечное время, называемое *временем релаксации* τ . Это такое время, в течение которого ионная атмосфера еще существует, если из нее удалить центральный ион.

Ионная атмосфера характеризуется *эффективным радиусом* r .

Эффективный радиус – это такое расстояние от центрального иона, на которое нужно поместить заряд, равный заряду ионной атмосферы, чтобы между ним и центральным ионом было бы такое же взаимодействие как между центральным ионом и всей ионной атмосферой

или

эффективный радиус – это такое расстояние, на котором заряд сферы падает в e раз.

Эффективный радиус зависит от температуры, концентрации и диэлектрической проницаемости растворителя, для $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ эта зависимость выражается уравнением:

$$r = 1,989 \cdot 10^{-10} \sqrt{\frac{\varepsilon T}{J}} \text{ [см]}, \text{ где}$$

J – ионная сила раствора, ε – диэлектрическая постоянная растворителя, T – температура, К.

Эффективный радиус будет увеличиваться при росте ε и T (атмосфера расплывается), и будет сжиматься при росте ионной силы (концентрации).

Существует три приближения теории Дебая-Хюккеля.

I. Уравнение в *первом приближении* имеет вид:

$$\lg f_{\pm} = -h |z_+ z_-| \sqrt{J}, \quad c \leq 0,01 \text{ M.}$$

В данном приближении частицы считаются материальными точками, т.е. авторы пренебрегают их размерами, а диэлектрические постоянные раствора и растворителя считают равными. При 298 К параметр h принимает значение 0,512. Для 1-1 валентного электролита уравнение Дебая-Хюккеля в первом приближении совпадает с эмпирическим уравнением Льюиса-Рендала.

II. Для растворов с концентрацией $c=0,01 \div 0,1$ выполняется уравнение во *2-ом приближении*:

$$\lg f_{\pm} = - \frac{h|z_+z_-|\sqrt{J}}{1 + aB\sqrt{J}}.$$

В этом случае учитывают размеры частиц и силы отталкивания между ионами: a – минимальное расстояние, на которое могут сблизиться ионы; для водных растворов $aB \approx 1$. Поэтому используется уравнение:

$$\lg f_{\pm} = - \frac{h|z_+z_-|\sqrt{J}}{1 + aB\sqrt{J}}$$

(Уравнение Гюнтельберга).

III. Для растворов с концентрацией $c \geq 0,1$ М используют уравнение в 3-ем приближении:

$$\lg f_{\pm} = - \frac{h|z_+z_-|\sqrt{J}}{1 + aB\sqrt{J}} + CJ,$$

в котором константа C не имеет определенного физического смысла. Это эмпирическая константа, но наличие второго положительного слагаемого позволило получить зависимость $\lg f_{\pm}$ от \sqrt{J} , проходящую через минимум, близкую к экспериментальной.

Увеличение коэффициента активности с ростом концентрации связывают с уменьшением диэлектрической проницаемости воды, что приводит к росту сил отталкивания между ионами. В данном случае учитывают не только притяжение, но и отталкивание частиц в растворе; а $\epsilon_{p-ра} \neq \epsilon_{p-рителья}$.

Экспериментальная и теоретическая зависимости $\lg f_{\pm}$ от ионной силы раствора представлены на рисунке 4.

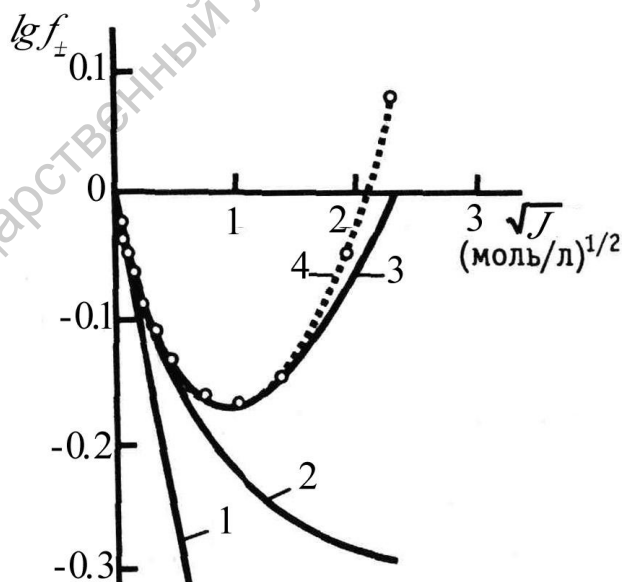


Рис.4. Зависимость среднего ионного коэффициента активности от ионной силы в водном растворе NaCl: 1,2,3 – теоретические зависимости для 1-го, 2-го и 3-его приближений соответственно; 4 – экспериментальные данные

1.3. Неравновесные явления в растворах электролитов

Теории Дебая-Хюккеля и Аррениуса служат для описания равновесных свойств растворов электролитов. В равновесном состоянии ионы хаотически движутся в объеме электролита. *Неравновесные свойства обусловлены направленным перемещением ионов в растворе*, которое может быть вызвано двумя причинами: *диффузией и миграцией*. Причиной диффузии является наличие градиента концентрации $\text{grad}c$, причем диффузия происходит из раствора с большей концентрацией в раствор с меньшей. Причиной миграции ионов является наличие градиента электрического потенциала $\text{grad}\phi$. *Явление миграции лежит в основе электропроводности*. Различают проводники 1-го и 2-го рода. **Проводники 1-го рода** – это металлы, в которых перенос электрического тока осуществляется электронами. **Проводники 2-го рода** – электролиты, в них перенос электричества осуществляется катионами и анионами.

Проводники 1-го рода характеризуются величиной **удельной электропроводности** χ или удельным сопротивлением ρ , которые связаны формулой $\chi=1/\rho$. Удельная электропроводность – это электропроводность проводника длиной в 1 м и сечением 1 м^2 . Из формулы $R=\rho(l/S)$ понятна размерность $[\chi]$, $\text{Ом}^{-1}\text{ м}^{-1}$.

Для проводников 2-го рода наряду с удельной электропроводностью (электропроводность 1 м^3 раствора), используют понятие эквивалентной электропроводности. **Эквивалентная электропроводность** (λ) – это электропроводность объема раствора, заключенного между двумя плоскопараллельными электродами, находящимися на расстоянии l м, и содержащего l г-экв растворенного вещества. Размерность $[\lambda]$, $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{ м}^2\cdot\text{ г-экв}^{-1}$. Связь между удельной и эквивалентной электропроводностями дается уравнением:

$$\lambda = \frac{\chi}{z_+ \nu_+ c} = \frac{\chi}{z_- \nu_- c}, \text{ где } z_+ \nu_+ = z_- \nu_- = n; n - \text{число эквивалентов, } c - \text{концентрация, моль/м}^3.$$

Зависимость удельной электропроводности от концентрации

Эту зависимость отображает график на рис.5. Как видно из рисунка, с ростом концентрации как в слабых, так и в сильных электролитах значения удельной электропроводности проходят через максимум.

В слабых электролитах удельная электропроводность определяется числом ионов в растворе. В разбавленных растворах, где α близка к 1, с ростом концентрации увеличивается число ионов в растворе и растет удельная электропроводность. Однако, когда концентрация увеличивается, то начинает падать степень диссоциации и, следовательно, удельная электропроводность также уменьшается.

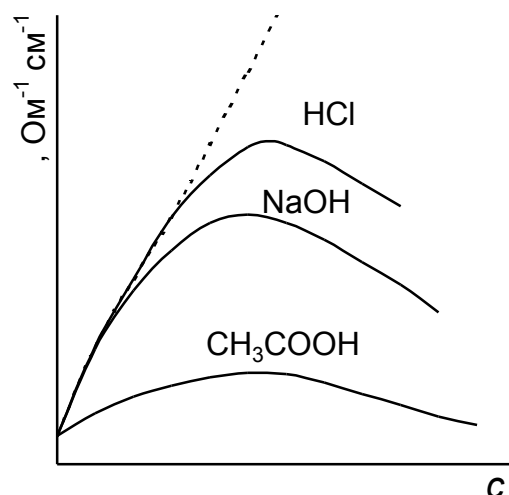


Рис.5. Зависимость удельной электропроводности κ в водных растворах от концентрации

Для сильных электролитов, которые диссоциированы полностью при любых концентрациях, по мере увеличения концентрации можно было ожидать постоянного увеличения удельной электропроводности, на практике же при некоторых концентрациях наблюдается спад, что связано с тормозящим влиянием ионной атмосферы. Оно проявляется в виде двух эффектов.

1. Электрофоретический эффект. Центральный ион и ионная атмосфера под действием внешнего поля двигаются в противоположных направлениях (центральный ион движется «против течения») (рис.6а). Из скорости движения центрального иона вычитается скорость движения ионной атмосферы.

2. Релаксационный эффект. При движении центрального иона нарушается шаровая симметрия. Центральный ион уже переместился на новое место, а старая ионная атмосфера еще существует некоторое время, и уже образуется новая ионная атмосфера (рис.6б). За счет наложения старой и новой сфер возникает возвращающий эффект, который стремится оттянуть центральный ион назад.

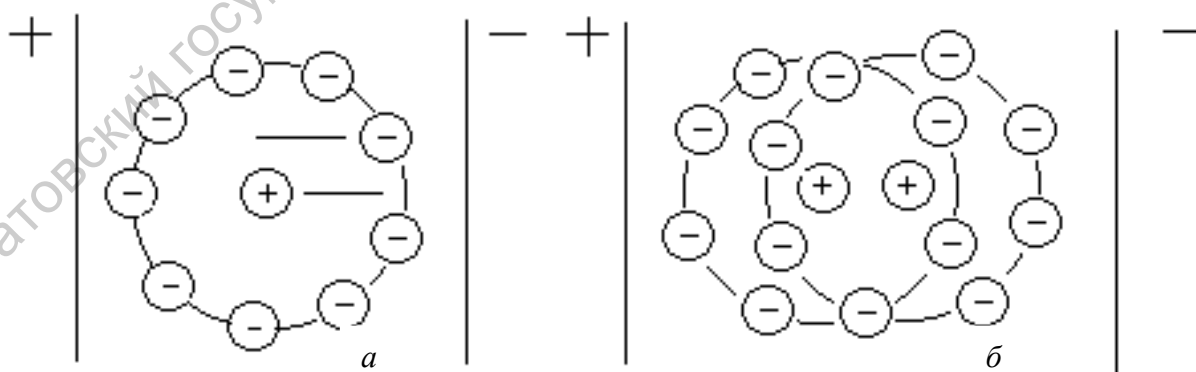


Рис.6 Проявление электрофоретического (а) и релаксационного (б) эффектов тормозящего влияния ионной атмосферы.

Существуют экспериментальные способы проверки существования ионной атмосферы.

1. **Эффект Вина:** если на систему наложить поле постоянного тока с напряженностью порядка $2 \cdot 10^5$ В/см, то центральный ион начинает двигаться с такой большой скоростью, что вокруг него не успевает образовываться ионная атмосфера, исчезают оба тормозящих эффекта, и $\lambda_v \rightarrow \lambda_\infty$. Диссоциируют полностью даже слабые электролиты.
2. **Эффект Дебая-Фалькенгагена:** при наложении на систему поля переменного тока высокой частоты ($2 \div 4$ МВ/м = $(2 \div 4) \cdot 10^6$ В/м) в силу того, что ионы в ионной атмосфере только колеблются вокруг своего центра тяжести, центральный ион перескакивает из одной сферы в другую, симметричность атмосферы не нарушается. В данном случае исчезает релаксационный эффект, а электрофоретический остается. Была выяснена доля торможения, связанная с каждым из этих эффектов. Было установлено, что на электрофоретический эффект приходится $2/3$ и на релаксационный эффект $1/3$ от общего торможения.

Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации

С увеличением разведения эквивалентная электропроводность как сильных, так и слабых электролитов возрастает и достигает некоторого предельного значения, которое называется эквивалентной электропроводностью при бесконечном разведении (λ_∞) (см. рис. 7).

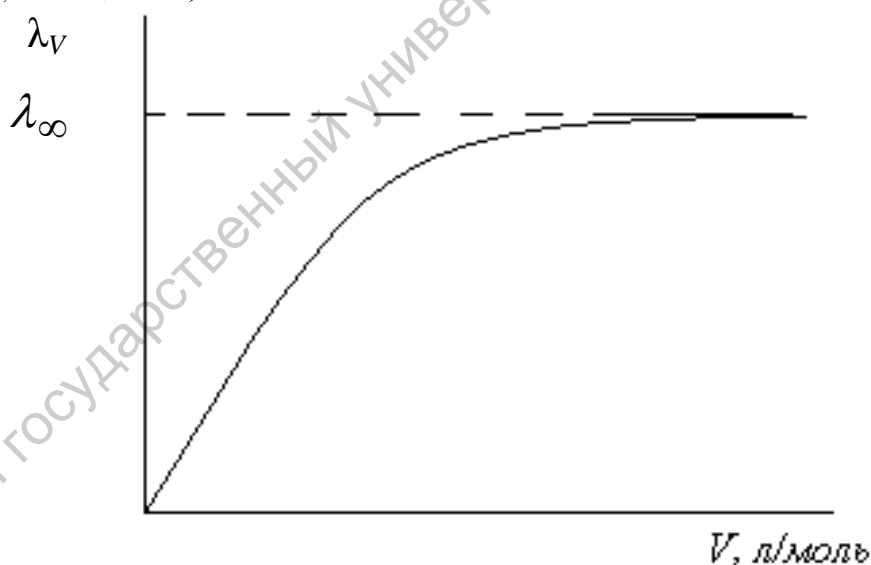


Рис. 7. Зависимость эквивалентной электропроводности от разведения.

Для слабых электролитов были найдены линейные координаты, отражающие взаимосвязь между эквивалентной электропроводностью при данном разведении (λ_v) и концентрацией электролита (см. рис. 8). Преобразуя выражение

$$K_{\text{дисс.}} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

при условии, что $K_{\text{дис.}} \leq 10^{-5}$ и $\alpha \ll 1$, получаем $K_{\text{дис.}} \approx \alpha^2 c$, отсюда $\alpha^2 = K_{\text{дис.}}/c$, $\alpha = \sqrt{\frac{K}{c}}$.

Прологарифмируем последнее:

$$\lg \alpha = \frac{1}{2} \lg K - \frac{1}{2} \lg c.$$

Так как $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$, то имеем $\lg \alpha = \lg \lambda_v - \lg \lambda_\infty$ и, следовательно

$$\lg \lambda_v = \lg \lambda_\infty + \frac{1}{2} \lg K - \frac{1}{2} \lg c.$$

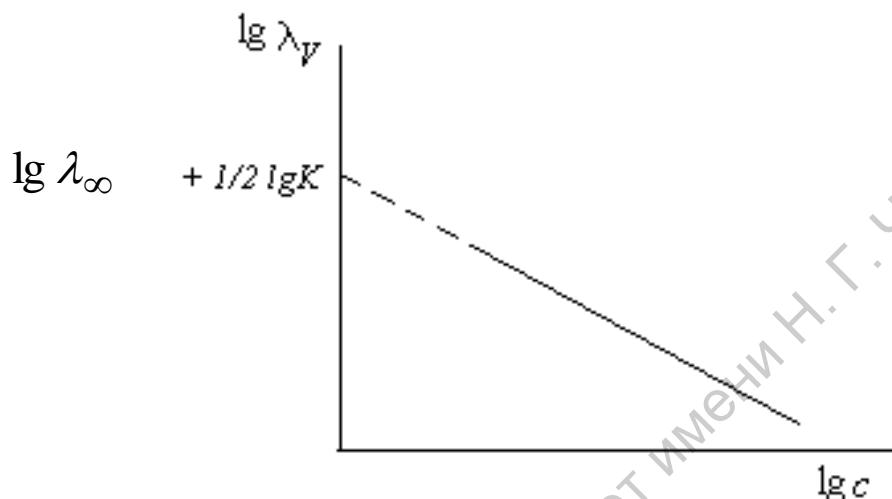


Рис.8. Зависимость эквивалентной электропроводности водных растворов слабых электролитов от концентрации

Для *сильных электролитов* Кольрауш нашел эмпирическую зависимость

$$\lambda_v = \lambda_\infty - A\sqrt{c},$$

где A учитывает релаксационный и электрофоретический эффекты (рис. 9). Таким образом, экстраполируя зависимость $\lambda_v = f(\sqrt{c})$ на нулевую концентрацию, можно получить значение λ_∞ экспериментально.

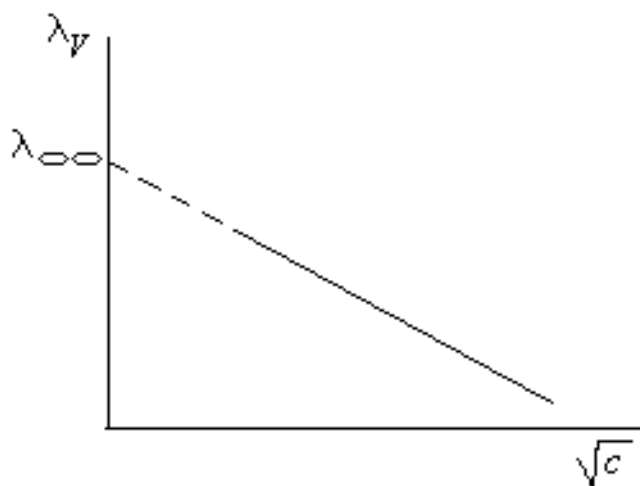


Рис.9. Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации в сильных электролитах.

Закон Кольрауша

Кольрауш вывел закон *независимого движения ионов*, связывающий эквивалентную электропроводность при бесконечном разведении с ионными подвижностями:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^{+} + \lambda_{\infty}^{-}$$

Для сильных электролитов это означает, что $\alpha=1$; $\lambda_{\nu} = \lambda^{+} + \lambda^{-}$ и $\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^{+} + \lambda_{\infty}^{-}$ для любых концентраций.

Для слабых электролитов:

для бесконечно разбавленных растворов $\alpha=1$ и $\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^{+} + \lambda_{\infty}^{-}$.

При $\alpha < 1$ (более концентрированные растворы)

$$\lambda_{\nu} = \alpha(\lambda_{\infty}^{+} + \lambda_{\infty}^{-})$$

$$\lambda_{\nu} = \alpha \lambda_{\infty},$$

откуда $\alpha = \frac{\lambda_{\infty}}{\lambda_{\nu}}$, что позволяет по эквивалентной электропроводности определить степень диссоциации.

2. Электрохимия гетерогенных систем

2.1. Основные понятия в электродике

Электродом называется совокупность двух фаз, являющихся проводниками 1-го и 2-го рода, например, металл|электролит или полупроводник|электролит.

Электрохимической цепью (гальваническим элементом) называется совокупность последовательно соединенных проводников, из которых хотя бы один является проводником второго рода, т.е. электролитом.

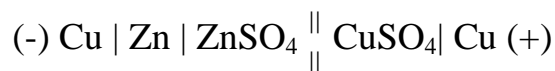
Электрохимическая цепь называется **правильно разомкнутой**, если она начинается и заканчивается одним и тем же металлом

Количественной характеристикой электрохимической цепи является **электродвижущая сила – э.д.с.** Э.д.с. – это разность потенциалов на концах **правильно разомкнутой, равновесной цепи**, т.е. это наибольшая разность потенциалов, которая достигается тогда, когда через гальванический элемент не протекает ток. По этой причине измерение э.д.с. возможно либо компенсационным методом, либо с использованием высокоомного вольтметра.

Правила записи электрохимической цепи:

- 1) слева записывают или водородный, или отрицательный электрод: сначала материал электрода, затем электролит; справа – положительный электрод в обратном порядке: сначала электролит, затем материал электрода.
- 2) материал электрода отделяется от электролита сплошной вертикальной чертой; если электрод состоит из двух фаз, то они разделяются запятой (например, серебро покрыто своей плохорастворимой солью Ag, AgCl); различные растворы отделяются либо одной вертикальной пунктирной линией, если на их границе возникает диффузионный потенциал $\Delta\phi_{\text{диф}}$, либо двумя пунктирными линиями, если диффузионный потенциал отсутствует

Пример:

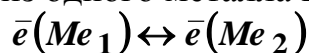


отвечает элементу Даниэля-Якоби, составленному из медного электрода в растворе сульфата меди и цинкового электрода в растворе сульфата цинка. Диффузионный потенциал на границе двух растворов отсутствует.

Скачки потенциала на различных межфазных границах.

Э.д.с. является отражением процессов, протекающих на всех границах контактирующих фаз. В электрохимической цепи могут контактировать следующие фазы: металл – металл, металл-раствор и раствор – раствор. Э.д.с. равна сумме скачков потенциала на всех этих границах.

Граница металл 1 – металл 2. В этом случае скачок потенциала возникает в результате перехода электронов из одного металла в другой.

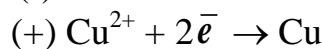
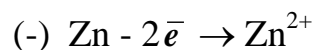


Процесс будет происходить до тех пор, пока не установится состояние равновесия, которое характеризуется равенством электрохимических потенциалов электрона в двух фазах: $\tilde{\mu}_{\bar{e}}^{\text{Me}_1} = \tilde{\mu}_{\bar{e}}^{\text{Me}_2}$. Электрохимический потенциал представляет собой сумму химической и электрической работ:

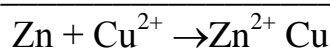
$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + zF\varphi^\alpha$$

Граница металл - раствор

В гальваническом элементе присутствуют две границы металл –раствор. На одной из них (на отрицательном электроде) протекает процесс окисления, на другой (на положительном электроде) – процесс восстановления. Например, в элементе Даниэля-Якоби протекают две полуреакции:



суммарная реакция:



Таким образом, гальванический элемент состоит из двух полуэлементов, и его э.д.с. при отсутствии диффузионного потенциала равна разности потенциалов положительного и отрицательного электродов:

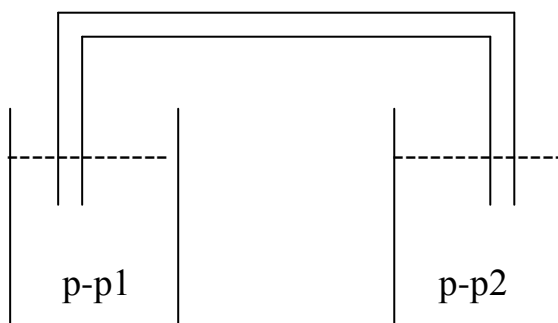
$$\varepsilon = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} \quad \text{или} \quad \varepsilon = E_+ - E_-$$

В случае существования $\Delta\varphi_{\text{диф}}$, он также вносит свой вклад в э.д.с. цепи:

$$\varepsilon = E_+ - E_- \pm \Delta\varphi_{\text{диф}}$$

Отметим, что э.д.с. - всегда величина положительная.

раствором соли, чаще всего KCl. Для того чтобы раствор не вытекал, его желируют с помощью агар-агара. Концы моста опускают в два раствора.

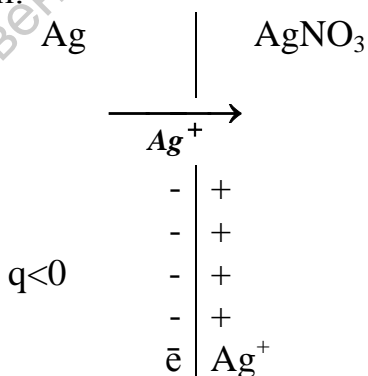


Концентрация KCl_{нас} велика, она составляет 400 г/л, поэтому на границе KCl – p-p 1 или KCl – p-p 2 диффундировать будут только ионы K⁺ и Cl⁻, для них градиент концентраций будет больше, чем для других ионов. Но их подвижности близки и на каждом конце $\Delta\varphi_{\text{диф}} \approx 0$, а на двух конца солевого моста они компенсируют друг друга. Солевой мост одновременно служит электролитическим ключом между растворами 1 и 2.

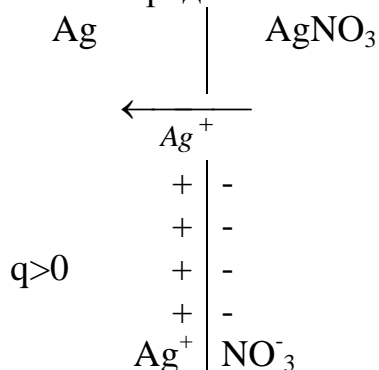
Граница металл-раствор.

Рассмотрим границу Me – раствор своей соли, например Ag – AgNO₃. Обе фазы содержат одну частицу – ион Ag⁺. Его энергетическое состояние в этих фазах различно.

1. Если $\tilde{\mu}_{\text{Ag}^+}^{\text{Ag}} > \tilde{\mu}_{\text{Ag}^+}^{\text{AgNO}_3}$, ионы Ag⁺ переходят из металла в раствор, процесс идет вплоть до выравнивания электрохимических потенциалов. Поверхность Ag заряжается отрицательно за счет избыточных электронов, которые притягивают к поверхности перешедшие в раствор ионы Ag⁺. На границе Me | раствор возникает двойной электрический слой.



2. Если $\tilde{\mu}_{Ag^+}^{Ag} < \tilde{\mu}_{Ag^+}^{AgNO_3}$, возникает другая ситуация, когда ионы Ag^+ будут переходить из раствора на поверхность металла, которая в данном случае приобретет положительный заряд.



Электродный потенциал

Экспериментально можно определить лишь э.д.с. цепи, т.е. разность потенциалов, но потенциал каждого из электродов в отдельности определить нельзя, так как одному значению ε по уравнению $\varepsilon = E_+ - E_-$ могут соответствовать различные значения E_+ и E_- . Если же потенциалу одного из электродов условно приписать значение, равное нулю, то потенциал другого электрода приобретает определенное численное значение в выбранной условной шкале, равное э.д.с. цепи. Для водных систем в качестве условного нуля при всех температурах принят потенциал стандартного водородного электрода.

Стандартный водородный электрод представляет собой платиновую пластину, покрытую платиновой чернью, опущенную в раствор соляной или серной кислоты с активностью ионов водорода, равной единице или $a_{\pm} = 1$, и омываемую газообразным водородом под давлением 1 атм. (рис. 10)

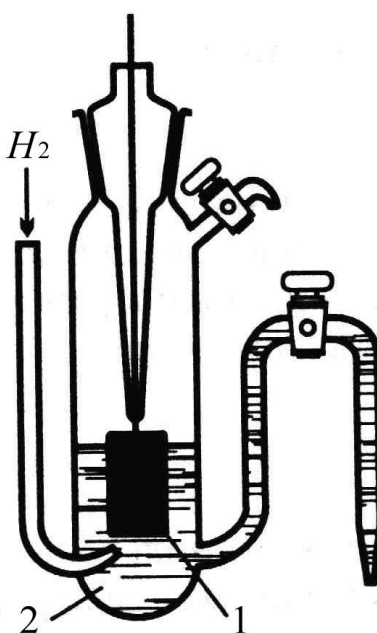
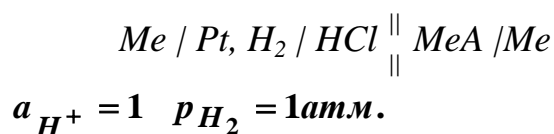


Рис. 10. Схема водородного электрода; 1 – пластина из платинированной платины, 2 – раствор кислоты.

Таким образом, электродным потенциалом называют э.д.с. цепи, составленной из стандартного водородного и исследуемого электродов при условии отсутствия диффузионного потенциала. Эту цепь можно представить следующим образом:



Стандартный водородный электрод записывается в схеме слева, а исследуемый – справа. Потенциал исследуемого электрода считается положительным, если в паре с водородным электродом на нем протекает процесс восстановления (присоединения электронов), и отрицательным, если идет процесс окисления (отдачи электронов).

В справочниках приведены стандартные значения электродных потенциалов (E^0), т.е. значения электродных потенциалов при активностях ионов, равных единице. При этом полуреакции, приводящие к возникновению электродного потенциала, всегда записываются в направлении восстановления, т.е. в левой части уравнения находятся компоненты в окисленной форме, а в правой – в восстановленной.

Электрод	Полуреакция	$E^0, \text{В}$
Al^{3+} / Al	$Al^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow Al$	-1,662
Zn^{2+} / Zn	$Zn^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Zn$	-0,763
Fe^{2+} / Fe	$Fe^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Fe$	-0,440
Cu^{2+} / Cu	$Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu$	0,337
Cu^{1+} / Cu	$Cu^{1+} + \bar{e} \rightarrow Cu$	0,521
Ag^+ / Ag	$Ag^+ + \bar{e} \rightarrow Ag$	0,779

Знак минус перед величиной электродного потенциала означает, что в цепи с водородным электродом на данном электроде протекает не восстановление, а окисление, т.е. процесс, противоположный указанной выше полуреакции. Знак «+» означает, что протекает записанная реакция. Водородная шкала потенциалов является термодинамической.

Знание электродных потенциалов позволяет судить о направлении протекания окислительно-восстановительного процесса на том или ином электроде в любой электрохимической цепи

На практике не всегда удобно использовать водородный электрод для измерения потенциалов отдельных электродов. Для этих целей используют электроды, потенциал которых имеет строго определенное постоянное значение и измерен относительно стандартного водородного электрода. Их называют электродами сравнения. Измеренные относительно них значения электродных потенциалов могут быть легко пересчитаны на водородную шкалу потенциалов.

2.2. Зависимость электродного потенциала от концентрации потенциал определяющих ионов. Уравнение Нернста

Электродный потенциал зависит от природы окисленной и восстановленной форм и от концентрации электролита. Эта зависимость передается **уравнением Нернста**, которое в общем случае имеет вид:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}},$$

где E - потенциал электрода; E^0 - стандартный электродный потенциал, это потенциал электрода при активностях равных 1, он зависит только от природы веществ и не зависит от концентрации; R - универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/(моль К)); T - температура в градусах К; n - число электронов, принимающих участие в электродной реакции; F - постоянная Фарадея (96500 Кл/г-экв); a_{ox} и a_{red} - активности окисленной и восстановленной форм, соответственно. При 298 К и переходе от натурального к десятичному логарифму уравнение Нернста выглядит следующим образом:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}}.$$

Ионы, участвующие в электродной реакции и влияющие на потенциал электрода, называются **потенциалопределяющими**.

2.3. Классификация электродов.

По природе окисленной и восстановленной форм электроды делят на электроды I рода, электроды II рода и окислительно-восстановительные электроды.

Электроды I рода представляют собой металл, находящийся в равновесии со своим ионом, металл, обратимый относительно своего иона.

Если металл обратим относительно своего катиона, то на нем устанавливается равновесие $Me^{z+} + z e^- \leftrightarrow Me$. В этом случае уравнение Нернста имеет вид:

$$E_{Me^{z+}/Me} = E^0_{Me^{z+}/Me} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me^{z+}}}{a_{Me}} = E^0_{Me^{z+}/Me} + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}}$$

Отметим, что активности чистых индивидуальных веществ (т.е. не сплавов и не амальгам) в конденсированном агрегатном состоянии принимаются равными константе и вносятся в значение стандартного электродного потенциала; для газов концентрацию выражают через парциальные давления.

Примеры:

1) Cu в растворе CuSO₄ - металл погружен в раствор, содержащий катион своего металла. Электродная реакция $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Cu}$. Потенциал электрода определяется выражением:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}$$

или при 298 К

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}}.$$

2) в раствор CuSO₄ погружен медный электрод, представляющий собой либо сплав с другим металлом, либо амальгаму меди Cu(Hg). В этом случае природа реакции не меняется, но активность металла в сплаве или амальгаме нельзя считать постоянной, и уравнение Нернста имеет вид:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu(Hg)}}}.$$

3) существует несколько металлов, обратимых относительно своего аниона, например Se с электродной реакцией: $\text{Se} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Se}^{2-}$.

$$E_{\text{Se}/\text{Se}^{2-}} = E_{\text{Se}/\text{Se}^{2-}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Se}}}{a_{\text{Se}^{2-}}} = E_{\text{Se}/\text{Se}^{2-}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Se}^{2-}}.$$

В общем виде для электродов I рода формулу Нернста можно записать следующим образом:

$$E = E^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i}{a_{\text{Me}}},$$

где z_i – заряд потенциалоопределяющих ионов с учетом знака, численно равный числу электронов, принимающих участие в электродной реакции; a_i – активность потенциалоопределяющих ионов.

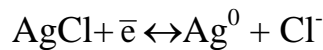
Электроды II рода

1) металл, покрытый труднорастворимой солью этого же металла, погруженный в раствор, содержащий анионы этой соли, например, хлорсеребряный электрод $\text{Cl}^- | \text{AgCl}, \text{Ag}$.

2) металл, покрытый своим трудно растворимым оксидом или гидроксидом, погруженный в раствор, содержащий ионы OH⁻, например, $\text{OH}^- | \text{Cd(OH)}_2, \text{Cd}$ или $\text{OH}^- | \text{HgO}, \text{Hg}$ электроды. Последний называется окисно-ртутным электродом и используется в качестве электрода сравнения в щелочных средах.

Хлорсеребряный электрод $\text{Cl}^- | \text{AgCl}, \text{Ag}$.

Электродная реакция:



Уравнение Нернста имеет вид:

$$E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl,Ag}} = E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl,Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Ag}} a_{\text{Cl}^-}} = E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl,Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

В этом электроде существует граница $\text{Ag}^+|\text{Ag}$ - граница I рода, и если рассмотреть этот электрод как электрод I рода, то имеем:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+},$$

но AgCl - плохорастворимое соединение, и активность ионов серебра зависит от активности электролита, т.к. связана с активностью ионов хлора через произведение растворимости: $\text{ПР} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = \text{const}$ при постоянной температуре. Отсюда

$a_{\text{Ag}^+} = \frac{\text{ПР}}{a_{\text{Cl}^-}}$ и, следовательно,

$$E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl,Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\text{ПР}}{a_{\text{Cl}^-}} = \underbrace{E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \text{ПР}}_{E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl,Ag}}^0} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

$E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl,Ag}}^0$ объединяет два слагаемых, каждый из которых зависит только от

природы участников реакции и не зависит от их концентрации.

Таким образом, хлорсеребряный электрод является обратимым как относительно катиона, так и относительно аниона.

Хлорсеребряный электрод, в котором электролитом служит насыщенный раствор KCl , имеет потенциал по водородной шкале $E=0,201$ В, широко используется в качестве электрода сравнения.

В общем случае стандартные электродные потенциалы электродов I-го и II-го рода для одного и того же металла связаны соотношением:

$$E_{\text{IIp}}^0 = E_{\text{Ip}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \text{ПР},$$

где $n = z_+ \nu_+ = z_- \nu_-$.

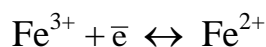
Окислительно-восстановительные электроды.

Окислительно-восстановительные электроды представляют собой инертный металл, чаще всего Pt , погруженный в раствор, содержащий окисленную и восстановленную формы. *Ме* в этом случае не принимает участия в электродной реакции, а служит только токоотводом.

Окислительно-восстановительные электроды бывают двух видов – простые и сложные.

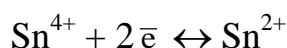
В простых электродах окисленная и восстановленная формы представляют простые ионы металлов, например, электроды $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}|\text{Pt}$; $\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}|\text{Pt}$. Для них

электродная реакция:



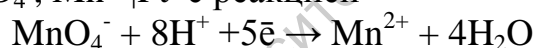
уравнение Нернста:

$$E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}|\text{Pt}} = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}|\text{Pt}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}};$$



$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Sn}^{2+}}}$$

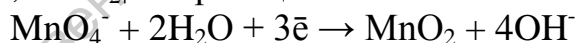
В сложных окислительно-восстановительных электродах окисленная и восстановленная формы представляют собой кислородосодержащие частицы. Кроме них в электродной реакции участвуют либо протоны, либо гидроксид-ионы и вода. Например, электрод $\text{H}^+, \text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}|\text{Pt}$ с реакцией



и электродным потенциалом:

$$E = E^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^4}$$

или электрод $\text{MnO}_4^-, \text{OH}^-, \text{MnO}_2|\text{Pt}$ с реакцией



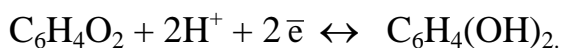
и электродным потенциалом

$$E = E^0 + \frac{RT}{3F} \ln \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{MnO}_2} \cdot a_{\text{OH}^-}^4}$$

Хингидронный электрод $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2, \text{H}^+|\text{Pt}$.

Хингидрон - труднорастворимое органическое соединение, диссоциирующее при растворении на хинон $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ и гидрохинон $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ в соотношении 1:1.

Для приготовления хингидронного электрода в исследуемый раствор добавляют несколько кристалликов хингидрона и опускают платину. Через несколько минут в присутствии ионов водорода H^+ на Pt устанавливается равновесие:



По уравнению Нернста

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{C_6H_4O_2} \cdot a_{H^+}^2}{a_{C_6H_4(OH)_2}},$$

но так как $a_{C_6H_4O_2} / a_{C_6H_4(OH)_2} = 1$, то выражение для электродного потенциала упрощается:

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

При 298 К и переходе к десятичному логарифму имеем

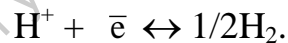
$$E = E^0 + 0,059 \lg a_{H^+} = E^0 - 0,059 pH.$$

Откуда видно, что потенциал хингидронного электрода является линейной функцией рН раствора.

Хингидронный электрод легко изготавливается, удобен в работе, его потенциал устанавливается быстро, но с его помощью можно определять рН только кислых и слабо щелочных растворов ($pH < 8$), не содержащих сильных окислителей и большого количества растворенных солей, так как в этом случае окислительно-восстановительная реакция смещается влево, эквимолекулярность смеси хинона и гидрохинона нарушается, и линейность функции потенциала от рН нарушается.

Водородный электрод $H^+ | H_2, Pt$.

Водородный электрод - это газовый электрод, который также относится к числу окислительно-восстановительных электродов. На его поверхности устанавливается равновесие:



Электродный потенциал определяется выражением:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{\sqrt{p_{H_2}}}.$$

При $p_{H_2} = 1$ атм. и $T=298$ К потенциал водородного электрода

$$E = 0,059 \lg a_{H^+} = -0,059 pH.$$

Таким образом, видим, что ионы водорода являются потенциалопределяющими для водородного электрода, и он может быть использован для определения рН растворов. Недостатки: Pt очень чувствительна к электродным ядам, следовательно газообразный водород не должен содержать примесей других газов, а в растворе не должно быть окислителей. Для этих целей можно использовать только водород, полученный электролизом воды.

Для измерения рН с помощью хингидронного или водородного электродов используют электрохимическую цепь, составленную из электрода, обратимого относительно ионов водорода, и электрода сравнения (например, хлорсеребряного), потенциал которого не зависит от рН раствора.

Ионоселективные электроды

Ионоселективными электродами называются электроды, чувствительные к определенному сорту ионов.

Стекланный электрод.

По своей конструкции электрод представляет собой стеклянную трубку, оканчивающуюся тонкостенным стеклянным шариком. Внутри шарика залит стандартный 0,1 М раствор соляной кислоты и опущен хлорсеребряный электрод (рис.11).

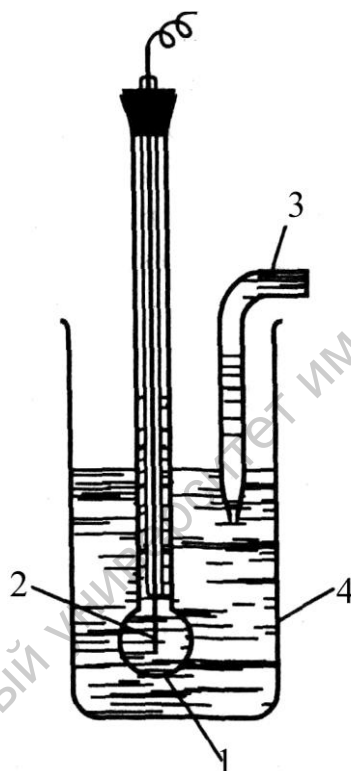


Рис.11. Стекланный электрод: 1 – стеклянный шарик со стандартным раствором; 2 – серебряная проволока; 3 – мостик, ведущий к стандартному электроду сравнения; 4 – сосуд с исследуемым раствором.

Электродная реакция на стеклянном электроде сводится к обмену между ионами щелочного металла в стекле и ионами водорода в растворе:



Это равновесие характеризуется константой обмена

$$K = \frac{a_{\text{H}^+}^{(cm)} \cdot a_{\text{Na}^+}^{(p-p)}}{a_{\text{H}^+}^{(p-p)} \cdot a_{\text{Na}^+}^{(cm)}}.$$

Электроны в электродной реакции стеклянного электрода не участвуют.

В наиболее общей форме выражение для потенциала стеклянного электрода имеет вид:

$$E_{cm} = E_{cm}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(a_{\text{Na}^+}^{(p-p)} + K \cdot a_{\text{H}^+}^{(p-p)} \right).$$

Ферментативные электроды (электрохимические сенсоры).

Ферментативные электроды используются для быстрого клинического анализа на глюкозу, мочевины, аминокислоты и другие метаболиты. Ряд ферментов обладает высокой специфичностью, т.е. способностью катализировать превращения одного единственного вещества из многих сотен близких по природе. Существуют сотни различных ферментативных электродов: иммуноэлектроды, гормоночувствительные мембранные электроды, в некоторых электродах используются живые клетки. Для определения мочевины в качестве фермента используется уреазы, которая переводит мочевины в ионы NH_4^+ . Берут электрод, чувствительный к ионам аммония, наносят на его поверхность уреазы. Под действием уреазы в растворе мочевины образуются NH_4^+ - ионы, концентрация которых определяется данным электродом, затем концентрация ионов аммония пересчитывается на мочевины.

2.4. Классификация электрохимических цепей.

В основе классификации электрохимических цепей лежат несколько принципов:

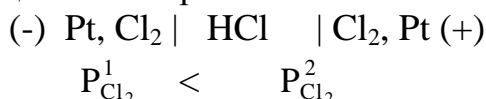
- 1) источник получения э.д.с. - *концентрационные* и *химические* цепи;
- 2) наличие и отсутствие диффузионного скачка потенциала - соответственно, цепи *с переносом* и *без переноса*;
- 3) обратимость цепей – *обратимые* и *необратимые* цепи.

Рассмотрим их подробнее.

Концентрационные цепи состоят из двух одинаковых по природе электродов, различающихся концентрацией окисленной или восстановленной форм. Электродвижущая сила возникает за счет выравнивания концентраций электродного материала (концентрационные цепи без переноса) или концентраций электролита (концентрационные цепи с переносом).

Примеры:

а) концентрационная цепь без переноса



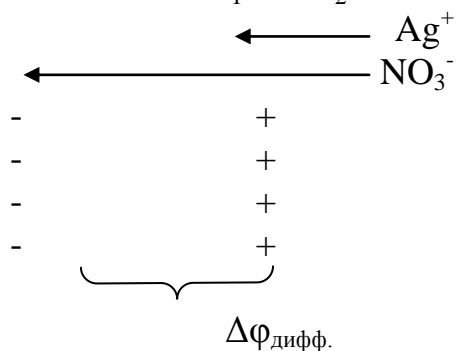
Выравнивание давлений хлора происходит за счет электрохимических реакций:

$$\begin{array}{c} (-) \text{Cl}^- - \bar{e} \leftrightarrow \frac{1}{2} \text{Cl}_2 \quad (+) \frac{1}{2} \text{Cl}_2 + \bar{e} \leftrightarrow \text{Cl}^- \\ \varepsilon = E_+ - E_- = \left(E_{\text{Cl}^-/1/2\text{Cl}_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{\text{Cl}_2}''}{a_{\text{Cl}^-}} \right) - \left(E_{\text{Cl}^-/1/2\text{Cl}_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{\text{Cl}_2}'}{a_{\text{Cl}^-}} \right) = \\ = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{\text{Cl}_2}''}{P_{\text{Cl}_2}'} \end{array}$$

б) концентрационная цепь с переносом



$$a_1 < a_2$$

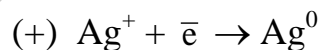
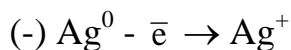


В разомкнутой цепи на границе 2-х растворов возникает диффузионный потенциал, обусловленный разными подвижностями ионов Ag^+ и NO_3^- :

$$\lambda_{\text{Ag}^+} = 61,9 \cdot 10^{-4}, \frac{\text{м}^2}{\text{Ом} \cdot \text{с} - \text{экв}}, \lambda_{\text{NO}_3^-} = 71,46 \cdot 10^{-4}, \frac{\text{м}^2}{\text{Ом} \cdot \text{с} - \text{экв}}.$$

Ион NO_3^- более подвижен, чем ион Ag^+ , следовательно за одно и тоже время граница NO_3^- переместиться на большее расстояние, чем Ag^+ . Диффузионный потенциал замедляет движение быстрых ионов и увеличивает скорость движения Ag^+ , до тех пор, пока скорости их не выровняются. Последующий перенос идет уже через эту границу.

При замыкании цепи происходит выравнивание концентраций электролита за счет реакций на электродах



и за счет переноса ионов в растворе. Ионы Ag^+ перемещаются к (-), ионы NO_3^- - к (+).

Для цепи с переносом $\varepsilon = E_+ - E_- \pm \Delta\varphi_{\text{дифф}}$.

$$E_+ - E_- = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a''_{\text{Ag}^+} - \left(E^0 + \frac{RT}{F} \ln a'_{\text{Ag}^+} \right) = \frac{RT}{F} \ln \frac{a''_{\text{Ag}^+}}{a'_{\text{Ag}^+}}.$$

Диффузионный потенциал в приведенном примере прибавляется к э.д.с., так как направление поля в диффузионном скачке потенциала совпадает с направлением поля в самой цепи, поэтому

$$\varepsilon = \frac{RT}{F} \ln \frac{a''_{\text{Ag}^+}}{a'_{\text{Ag}^+}} + \Delta\varphi_{\text{дифф}}.$$

По формуле Гендерседа

$$\Delta\varphi_{\text{дифф}} = \frac{\lambda_- - \lambda_+}{\lambda_- + \lambda_+} \frac{RT}{F} \ln \frac{a''_{\text{Ag}^+}}{a'_{\text{Ag}^+}},$$

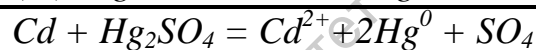
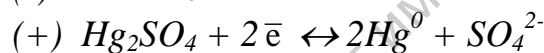
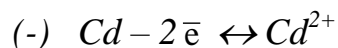
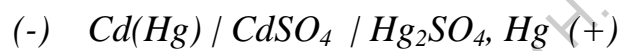
но $\frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} = t_-$ и $\frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} = t_+$, где t_+ и t_- - числа переноса ионов, показывающие долю электричества, переносимого ионами данного вида. $0 < t_i < 1$, таким образом $t_+ + t_- = 1$.

С учетом диффузионного потенциала э.д.с. цепи с переносом катионного типа имеет вид:

$$\varepsilon = 2t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{a_+''}{a_+'}$$

Химические цепи состоят из двух разных по природе электродов, в них энергия химической реакции превращается в электрическую и $\Delta G = -nF\varepsilon$, где $\varepsilon = E_+ - E_-$.

Пример: элемент Вестона.



$$\begin{aligned} \varepsilon = E_+ - E_- &= \left(E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{Hg}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{SO}_4^{2-}} \right) - \left(E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cd}^{2+}} \right) = \\ &= \left(E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{Hg}}^0 - E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 \right) - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{\text{Cd}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\pm \text{CdSO}_4}^2} \right) = \varepsilon^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\pm \text{CdSO}_4} \end{aligned}$$

Элемент Вестона является примером обратимой химической цепи без переноса.

Тестовые задания

Подтема 1

Вопрос 1. Соответствие коэффициента L электролиту:

$$L = (2^2 * 3^3)^{\frac{1}{5}}$$

- а) $K_3[Fe(CN)_6]$
- б) $KMnO_4$
- в) $Al_2(SO_4)_3$
- г) $K_2Cr_2O_7$
- д) $Cr_2(SO_4)_3$

Вопрос 2. Соответствие коэффициента L электролиту:

$$L = (1^1 * 4^4)^{\frac{1}{5}}$$

- а) $ZnSO_4$
- б) $Al(CH_3COO)_3$
- в) $KMnO_4$
- г) $AlCl_3$
- д) $K_4[Pb(S_2O_3)_3]$

Вопрос 3. Соответствие коэффициента L электролиту:

$$L = (1^1 * 2^2)^{\frac{1}{3}}$$

- а) Na_2SO_4
- б) $AlPO_4$
- в) $Al(CH_3COO)_3$
- г) $Ca(NO_3)_2$
- д) $K_2[HgBr_4]$

Вопрос 4. Соответствие коэффициента L электролиту:

$$L = (1^1 * 3^3)^{\frac{1}{4}}$$

- а) $ZnCl_2$
- б) $K_3[Fe(CN)_6]$
- в) $ZnSO_4$
- г) Na_3PO_4
- д) $(NH_4)_2SO_4$

Вопрос 5. Соответствие коэффициента L электролиту:

$$L = (1^1 * 1^1)$$

- а) $AlCl_3$
- б) $ZnCl_2$
- в) $CuSO_4$
- г) $AlPO_4$
- д) $NiSO_4$

Подтема 2

Вопрос 1. Соответствие электролита Na_3PO_4 с концентрацией C , $\frac{\text{моль}}{л}$ ионной силе:

- а) $I = 9c$
- б) $I = 4c$
- в) $I = 6c$

- г) $I = c$
- д) $I = 10c$

Вопрос 2. Соответствие электролита $[Cu(NH_3)_3]Cl$ с концентрацией $c, \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ ионной силе:

- а) $I = 3c$
- б) $I = 4c$
- в) $I = 6c$
- г) $I = c$
- д) $I = 9c$

Вопрос 3. Соответствие ионной силы $I = 9c$ раствору электролита с концентрацией $c, \frac{\text{моль}}{\text{л}}$

- а) Na_3PO_4
- б) $K_3[Fe(CN)_6]$
- в) $AlPO_4$
- г) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$
- д) Na_2SO_4

Вопрос 4. Соответствие ионной силы $I = 4c$ раствору электролита с концентрацией $c, \frac{\text{моль}}{\text{л}}$

- а) $K_3[Fe(CN)_6]$
- б) $CuSO_4$
- в) $K_4[Fe(CN)_6]$
- г) $AlPO_4$
- д) $NiSO_4$

Подтема 3

Вопрос 1. Соответствие среднего ионного коэффициента активности электролиту:

$$\lg f_{\pm} = -h3\sqrt{I}$$

- а) $AlPO_4$
- б) $CuCl_2$
- в) $K_3[Fe(CN)_6]$
- г) $Al(CH_3COO)_3$
- д) $FeCl_3$

Вопрос 2. Соответствие среднего ионного коэффициента активности электролиту:

$$\lg f_{\pm} = -h6\sqrt{I}$$

- а) $CuCl_2$
- б) $AlCl_3$
- в) $Al_2(SO_4)_3$
- г) Na_2SO_4
- д) $Al(NO_3)_3$

Вопрос 3. Соответствие среднего ионного коэффициента активности электролиту:

$$\lg f_{\pm} = -h2\sqrt{I}$$

- а) $NaCl$
- б) Na_2SO_4
- в) $Ni(NO_3)_2$
- г) $AlCl_3$
- д) $NiSO_4$

Вопрос 4. Соответствие коэффициента активности иона электролиту:

$$\lg f_{\pm} = -h6\sqrt{I}$$

- а) $Al(CH_3COO)_3$
- б) $Al_2(SO_4)_3$
- в) Na_2SO_4
- г) $Cr_2(SO_4)_3$
- д) $AlCl_3$

Вопрос 5. Соответствие коэффициента активности иона электролиту:

$$\lg f_{\pm} = -h9\sqrt{I}$$

- а) $Cr_2(SO_4)_3$
- б) $AlPO_4$
- в) $AlCl_3$
- г) $K_3[Fe(CN)_6]$
- д) $Al_2(SO_4)_3$

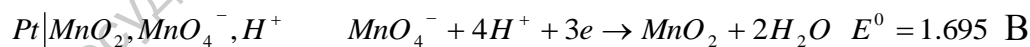
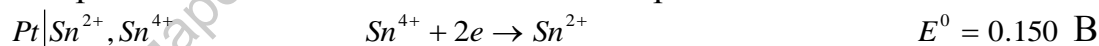
Подтема 4

Вопрос 1. В электрохимической цепи $Pt, H_2 | HCl | Hg_2Cl_2, Hg$ $E^0 = +0.268$ В

продуктом окисления являются

- а) H_2, Hg_2Cl_2
- б) Hg, H^+, Cl^-

Вопрос 2. Электрохимическая цепь состоит из электродов



В присутствии перманганата более устойчив

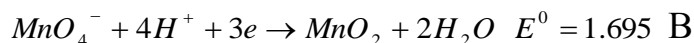
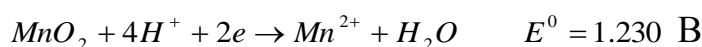
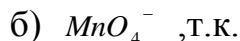
- а) ион Sn^{4+}
- б) ион Sn^{2+}

Вопрос 3. Перевести Fe^{2+} в Fe^{3+} можно с помощью галогенов



- а) $\frac{1}{2} I_2 + e \rightarrow I^- \quad E^0 = 0.536 \text{ В}$
- б) $\frac{1}{2} Br_2 + e \rightarrow Br^- \quad E^0 = 1.065 \text{ В}$
- в) $\frac{1}{2} Cl_2 + e \rightarrow Cl^- \quad E^0 = 1.360 \text{ В}$

Вопрос 4. С помощью хлора в кислой среде можно окислить Mn^{2+} до



Вопрос 5. В системе, содержащей Cu , Cu^+ , Cu^{2+} , для которой



более устойчив а) ион Cu^{2+}

б) ион Cu^+ .

Подтема 5.

Вопрос 1. Для раствора $0,0055 \text{ М HCl} + 0,01 \text{ М ZnCl}_2$ f_{H^+} и pH можно рассчитать по уравнениям:

а) $\lg f_{H^+} = -h\sqrt{0.0055}$ $pH = -\lg(f_{H^+} * 0.0055)$

б) $\lg f_{H^+} = -h\sqrt{0.035}$ $pH = -\lg(f_{H^+} * 0.055)$

в) $\lg f_{H^+} = -\frac{h\sqrt{0.0355}}{1 + \sqrt{0.0355}}$ $pH = -\lg(f_{H^+} * 0.0055)$

Вопрос 2. Для раствора $0,004 \text{ М H}_2\text{SO}_4 + 0,006 \text{ М Na}_2\text{SO}_4$ f_{H^+} и pH можно рассчитать по уравнениям:

а) $\lg f_{H^+} = -h\sqrt{0.012}$ $pH = -\lg(f_{H^+} * 0.004)$

б) $\lg f_{H^+} = -h\sqrt{0.03}$ $pH = -\lg(f_{H^+} * 0.008)$

в) $\lg f_{H^+} = -\frac{h\sqrt{0.03}}{1 + \sqrt{0.03}}$ $pH = -\lg(f_{H^+} * 0.008)$

Вопрос 3. Для раствора $0,04 \text{ М HNO}_3 + 0,01 \text{ М Ca(NO}_3)_2$ f_{H^+} и pH можно рассчитать по уравнениям:

а) $\lg f_{H^+} = -h\sqrt{0.04}$ $pH = -\lg(f_{H^+} * 0.04)$

б) $\lg f_{H^+} = -h\sqrt{0.07}$ $pH = -\lg(f_{H^+} * 0.07)$

в) $\lg f_{H^+} = -\frac{h\sqrt{0.07}}{1 + \sqrt{0.07}}$ $pH = -\lg(f_{H^+} * 0.04)$

Вопрос 4. Для раствора $0,004 \text{ М KOH} + 0,002 \text{ М KCl}$ f_{OH^-} и pOH можно рассчитать по уравнениям:

а) $\lg f_{OH^-} = -h\sqrt{0.004}$ $pOH = -\lg(f_{OH^-} * 0.004)$

б) $\lg f_{OH^-} = -h\sqrt{0.006}$ $pOH = -\lg(f_{OH^-} * 0.004)$

$$в) \lg f_{OH^-} = -\frac{h\sqrt{0.006}}{1+\sqrt{0.006}} \quad pOH = -\lg(f_{OH^-} * 0.004)$$

Вопрос 5. Для раствора 0,025M NaOH + 0,01M NaCl f_{OH^-} и pOH можно рассчитать по уравнениям:

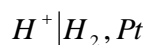
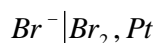
$$а) \lg f_{OH^-} = -h\sqrt{0.025} \quad pOH = -\lg(f_{OH^-} * 0.025)$$

$$б) \lg f_{OH^-} = -h\sqrt{0.035} \quad pOH = -\lg(f_{OH^-} * 0.035)$$

$$в) \lg f_{OH^-} = -\frac{h\sqrt{0.035}}{1+\sqrt{0.035}} \quad pOH = -\lg(f_{OH^-} * 0.025)$$

Подтема 6

Вопрос 1. Электроды $Cl^-|Cl_2, Pt$

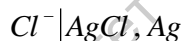


являются электродами а) 1 рода

б) 2 рода

в) окислительно-восстановительными.

Вопрос 2. Общим признаком электродов



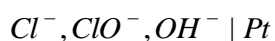
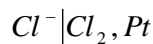
является их принадлежность к электродам

а) 1 рода

б) 2 рода

в) окислительно-восстановительными.

Вопрос 3. Общим признаком электродов



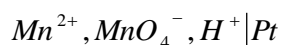
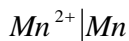
является их принадлежность к электродам

а) 1 рода

б) 2 рода

в) окислительно-восстановительными.

Вопрос 4. Электроды



принадлежат к одному типу электродов:

а) электродам 1 рода

б) окислительно-восстановительным электродам

в) к разным типам

Вопрос 5. Для измерения pH щелочного раствора нельзя использовать электроды:

а) водородный

б) стеклянный

в) хингидронный

Подтема 7

Вопрос 1. В концентрационной цепи без переноса



реакция $Cd(Hg) - 2e \rightarrow Cd^{2+}$ протекает на

- а) левом электроде
- б) правом электроде

Вопрос 2. В концентрационной цепи без переноса



реакция $Cl_2 + 2e \rightarrow 2Cl^-$ протекает на

- а) левом электроде
- б) правом электроде

Вопрос 3. В концентрационной цепи без переноса



реакция $2OH^- - 2e \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$ протекает на

- а) левом электроде
- б) правом электроде

Вопрос 4. В концентрационной цепи без переноса



реакция $H^+ + e \rightarrow H_2$ протекает на

- а) левом электроде
- б) правом электроде

Вопрос 5. В концентрационной цепи без переноса



реакция $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu(Hg)$ протекает на

- а) левом электроде
- б) правом электроде

Подтема 8

Вопрос 1. ЭДС концентрационной цепи с переносом имеет вид $E = \frac{\nu t_i}{n} * \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm}^2}{a_{\pm}^1}$.

Для цепи $Cu | CuSO_4, a_{\pm}^1 : CuSO_4, a_{\pm}^2 | Cu$ $\frac{\nu t_i}{n} = A$ равно

- а) $A = 2t_-$
- б) $A = 2t_+$
- в) $A = t_-$

Вопрос 2. ЭДС концентрационной цепи с переносом имеет вид $E = \frac{\nu t_i}{n} * \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm}^2}{a_{\pm}^1}$.

Для цепи $Pb, PbI_2 | KI, a_{\pm}^1 : KI, a_{\pm}^2 | PbI_2, Pb$ $\frac{\nu t_i}{n} = A$ равно

- а) $A = \frac{2t_+}{2}$

$$\text{б) } A = \frac{2t_+}{1}$$

$$\text{в) } A = \frac{2t_-}{1}$$

Вопрос 3. ЭДС концентрационной цепи с переносом имеет вид $E = \frac{\nu t_i}{n} * \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm}^2}{a_{\pm}^1}$.

Для цепи $Zn, Zn(OH)_2 | NaOH, a_{\pm}^1 : NaOH, a_{\pm}^2 | Zn(OH)_2, Zn$ $\frac{\nu t_i}{n} = A$ равно

$$\text{а) } A = 2t_-$$

$$\text{б) } A = 2t_+$$

$$\text{в) } A = t_+$$

Вопрос 4. ЭДС концентрационной цепи с переносом имеет вид $E = \frac{\nu t_i}{n} * \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm}^2}{a_{\pm}^1}$.

Для цепи $Cu | CuCl_2, a_{\pm}^1 : CuCl_2, a_{\pm}^2 | Cu$ $\frac{\nu t_i}{n} = A$ равно

$$\text{а) } A = \frac{3}{2}t_+$$

$$\text{б) } A = 2t_+$$

$$\text{в) } A = \frac{3}{2}t_-$$

Вопрос 5. ЭДС концентрационной цепи с переносом имеет вид $E = \frac{\nu t_i}{n} * \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm}^2}{a_{\pm}^1}$.

Для цепи $Cu | CuSO_4, a_{\pm}^1 : CuSO_4, a_{\pm}^2 | Cu$ $\frac{\nu t_i}{n} = A$ равно

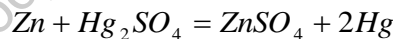
$$\text{а) } A = t_-$$

$$\text{б) } A = 2t_-$$

$$\text{в) } A = t_+$$

Подтема 9

Вопрос 1. Для гальванического элемента ,в котором протекает реакция



$$\Delta H^0 = -320 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}, \Delta G^0 = -265 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}, Q_{обр} = -55 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Элемент работает за счёт а) энтальпийного и энтропийного факторов

б) энтальпийного фактора

в) энтропийного фактора

Вопрос 2. Гальванический элемент $Zn | ZnCl_2 | AgCl, Ag$, для которого $E=1,015 \text{ В}$

и $\frac{dE}{dT} = -4 * 10^{-4} \text{ В/град}$ работает за счёт

а) теплоты химической реакции

б) теплоты, поглощённой из окружающей среды

в) обоих факторов

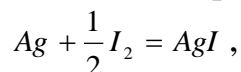
Вопрос 3. Для гальванического элемента $Pb|Pb(CH_3COO)_2|Cu(CH_3COO)_2|Cu$

$$E = 0,48 \text{ В}; \Delta H = -70348 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}; \frac{dE}{dT} = +3,85 * 10^{-4} \text{ В/град.}$$

Для него за счёт теплообмена с окружающей средой дополнительную электрическую энергию

- а) можно получить
- б) нельзя получить

Вопрос 4. Для гальванического элемента, в котором протекает реакция



$$\Delta H = -62 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \text{ и } Q_{обр} = +4,5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Элемент работает за счёт

- а) энтальпийного и энтропийного факторов
- б) энтальпийного фактора
- в) энтропийного фактора

Вопрос 5. Для гальванического элемента $Pb, PbI_2|KI, a = 1.0|AgI, Ag$

$$\Delta G^0 = -26.5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}; \Delta H = -48.5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}. \text{ Как элемент обменивается теплотой с}$$

окружающей средой

- а) отдаёт среде $22 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
- б) поглощает $22 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
- в) не обменивается теплотой

Список литературы

Учебники

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. – М.: Химия, КолосС, 2008. – 672 с.

Учебные пособия

1. Казаринов И.А., Коноплянцева Н.А., Гамаюнова И.М. Физическая и коллоидная химия. Изд. СГУ, 2006

Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского