

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

В.А. Липин

А.И. Смирнова

Т.А. Суставова

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Электрохимия

Учебное пособие

Санкт-Петербург

2020

УДК 541.1 (075)

ББК 24.5 я 7

Л-840

Липин В.А., Смирнова А.И., Суставова Т.А. Физическая химия. Электрохимия: учебное пособие / ВШТЭ СПбГУПТД. - СПб., 2020. – 94 с. ISBN 978-5-91646-214-2

Настоящее учебное пособие включает в себя теоретические сведения по разделу «Электрохимия». Пособие содержит основные понятия и зависимости по теоретическим основам электрохимии, технологии электрохимических процессов, методам электрохимических измерений. Цель данного пособия – закрепление теоретического материала и развитие у студентов навыков использования этого материала при выполнении практических заданий и лабораторных работ по дисциплине «Физическая химия»

Пособие предназначается для бакалавров очной и заочной форм обучения, а также магистрантов института технологии ВШТЭ СПбГУПТД.

Рецензенты:

зав. кафедрой прикладной химии Института машиностроения, материалов и транспорта Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, д-р химических наук, профессор
И.А. Соколов;

доцент кафедры физики ВШТЭ СПбГУПТД, канд. хим. наук.
О.Ю. Деркачева.

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом ВШТЭ СПбГУПТД в качестве учебного пособия.

ISBN 978-5-91646-214-2

© Липин В.А., Смирнова А.И.,
Суставова Т.А., 2020

© Высшая школа технологии
и энергетики СПбГУПТД, 2020

Оглавление

Предисловие.....	5
1. Электрохимия: основные понятия.....	5
2. Поляризация молекул. Рефракция. Поверхностное натяжение. Парахор.....	7
3. Растворы электролитов.....	17
3.1. Сольватация. Электролитическая диссоциация.....	17
3.2. Степень диссоциации. Константа диссоциации	20
3.3. Закон разбавления Оствальда	22
3.4. Химическое равновесие при диссоциации воды. Водородный показатель (рН)	24
3.5. Расчет рН при смешивании растворов.....	25
3.6. Равновесие в буферных растворах	26
4. Активность и коэффициент активности уравнение Дебая и Гюккеля	28
5. Равновесие при гидролизе солей	31
6. Изогидричные растворы	35
7. Равновесие в насыщенных растворах	36
8. Процессы переноса в электрохимических системах	40
8.1. Абсолютная скорость и подвижность ионов.....	40
8.2. Эстафетный механизм передачи ионов протона в воде	42
8.3. Числа переноса	43
9. Электролиз	45
10. Прохождение электрического тока в электрохимической системе. Законы Фарадея.....	48
11. Электропроводность электролита	50
12. Электрохимические реакции.....	55
12.1. Возникновение электродного потенциала.....	58
12.2. Строение двойного электрического слоя	60
13. Гальванический элемент.....	63
13.1. Термодинамика обратимых электрохимических систем	67
13.2. Обратимые электроды. Классификация электродов	68
14. Электрохимические цепи. Классификация электрохимических цепей. Расчет ЭДС электрохимических цепей.....	75
14.1. Потенциометрия	77
14.1.1. Области применения потенциометрических определений.....	78
14.1.2. Потенциометрическое определение рН растворов.....	78

14.1.3. Устройство рН – метра	79
14.1.4. Потенциометрическое титрование	80
14.2. Топливный элемент.....	81
14.2.1. Щелочные топливные элементы (ЩТЭ).....	83
14.2.2. Топливные элементы на расплаве карбоната (РКТЭ)	84
14.3. Аккумуляторы	86
14.4. Электрохимическая коррозия металлов	91
14.5. Электрохимические методы защиты металлов от коррозии	92
Библиографический список.....	94

ПРЕДИСЛОВИЕ

В разделе физической химии «Электрохимия» изучаются законы взаимного превращения химической и электрической форм энергии и системы, в которых происходят эти превращения. Рассматриваются ионные системы, процессы и явления, происходящие с заряженными частицами на границе раздела фаз.

Электрохимические закономерности характеризуют процесс электролиза, который используется в металлургической и химической промышленности для получения химических элементов из их ионных форм. Законы электрохимии справедливы для процессов коррозии металлов и служат теоретической базой методов защиты от нее. Электрохимические процессы лежат в основе многих методов научного исследования и анализа.

1. ЭЛЕКТРОХИМИЯ: ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Электрохимия занимается изучением закономерностей, связанных со взаимным превращением химической и электрической форм энергии. Электрохимия рассматривается как самостоятельная наука.

Электрохимические процессы – процессы химического превращения вещества, происходящие на границе раздела фаз «электрод – электролит» при прохождении электрического тока.

Электрохимическими называются процессы, которые связаны с превращением электрической энергии в химическую или химической в электрическую.

Химическая энергия превращается в электрическую при работе аккумуляторов.

Электрическая энергия превращается в химическую при электролизе растворов и расплавов, который широко применяется в химической, металлургической, металлообрабатывающей и других отраслях промышленности.

Получение или затрата электроэнергии всегда связана с прохождением электрического тока, представляющего собой поток электронов. Использование электроэнергии возможно, если путь электронов велик по сравнению с размерами атомов. Следовательно:

1. Электронные переходы должны происходить в одном определенном направлении по достаточно длинному пути, поэтому обязательно пространственное разделение участников реакции.

2. На границе раздела фаз «электрод – электролит» протекают процессы окисления и восстановления, это гетерогенные процессы.

3. Электродные реакции протекают в тончайшем поверхностном слое электролита в так называемом двойном электрическом слое (ДЭС).

4. Для осуществления электрохимических процессов необходимо создание электрической цепи, которая включает в себя:

- электроды;
- внешнюю цепь – проводник I рода;
- внутреннюю цепь – проводник II рода (электролит).

5. Скорость электрохимических реакций зависит не только от температуры, концентрации раствора и материала электрода, но и от потенциала электрода.

Все проводники делятся на три следующих типа:

- проводники I рода с электронной проводимостью;
- проводники II рода с ионной проводимостью;
- смешанные проводники с электронно-ионной проводимостью.

Типичными примерами проводников I рода являются металлы и металлические сплавы, как в твердом, так и в расплавленном состоянии. К ним принадлежат также некоторые модификации неметаллических элементов, например, графит, ряд твердых окислов, сульфидов, карбидов и других соединений. Электрический ток вызывает в проводниках первого рода нагревание, намагничивание и другие физические изменения, но

пропускание его не вызывает никаких непосредственно связанных с этим химических процессов. Большая часть проводников первого рода имеет очень высокую проводимость, уменьшающуюся при нагревании.

Типичными представителями проводников II рода являются растворы солей, кислот и оснований в воде, а также в других растворителях, в которых эти соединения образуют электропроводящие растворы. К проводникам этого рода принадлежат также многие твердые и расплавленные соли. В отличие от проводников первого рода прохождение через них электричества сопровождается химическими превращениями, объединяемыми общим названием явлений электролиза. Проводники второго рода обладают значительно меньшей проводимостью, чем проводники первого рода; в противоположность последним их проводимость за редкими исключениями растет с нагреванием.

Промежуточное положение занимают реже встречающиеся смешанные проводники, в которых часть электричества переносится ионами и другая часть — электронами.

2. ПОЛЯРИЗАЦИЯ МОЛЕКУЛ. РЕФРАКЦИЯ. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ. ПАРАХОР

Молекула состоит как из положительно заряженных частиц — ядра атомов, так из отрицательно заряженных — электронов. Для каждого рода частиц (или, вернее, зарядов) можно найти такую точку, которая будет их «электрическим центром тяжести». Эти точки называются полюсами молекулы. Если в молекуле электрические центры тяжести положительных и отрицательных зарядов совпадут, то молекула будет **неполярной**. Таковы, например, молекулы H_2 , N_2 , образованные одинаковыми атомами, у которых общие пары электронов в равной мере принадлежат обоим атомам, а также многие симметрично построенные молекулы с атомной связью, например, метан CH_4 , четыреххлористый углерод CCl_4 . Но если молекула построена несимметрично, например, состоит из двух разнородных атомов, то общая

пара электронов может быть в большей или меньшей степени смещена в сторону одного из атомов. Очевидно, что в этом случае, вследствие неравномерного распределения положительных и отрицательных зарядов внутри молекулы, их электрические центры тяжести не будут совпадать, такая молекула является **полярной**.

Полярные молекулы являются диполями. Этим термином обозначают вообще всякую электронейтральную систему, т. е. систему, состоящую из положительных и отрицательных зарядов, распределенных таким образом, что их электрические центры тяжести не совпадают. В двухатомной дипольной молекуле на одном из атомов имеется избыток отрицательных, а на другом – такой же избыток положительных зарядов. Суммарный заряд равен нулю. У многоатомных молекул существуют некоторые области с избытком положительных и отрицательных зарядов.

Дипольным моментом (μ , Кл·м) называют произведение заряда (q , Кл) на расстояние между зарядами (l , м):

$$\mu = q \cdot l . \quad (2.1)$$

Дипольный момент следует рассматривать как вектор, направленный от отрицательного заряда к положительному. Если молекула состоит из множества атомов, то ее дипольный момент определяется как векторная сумма:

$$\mu_{\text{сум}} = \sum q \cdot l . \quad (2.2)$$

В обычных условиях дипольные моменты молекул в веществе ориентированы произвольно и компенсируют друг друга.

При помещении вещества в электрическое поле (создаваемое конденсатором или полярной молекулой, ионом и т.п.) полярные молекулы стремятся ориентироваться вдоль направления поля. Суммарный дипольный момент молекул в этом случае $\mu > 0$, его называют **ориентационным дипольным моментом**.

При помещении как полярной, так и неполярной молекулы в электрическое поле происходит смещение зарядов друг относительно друга,

что создает индуцированный (наведенный) дипольный момент μ_i . Его называют **деформационным дипольным моментом**.

Возникновение дипольного момента молекул вещества под действием электрического поля называется **поляризацией соединения**. Она является суммой деформационного и ориентационного дипольных моментов молекул. Другими словами, **поляризация** – это процесс электростатического воздействия на частицу, в результате которого происходит смещение в ней электрических зарядов.

Поляризуемость характеризует способность молекулы становиться полярной в результате действия внешнего электрического поля. Соединение поляризуется также при действии молекул друг на друга, например, во время химических реакций. Результатом поляризации может стать полный разрыв связи. При этом осуществляется переход связывающей электронной пары к одному из атомов, и образуются разноименные ионы.

Поляризуемость может быть вызвана:

- смещением электронов или атомных ядер под действием электрического поля;
- изменением геометрии молекулы;
- поворотом молекулы;
- смещением иона в соседнюю свободную кристаллографическую позицию (поляризуемость Сканава) и др.

Поляризуемость ионов зависит от электронной структуры иона, его заряда и размера. В каждой подгруппе Периодической системы поляризуемость ионов элементов растет с увеличением их порядкового номера.

Поляризующее действие ионов тем значительнее, чем:

- устойчивее электронная оболочка иона;
- больше заряд;
- меньше радиус иона.

Поляризуемость возрастает:

- при увеличении размеров молекулы (атома);
- с возрастанием атомного номера;
- при возрастании легкости возбуждения атома.

Например: октан более поляризуем, чем гексан, так как имеет больше электронов. Но гексадиен тоже будет более поляризуем, чем гексан, что связано с наличием у гексадиена подвижных π -электроны. А π -электроны более чувствительны к изменению электрического поля, чем σ -электроны.

В зависимости от строения диэлектрика различают следующие основные виды поляризации: электронную, ионную, ориентационную.

Вид поляризации в первую очередь зависит от того, какие частицы диэлектрика, смещаясь, вызывают поляризацию, а также на какие расстояния они смещаются. Все частицы диэлектрика, способные смещаться (заряженные частицы) или ориентироваться (диполи) под действием внешнего электрического поля, вызывая при этом поляризацию, можно объединить в две группы: упруго (сильно) связанные и слабо связанные.

Упруго связанные частицы (заряды) имеют одно положение равновесия, около которого они совершают тепловые колебания, и под действием приложенного поля они смещаются на небольшие расстояния: электроны смещаются в пределах атома (иона), атомы — в пределах молекулы, ионы — в пределах элементарной ячейки и т.д.

Слабо связанные частицы (например, ионы в неплотно упакованной кристаллической решетке, в аморфном теле или на дефектах, а также диполи) имеют несколько положений равновесия, в которых они в отсутствие электрического поля могут находиться равновероятно. Переход слабо связанных частиц из одного равновесного положения в другое осуществляется под действием флуктуации теплового движения. Слабо связанная частица какое-то время колеблется около положения равновесия, затем под действием флуктуации скачком меняет это положение равновесия на другое. Время нахождения частицы в определенном положении равновесия зависит от высоты потенциального барьера между данными

положениями равновесия. Электрическое поле придает направленный характер этим переходам: положительно заряженные частицы смещаются по полю, а отрицательно заряженные — против поля. Смещение слабо связанных частиц происходит на большие расстояния, чем смещение упруго связанных частиц (зарядов).

Все виды поляризации подразделяются на упругие (деформационные), обусловленные упруго связанными частицами (зарядами), и релаксационные, обусловленные слабо связанными частицами (зарядами).

К деформационным видам поляризации относятся электронная и ионная. Они устанавливаются упруго, практически мгновенно и без рассеяния энергии приложенного электрического поля — без диэлектрических потерь.

Деформационная поляризация молекулы (неполярные диэлектрики) пропорциональна напряженности поля (E , В/м). Возникающий в результате этого наведенный дипольный момент связан с величиной E соотношением:

$$\mu = \alpha \cdot E, \quad (2.3)$$

в котором коэффициент пропорциональности (α , м³) называется деформационной ($\alpha_{\text{деф}}$) поляризуемостью молекулы. Деформационная поляризуемость молекулы является суммой электронного ($\alpha_{\text{эл}}$) и атомного ($\alpha_{\text{ат}}$) вкладов:

$$\alpha_{\text{деф}} = \alpha_{\text{эл}} + \alpha_{\text{ат}}, \quad (2.4)$$

обусловленных смещением из положений равновесия под действием внешнего электрического поля атомов и электронов. Чем более удалены внешние электроны молекулы (атома) от ядер, тем выше электронная поляризуемость. Смещение атомных ядер, тяжелых по сравнению с электронами, невелико, и $\alpha_{\text{эл}}$ составляет примерно от 5 до 10 % от α .

Электронная поляризация заключается в упругом смещении (деформации) электронных оболочек атомов (ионов) относительно ядра и имеет место во всех диэлектриках. Время установления этой поляризации

чрезвычайно мало ($\tau = 10^{-14}$ — 10^{-15} с), поэтому она наблюдается на всех частотах.

Например: неполярная молекула водорода (рис. 1).

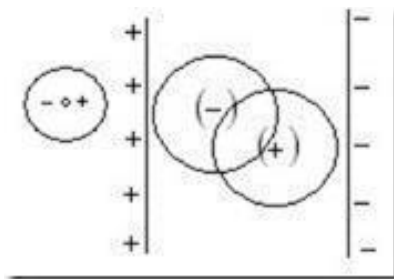


Рис. 1. Электронная поляризация

В электрическом поле электронное облако молекулы деформируется, вследствие чего «центры тяжести» положительных и отрицательных зарядов смещаются, и у молекулы появляется наведённый дипольный момент.

Ионная поляризация (кристаллы). Ионную поляризацию можно рассматривать как частный случай атомной поляризации. Наиболее часто молекула диэлектрика состоит из атомов различных химических элементов, имеющих соответственно различную электроотрицательность. Образующиеся ковалентные связи между этими атомами имеют различную полярность, а сами атомы фактически несут на себе положительный или отрицательный заряд той или иной величины. Поэтому под действием внешнего электрического поля все атомы молекулы смещаются из своих равновесных положений в пределах молекулы, обуславливая атомную поляризацию. Ионные кристаллы (например, кристаллы поваренной соли NaCl) построены из положительных и отрицательных ионов, образующих как бы две кристаллические решетки, сдвинутые относительно друг друга на половину периода. Такой кристалл можно рассматривать как одну большую «молекулу».

В электрическом поле ионы противоположного знака смещаются друг относительно друга в разные стороны, в результате чего кристалл приобретает макроскопический дипольный электрический момент.

Ориентационная поляризация соединения (полярные диэлектрики).

Полярные молекулы в электрическом поле ориентируются вдоль силовых линий поля, стремясь в результате принять наиболее устойчивое положение, соответствующее минимуму потенциальной энергии. Это явление называется ***ориентационной поляризацией $\alpha_{ор}$*** :

$$\alpha_{ор} = \frac{\mu}{3kT}, \quad (2.5)$$

где k – постоянная Больцмана, Дж/К;

T – абсолютная температура, К.

Ориентационная поляризуемость обычно на порядок выше, чем деформационная поляризуемость. Из уравнения следует, что $\alpha_{ор}$ уменьшается с ростом температуры, так как тепловое движение препятствует ориентации молекул.

Полная поляризуемость молекулы является суммой трех величин:

$$\alpha = \alpha_{эл} + \alpha_{ат} + \alpha_{ор}. \quad (2.6)$$

Поляризуемость имеет размерность объема и выражается в м³.

Полная поляризация вещества (молярная поляризация P , м³/моль) связана с относительной диэлектрической проницаемостью вещества уравнением Дебая:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha, \quad (2.7)$$

где M – молярная масса вещества, г/моль;

ρ – его плотность, г/м³;

ε – относительная диэлектрическая постоянная среды.

Полная поляризация наблюдается только в статическом поле и в поле низкой частоты. В поле высокой частоты диполи не успевают ориентироваться. Поэтому, например, в поле инфракрасного излучения возникает электронная и атомная поляризация, а в поле видимого излучения – только электронная поляризация, так как благодаря высокой частоте колебаний поля смещаются только наиболее легкие частицы – электроны. Для неполярных веществ ориентационная поляризация равна нулю.

На основании электромагнитной теории Максвелла для прозрачных неполярных веществ можно вывести соотношение:

$$\varepsilon = n^2, \quad (2.8)$$

где n – показатель преломления (для полярных веществ $\varepsilon > n^2$).

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha = R. \quad (2.9)$$

Величина R называется *молекулярной рефракцией вещества*.

Из уравнения следует, что величина R , определяемая через показатель преломления вещества, служит мерой электронной поляризуемости его молекул.

В физико-химических исследованиях пользуются также *удельной рефракцией*:

$$r = \frac{R}{M} = \frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{1}{\rho}. \quad (2.10)$$

Когда свет, как электромагнитное излучение, проходит через вещество, то даже в отсутствие прямого поглощения он может взаимодействовать с электронными облаками молекул или ионов, вызывая их поляризацию. Взаимодействие электромагнитных полей светового пучка и электронного поля атома приводит к изменению поляризации молекулы и скорости светового потока. По мере возрастания поляризуемости среды возрастает и показатель преломления (n) – показатель, величина которого связана с молекулярной рефракцией. Указанное явление используется наряду с методом дипольных моментов для изучения структуры и свойств неорганических, органических и элементоорганических соединений.

Рефрактометрия широко применяется также для определения строения координационных соединений (комплексов молекулярного и хелатного типов), изучения водородной связи, идентификации химических соединений, количественного и структурного анализов, определения физико-химических параметров веществ.

В производственной практике показатель преломления света n используется для контроля степени чистоты и качества веществ; в аналитических целях – для идентификации химических соединений и их количественного определения. Таким образом, **рефрактометрия** – это метод исследования веществ, основанный на определении показателя преломления (коэффициента рефракции) и некоторых его функций.

Удельная рефракция – это величина, характеризующая электронную поляризуемость единицы массы вещества в высокочастотном электромагнитном поле световой волны.

Рефракция имеет размерность объема, отнесенного к определенной порции вещества:

удельная рефракция – (см³/г);

молекулярная – (см³/моль).

Удельная и молярная рефракции не зависят от внешних условий – температуры, давления, агрегатного состояния вещества.

Рефракция подчиняется **правилу аддитивности**:

1. Правило аддитивности молярной рефракции для индивидуального вещества: рефракция молекулы равна сумме атомных рефракций или сумме рефракций связей:

$$R_{\text{молекулы}} = \sum R_{\text{атомов}};$$

$$R_{\text{молекулы}} = \sum R_{\text{связей}}.$$

С помощью этого правила проводится идентификация органических соединений.

2. Правило аддитивности молярной и удельной рефракции для растворов и смесей веществ: рефракция смеси равна сумме рефракций отдельных компонентов с учётом их концентрации:

$$R_{\text{смеси}} = R_1 \cdot x_1 + R_2 \cdot x_2; \quad (2.11)$$

$$r_{\text{смеси}} = r_1 \cdot \omega_1 + r_2 \cdot \omega_2 \quad \text{или} \quad r_{\text{смеси}} = r_1 \cdot \omega_1 + r_2(1 - \omega_1), \quad (2.12)$$

где x – молярная доля компонента в смеси;

ω – массовая доля компонента в смеси.

С помощью этого правила проводится количественный анализ бинарных смесей.

Поверхностным натяжением σ , или свободной энергией единицы поверхности, называют работу, которую необходимо затратить для создания единицы поверхности раздела фаз. Возникновение поверхностного натяжения обусловлено нескомпенсированностью межмолекулярных взаимодействий на поверхности раздела фаз. Единица измерения σ Дж/м² или Н/м. Подробно поверхностные свойства жидкостей рассматриваются в курсе коллоидной химии.

Поверхностное натяжение жидкостей σ с высокой степенью точности пропорционально четвертой степени разности плотностей жидкости ρ_1 и ее насыщенного пара ρ_2 , а именно:

$$\sigma = C \cdot (\rho_1 - \rho_2)^4, \quad (2.13)$$

где C – коэффициент пропорциональности.

При температуре, существенно меньшей температуры кипения жидкости, ρ_2 весьма мало по сравнению с ρ_1 , поэтому:

$$\sigma = \frac{C}{V^2}, \quad (2.14)$$

где V – молярный объем жидкости.

Парахор – эмпирическая величина, отражающая некоторые физические свойства индивидуального вещества (главным образом – неассоциированных органических жидкостей). Парахор был предложен в 1924 г. английским учёным С. Сегденом как параметр, значения которого являются суммой парахоров инкрементов, составляющих сложную молекулу групп ($-\text{CH}_2-$, CH_3- и т.д.). Численные значения парахора можно рассматривать как эффективный молекулярный мольный объем с поправкой на коэффициент сжатия, обусловленный межмолекулярным взаимодействием. Благодаря этому свойству парахор используется для расчета значений поверхностного натяжения жидкостей, состоящих из сложных молекул.

Из формулы (2.14) непосредственно получается уравнение для парахора (Π):

$$\Pi = \sigma^{1/4} \cdot V, \quad \text{или} \quad \Pi = \frac{M\sigma^{1/4}}{\rho_x}. \quad (2.15)$$

Для определения структурной формулы соединения необходимо рассчитать по правилу аддитивности теоретическое значение парахора для всех его возможных изомеров и сравнить его с парахором данного вещества, рассчитанным по уравнению (2.15) на основании измеренных значений поверхностного натяжения σ и плотности ρ жидкости. Совпадение значений Π , полученных опытным и теоретическим путем, свидетельствует о правильности предположенной структурной формулы соединения.

Сталагмометрический метод определения поверхностного натяжения. Сталагмометр – это толстостенная трубка с расширением, выше и ниже которого нанесены кольцевые метки. Нижний конец трубки отшлифован. Через резиновую трубку, надетую на верхний конец сталагмометра, его заполняют из подставленного снизу стаканчика дистиллированной водой или растворами выше верхней метки, пока мениск не дойдет до нижней метки сталагмометра. Заполняют сталагмометр сначала дистиллированной водой, а затем – растворами исследуемого вещества (при использовании разных концентраций растворы исследуют по мере возрастания концентрации). Метод основан на том, что в момент отрыва масса капли практически соответствует силе поверхностного натяжения, приложенной к окружности наиболее узкой части капли.

3. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

3.1. СОЛЬВАТАЦИЯ. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

Взаимодействие растворенных частиц с молекулами растворителя называется *сольватацией* (для водных растворов — *гидратацией*). Молекулярные группы, образующиеся в результате сольватации, носят название *сольватов*.

Электролитами являются вещества, которые способны проводить электрический ток в растворах или расплавах. Электролиты можно

классифицировать как проводники II рода. Они представляют собой вещества, распадающиеся в растворах или расплавах на ионы. Электролитами могут быть соли, кислоты и основания. Сам процесс диссоциации молекул слабых электролитов на ионы является обратимым.

Распад электролитов на ионы называется процессом *электролитической диссоциации*.

В соответствии с теорией электролитической диссоциации электролиты, растворяясь в воде, распадаются или диссоциируют на «+» и «-» заряженные ионы (катионы и анионы). Примеры: катионы – ионы водорода и металлов; анионы – ионы кислотных остатков и гидроксогруппы. Процесс электролитической диссоциации можно показать при помощи химических уравнений: $\text{HCl} = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$.

Под действием электрического поля иона полярные молекулы растворителя ориентируются соответствующим образом, создавая вокруг каждого иона сольватную оболочку, в которую входит определенное число молекул растворителя, прочно связанных с ионом и участвующих в тепловом движении вместе с ним как единое целое. Энергия ион–дипольных взаимодействий довольно велика (соизмерима с энергией химических связей): *она тем больше, чем больше заряд и меньше радиус иона*. Наличие вокруг иона сольватной оболочки и высокая диэлектрическая проницаемость растворителя препятствует рекомбинации (объединению в молекулу) ионов (рис.2).

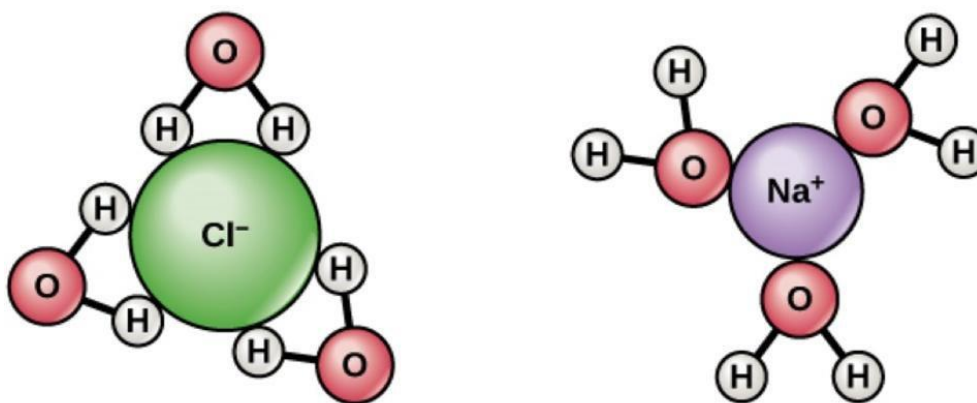


Рис. 2. Сольватная (гидратная) оболочка ионов хлора и натрия

В зависимости от способности веществ к диссоциации, их условно делят на *сильные электролиты*, молекулы которых полностью распадаются на ионы, *слабые электролиты*, в которых диссоциирует лишь часть молекул, и *неэлектролиты*, не диссоциирующие на ионы.

Поскольку способность веществ диссоциировать на ионы зависит от свойств растворителя, то одно и то же вещество в одном растворителе может быть сильным электролитом, а в другом – слабым или неэлектролитом.

Из водных растворов к сильным электролитам относят почти все неорганические соли (за исключением некоторых солей кадмия и ртути), такие кислоты как HCl , HBr , HI , HNO_3 , HClO_3 , HClO_4 , HMnO_4 , H_2SO_4 , H_2SeO_4 , H_2CrO_7 , гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов. Чем меньше сила притяжения водорода к кислотному остатку, тем сильнее электролит. Например, в ряду $\text{HF}—\text{HCl}—\text{HBr}—\text{HI}$ радиус иона галогена увеличивается, сила взаимодействия с ионом водорода уменьшается, и диссоциация кислоты возрастает от F^- к I^- . В ряду $\text{HClO}—\text{HClO}_2—\text{HClO}_3—\text{HClO}_4$ увеличивается число атомов кислорода, оттягивающих на себя электронную плотность, что приводит к уменьшению силы взаимодействия «водород – кислород», в результате чего диссоциация кислоты возрастает от HClO к HClO_4 . В ряду $\text{H}_2\text{SO}_4—\text{H}_2\text{SeO}_4—\text{H}_2\text{TeO}_4$ при одинаковом числе атомов кислорода неметаллические свойства центрального атома наиболее ярко выражены у серы, и поэтому серная кислота диссоциирует полностью, а теллуровая кислота является слабо диссоциирующей.

К слабым электролитам, в водных растворах, относятся многие органические кислоты, например, CH_3COOH , HCOOH , некоторые неорганические кислоты (HCN , H_2S) и большинство оснований (NH_4OH). Вода относится к слабым электролитам и диссоциирует на ион гидроксония (H_3O^+) и гидроксила (OH^-) по реакции: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$.

Уравнение диссоциации воды в дальнейшем мы будем записывать в краткой форме: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ и называть концентрацию и активность ионов гидроксония концентрацией и активностью водородных ионов.

К неэлектролитам относится большинство органических растворов.

3.2. СТЕПЕНЬ ДИССОЦИАЦИИ. КОНСТАНТА ДИССОЦИАЦИИ

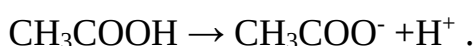
Количественно диссоциация характеризуется степенью электролитической диссоциации α , представляющей отношение числа продиссоциированных молей n к исходному числу молей n_0 :

$$\alpha = \frac{n}{n_0}. \quad (3.1)$$

По степени диссоциации электролиты делятся на сильные $\alpha = 1$ и слабые $\alpha \ll 1$.

В общем случае, если $\alpha \geq 0,5$, электролит считается сильным. Разделение электролитов на сильные и слабые не имеет общего значения. В зависимости от среды электролит может быть и сильным, и слабым. В неводных растворителях некоторые сильные электролиты становятся слабыми, например, NaCl в метиловом и этиловом спиртах.

Согласно теории электролитической диссоциации С. Аррениуса, между непродиссоциировавшими молекулами растворенного вещества и ионами в растворе устанавливается равновесие. Например, для уксусной кислоты:



Равновесие реакции диссоциации может быть записано константой равновесия, носящей название константы диссоциации (K):

$$K = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot c_{\text{H}^+}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}.$$

Чем слабее электролит (т. е. чем сильнее связаны между собой ионы), тем меньше константа диссоциации K и тем больше смещено влево равновесие реакции диссоциации. Значения K различных электролитов приводятся в справочниках при $T=298\text{K}$ (табл. 1).

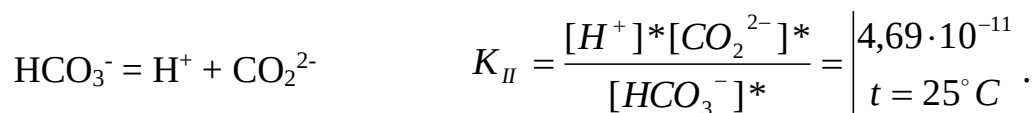
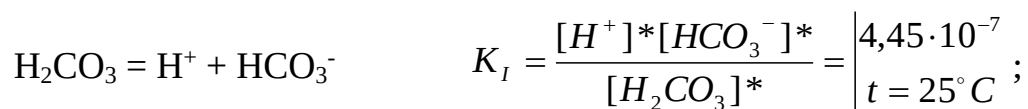
Таблица 1

Константы диссоциации различных электролитов

Электролит	Константа диссоциации К (при 25°C)
HNO ₂	K=4·10 ⁻⁴
H ₂ O ₂	K _I =10 ⁻¹² K _{II} =10 ⁻²⁵
H ₂ SiO ₃	K _I =10 ⁻¹⁰ K _{II} =10 ⁻²²
H ₂ SO ₃	K _I =2·10 ⁻² K _{II} =10 ⁻¹⁴
H ₂ S	K _I =6·10 ⁻⁸ K _{II} =10 ⁻¹⁴
CH ₃ COOH	K=1,74·10 ⁻⁵
HCOOH	K=1,8·10 ⁻⁴
H ₂ CO ₃	K _I =4,5·10 ⁻⁷ K _{II} =4,7·10 ⁻¹¹
NH ₄ OH	K=1,8·10 ⁻⁵
HF	K=7·10 ⁻⁴

Самым слабым электролитом из табл.1 является H₂O₂, а самым сильным – HCOOH.

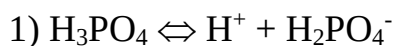
Многоосновные слабые кислоты и основания диссоциируют ступенчато. Для каждой ступени диссоциации применим ЗДМ. Например:



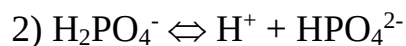
Суммарная константа диссоциации

$$K = \prod_{i=1}^2 K_i = 4,45 \cdot 10^{-7} \cdot 4,69 \cdot 10^{-11} = 2,09 \cdot 10^{-17} .$$

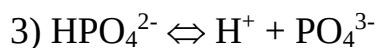
Диссоциация многоосновных электролитов также протекает ступенчато, причем каждой ступени соответствует свое значение константы диссоциации.



$$K_I = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7,9 \cdot 10^{-3} (t = 20^\circ \text{C})$$



$$K_{II} = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 10^{-3} (t = 20^\circ \text{C})$$



$$K_{III} = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 4,5 \cdot 10^{-12} (t = 20^\circ \text{C}) .$$

Константа диссоциации зависит от природы растворенного вещества и растворителя и от температуры, но *не зависит от концентрации раствора*. Тепловой эффект диссоциации различных веществ может быть и положительным, и отрицательным. Если диссоциация сопровождается выделением теплоты, то, в соответствии с принципом Ле-Шателье, при увеличении температуры равновесие смещается влево, т.е. константа диссоциации уменьшается, и наоборот – при $t = \text{const}$, $K = \text{const}$.

3.3. ЗАКОН РАЗБАВЛЕНИЯ ОСТВАЛЬДА

При диссоциации *слабых электролитов* концентрация ионов мала и для количественной характеристики диссоциации используют концентрацию.



Пусть HA - слабый электролит, т.е. $\alpha_{\text{HA}} \ll 1$. Его начальная концентрация C_0 , моль/л. Процесс диссоциации равновесен и в соответствии с законом действующих масс (ЗДМ) константа диссоциации

$$K = \frac{[H^+]*[A^-]*}{[HA]*} = \left| \begin{array}{l} const \\ T = const \end{array} \right. \quad (3.2)$$

где K – константа диссоциации;

$[H^+]*$, $[A^-]*$, $[HA]*$ – равновесные концентрации соответствующих компонентов, моль/л.

Поскольку $[H^+]* = [A^-]* = \alpha_{HA} \cdot C_0$,

а $[HA]* = C_0(1 - \alpha_{HA})$, (3.3)

то, подставляя (2.3) в уравнение (2.2), получим:

$$K = \frac{\alpha_{HA}^2 C_0}{1 - \alpha_{HA}} = \frac{\alpha_{HA}^2}{1 - \alpha_{HA}}. \quad (3.4)$$

Для слабых электролитов по условию $\alpha_{HA} \ll 1$, поэтому $1 - \alpha_{HA} \approx 1$.

Тогда (3.5)

$$\alpha_{HA} = \sqrt{\frac{K}{C_0}}.$$

Соотношения (3.4) и (3.5) известны как **закон разведения** ($\frac{1}{C_0}$ - разведение) **Оствальда**: чем слабее электролит и чем выше его концентрация, тем меньше степень электролитической диссоциации.

Уравнение, описывающее закон разведения Оствальда, позволяет определять степень диссоциации при разных концентрациях электролита, если определена его константа диссоциации; также – константу диссоциации электролита, если известна его степень диссоциации при какой-либо концентрации.

Из уравнения (3.5) следует, что степень диссоциации возрастает при разбавлении раствора, достигая в области бесконечных разбавлений значения, близкого к единице, т. е. уменьшается вероятность ассоциации ионов в молекулу из-за уменьшения степени вероятности их столкновения.

3.4. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ ПРИ ДИССОЦИИИ ВОДЫ ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ (pH)

Вода является слабым электролитом: $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$ (в действительности $2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$).

Константа диссоциации воды

$$K_\alpha = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot \alpha_{\text{OH}^-}}{\alpha_{\text{H}_2\text{O}}} = \left| \begin{array}{l} 1,8 \cdot 10^{-16} \\ t = 25^\circ \text{C} \end{array} \right. \quad (3.6)$$

Судя по величине константы диссоциации $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} \ll 1$, поэтому $[\text{H}_2\text{O}]^+ = [\text{H}_2\text{O}]_{\text{исх.}}(1 - \alpha_{\text{H}_2\text{O}}) \approx [\text{H}_2\text{O}]_{\text{исх.}} = \text{const}$.

Тогда

$$K_\alpha [\text{H}_2\text{O}] = \alpha_{\text{H}^+} \cdot \alpha_{\text{OH}^-} = P_{\text{H}_2\text{O}} = \left| \begin{array}{l} \text{const} \\ t = \text{const} \end{array} \right. \quad (3.7)$$

носит название **ионного произведения воды**. При 25°C

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \alpha_{\text{H}^+} \cdot \alpha_{\text{OH}^-} = 1,8 \cdot 10^{-16} \frac{1000}{18} = 10^{-14}.$$

Постоянство ионного произведения воды (при $t = \text{const}$) позволяет единым способом выразить кислотность или щелочность растворов, введением понятия о водородном (гидроксильном) показателе:

$$\text{pH} = -\lg \alpha_{\text{H}^+} \approx -\lg[\text{H}^+], \quad (3.8)$$

$$\text{pOH} = -\lg \alpha_{\text{OH}^-} \approx -\lg[\text{OH}^-]. \quad (3.9)$$

Тогда

$$\text{pH} + \text{pOH} = -\lg P_{\text{H}_2\text{O}} = \text{pH}_2\text{O}. \quad (3.10)$$

При 25°C

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14, \quad (3.11)$$

следовательно:

нейтральный раствор – $\text{pH} = 7$;

кислый раствор – $\text{pH} < 7$;

щелочной раствор – $\text{pH} > 7$.

Константа диссоциации воды сильно зависит от температуры (табл.2).

Таблица 2

Зависимость константы диссоциации воды от температуры

t, °C	25	60	80	100
$K \cdot 10^{14}$	1	9,61	25,1	55

Константа диссоциации зависит также от концентрации электролита и остается постоянной только в разбавленных растворах слабых электролитов. То есть теория электролитической диссоциации подходит только к разбавленным растворам слабых электролитов. Поведение концентрированных растворов слабых электролитов, а также растворов сильных электролитов нельзя описать количественно на основании теории.

3.5. РАСЧЕТ pH ПРИ СМЕШИВАНИИ РАСТВОРОВ

Пусть смешиваются два кислых раствора (кислоты сильные) $\text{pH}_1 = a$ и $\text{pH}_2 = b$; V_1 и V_2 - объемы первого и второго растворов.

Тогда $[\text{H}^+]_1 = 10^{-a}$ моль/л; $[\text{H}^+]_2 = 10^{-b}$ моль/л.

$$[\text{H}^+]_{\text{см.}} = \frac{[\text{H}^+]_1 V_1 + [\text{H}^+]_2 V_2}{V_1 + V_2} = \frac{10^{-a} \cdot V_1 + 10^{-b} \cdot V_2}{V_1 + V_2}, \text{ моль/л}$$

Тогда $\text{pH}_1 < \text{pH}_{\text{см.}} < \text{pH}_2$.

При смешивании двух щелочных растворов расчет ведут по концентрациям ионов гидроксидов.

При смешивании кислого и щелочного растворов необходимо учитывать протекание реакции нейтрализации $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$.

Пусть первый раствор $pH_1 < 7$, и его объем V_1 . Вторым раствором $pH_2 > 7$, и его объем V_2 . Тогда количество молей водорода $n_{H^+} = [H^+]V_1$, а количество молей гидроксила $n_{OH^-} = [OH^-]V_2$.

Пусть $n_{H^+} > n_{OH^-}$ (конечный раствор кислый).

$$\text{Тогда } (n_{H^+})_{\text{ост.}} = n_{H^+} - n_{OH^-} = [H^+]V_1 - [OH^-]V_2 \quad (3.12)$$

Концентрация ионов водорода

$$[H^+]_{\text{кон.}} = \frac{(n_{H^+})_{\text{ост.}}}{V_1 + V_2} = \frac{[H^+]_1 \cdot V_1 + [OH^-]_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}. \quad (3.13)$$

3.6. РАВНОВЕСИЕ В БУФЕРНЫХ РАСТВОРАХ

В природе и в практической деятельности многие реакции протекают при определенном значении pH, которое должно быть постоянным и не зависеть от разведения, изменения состава раствора, добавления кислоты или щелочи. Такими свойствами обладают буферные растворы. Буферными называют растворы, pH которых практически не меняется при разведении и мало меняется при добавлении сильных кислот или оснований. Любой буферный раствор состоит из слабого электролита, кислоты или основания и соли этого слабого электролита, т.е. сильного электролита. Например, ацетатно-натриевый буфер $CH_3COOH + CH_3COONa$ (где $\alpha_{\text{кислоты}} \ll 1$, $\alpha_{\text{соли}} = 1$), аммиачно-хлоридный буфер $NH_4OH + NH_4Cl$ (где $\alpha_{\text{основания}} \ll 1$, $\alpha_{\text{соли}} = 1$).

Все расчеты в основном сводятся к определению pH буферного раствора. Пусть есть кислый буфер $HA + MA$ (где $\alpha_{\text{кислоты}} \ll 1$, $\alpha_{\text{соли}} = 1$)



По ЗДМ:

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} = \left| \begin{array}{l} const \\ T = const \end{array} \right. \quad (3.14)$$

Выразив из уравнения (3.14) a_{H^+} найдем:

$$pH = \lg \frac{a_{A^-}}{a_{HA}} - \lg K_a = pK_a + \lg \frac{[A^-]^* \gamma_{A^-}}{[HA]^* \gamma_{HA}}, \quad (3.15)$$

где γ – коэффициент активности.

Средние коэффициенты активности весьма близки, поэтому их отношение можно принять близким к единице:

$$[A^-]^* = [A^-]_{MA} + [A^-]_{HA} = C_c \cdot \alpha_c + C_k \cdot \alpha_k \cong C_c,$$

где C_c и C_k -концентрации соответственно соли и кислоты; поскольку $\alpha_c = 1$, а $\alpha_k \ll 1$,

$$[HA]^* = C_k \cdot (1 - \alpha_k) \cong C_k.$$

Тогда для кислого буфера

$$pH = pK_{кисл.} + \lg \frac{C_c}{C_k} \quad (3.16)$$

Аналогично для щелочного буфера

$$pH = p_{H_2O} - pK_{осн.} + \lg \frac{C_c}{C_{осн.}} \quad (3.17)$$

Каждый буферный раствор характеризуется **буферной емкостью** - количеством грамм-эквивалентов сильной кислоты или основания, которое нужно прилить к 1 л буферного раствора, чтобы изменить его pH на единицу.

Для кислого буфера, например,

$$pH_1 = pK_{кисл.} + \lg \frac{C_c'}{C_k'}, \quad pH_2 = pK_{кисл.} + \lg \frac{C_c''}{C_k''}$$

и

$$\Delta pH = pH_2 - pH_1 = \lg \frac{C_c'' \cdot C_k'}{C_c' \cdot C_k''} = \pm 1, \quad (3.18)$$

Для основного буфера:

$$\Delta pH = \lg \frac{C_c' \cdot C_{осн.}''}{C_c'' \cdot C_{осн.}'} = \pm 1 \quad (3.19)$$

Различают буферные емкости по щелочи – х, по кислоте – у.

Для кислого буфера

$$x = \frac{9C_c \cdot C_k}{C_c + 10 \cdot C_k}, \quad (3.20)$$

$$y = \frac{9C_c \cdot C_k}{C_k + 10 \cdot C_c}. \quad (3.21)$$

Для щелочного буфера

$$x' = \frac{9 \cdot C_c \cdot C_{осн.}}{C_{осн.} + 10 \cdot C_c}, \quad (3.22)$$

$$y' = \frac{9 \cdot C_c \cdot C_{осн.}}{C_c + 10 \cdot C_{осн.}}. \quad (3.23)$$

4. АКТИВНОСТЬ И КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ УРАВНЕНИЕ ДЕБАЯ И ГЮККЕЛЯ

Теория Аррениуса, базирующаяся на представлениях о полной диссоциации молекул в растворе, дает количественное описание свойств разбавленных растворов, для которых основную роль играет число частиц растворенного вещества в единице объема раствора, а различиями в силах взаимодействия между заряженными и незаряженными частицами можно пренебречь, считая все силы межчастичных взаимодействий силами Ван-дер-Ваальса. Такой подход вполне оправдан, когда речь идет о разбавленных слабых электролитах.

Но для растворов сильных электролитов, даже разбавленных, определенную роль играют дальнодействующие электростатические силы, которые достаточно медленно убывают с увеличением расстояния. Для описания этих сил межчастичного взаимодействия используется теория Дебая-Хюккеля.

Согласно представлениям этой теории, электролит в растворе диссоциирован полностью и концентрация ионов определяется только аналитической концентрацией электролита. Из всех свойств ионов теория учитывает только заряд, а такие характеристики иона, как его радиус, поляризуемость и т. д., не учитываются. Каждый ион окружен сферической ионной атмосферой, в которой преобладают заряды противоположного знака. Ионные атмосферы перекрываются, так что центральный ион одной ионной атмосферы сам входит в состав ионной атмосферы другого центрального иона. Реальное расположение ионов в объеме раствора является следствием двух противоположных тенденций: упорядоченное расположение ионов под действием электростатических сил, подобное расположению в узлах ионного кристалла, нарушается хаотическим тепловым движением частиц в растворе. Растворителю отводится роль среды с некоторой диэлектрической проницаемостью, которая принимается равной диэлектрической проницаемости чистого растворителя. Молекулярная структура растворителя и его роль в образовании сольватов во внимание не принимается.

При рассмотрении свойств растворов электролитов, когда необходимо учитывать не только число частиц, но и их заряд, широко используется понятие ионной силы I . *Ионной силой* называется полусумма произведений молярных концентраций всех ионов в растворе на квадрат их заряда:

$$I = 0,5 \cdot \sum_{i=1}^n (c_i \cdot z_i^2), \quad (4.1)$$

где I – ионная сила раствора, моль/л;

c – молярная концентрация данного иона, моль/л;

z – заряд иона.

Упрощающие допущения существенно ограничивают область применения теории Дебая-Хюккеля, но позволяют, на основании законов электростатики непрерывных сред, получить (в первом приближении) уравнение, связывающее коэффициент активности γ электролита с ионной

силой раствора и дающее теоретическое обоснование эмпирическому закону ионной силы:

$$\lg \gamma = -A \cdot |z_+ \cdot z_-| \cdot \sqrt{I} \quad (4.2)$$

Это уравнение носит название *предельного закона Дебая*. Здесь z_+ и z_- — заряды катиона и аниона, A — коэффициент, зависящий от диэлектрической проницаемости раствора и температуры, γ — коэффициент активности, включает в себя поправку на силы взаимодействия. Из уравнения (4.2) видно, что логарифм коэффициента активности линейно зависит от I . Коэффициент активности уменьшается увеличением ионной силы.

Активность (a) отличается от концентрации тем, что в нее входят силы взаимодействия, существующие в растворе.

$$a = \gamma \cdot c. \quad (4.3)$$

При бесконечном разбавлении раствора $a = c$; $\gamma = 1$.

Если $\gamma < 1$, то существует взаимодействие между ионами, приводящее к их взаимному связыванию.

Если $\gamma \approx 1$, то взаимодействие между ионами носит слабый характер.

Коэффициенты активности, определенные различными методами, хорошо совпадают. В разбавленных растворах всех электролитов $\gamma = 1$, так как силы притяжения и отталкивания уравновешиваются. Зависимость его от концентрации описывается кривой с минимумом, при этом в концентрированных растворах коэффициент активности может быть больше единицы (табл.3).

Таблица 3

Зависимость коэффициента активности от концентрации раствора

$c_{MgCl_2}, \text{Г-ЭКВ/Л}$	0,1	0,4	0,8	1	2	3	5
$\gamma_{\pm}$	0,516	0,442	0,445	0,479	0,668	0,934	1,55

Эти результаты не противоречат физическому смыслу γ . При увеличении концентрации раствора расстояния между ионами уменьшаются, возникают силы притяжения, коэффициент активности уменьшается. При дальнейшем росте концентрации появляются силы отталкивания, γ начинает расти. В более концентрированных растворах силы отталкивания преобладают, и коэффициент активности имеет значения больше единицы. При изучении зависимости коэффициентов активности было установлено, что в разбавленных растворах их значения зависят от общей концентрации всех присутствующих ионов и их валентности и не зависят от химической природы вещества.

5. РАВНОВЕСИЕ ПРИ ГИДРОЛИЗЕ СОЛЕЙ

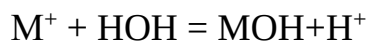
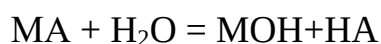
Гидролиз - реакция обменного разложения солей водой. В результате гидролиза меняется ионный состав рН среды. Если рН можно и рассчитывать, и измерять, то ионный состав можно только рассчитывать.

Гидролиз солей сильной кислоты и сильного основания

Хлористый натрий в водном растворе диссоциирован на свободные сольватированные ионы $\text{Na}^+(\text{aq})$ и $\text{Cl}^-(\text{aq})$; но эти ионы не реагируют с водой: ион Cl^- — очень слабое основание. Если, кроме того, Na^+ реагирует с водой, то образующийся едкий натр будет полностью диссоциирован, образуя снова ионы $\text{Na}^+(\text{aq})$. В этом случае гидролиз не происходит. Величина рН раствора остается, следовательно, такой же, как величина рН чистой воды, т. е. рН = 7 (при 25°C).

Гидролиз солей сильной кислоты и слабого основания

Пусть соль МА образовала слабым основанием МОН и сильной кислотой НА. Тогда



В соответствии с ЗДМ

$$K\alpha = \frac{\alpha_{\text{MOH}} \cdot \alpha_{\text{H}^+}}{\alpha_{\text{M}^+} \cdot \alpha_{\text{H}_2\text{O}}} = \left| \begin{array}{l} \text{const} \\ T = \text{const} \end{array} \right. \quad (5.1)$$

Поскольку $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} \left| \begin{array}{l} = \text{const} \\ T = \text{const} \end{array} \right.$, то

$$K_{\text{r}} = K\alpha \cdot \alpha_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\alpha_{\text{MOH}} \cdot \alpha_{\text{H}^+}}{\alpha_{\text{M}^+}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн.}}} = \left| \begin{array}{l} \text{const} \\ T = \text{const} \end{array} \right. \quad (5.2)$$

K_{r} носит название *константы гидролиза*.

Если ввести понятие *степени гидролиза* (β):

$$\beta = \frac{n_{\text{гидр.}}}{n_0}, \quad (5.3)$$

то для приближенных расчетов

$$K_{\text{r}} \cong \frac{[\text{MOH}]^* [\text{H}^+]^*}{[\text{M}^+]^*} \cong \frac{[\text{H}^+]^{*2}}{C_{\text{соли}}} \cong \frac{\beta^2 C_{\text{соли}}}{1 - \beta} \cong \beta^2 C_{\text{соли}}, \quad (5.4)$$

поскольку, как правило, $\beta \ll 1$ и $1 - \beta \cong 1$. Тогда из уравнений (5.2) и (5.4)

$$\frac{[\text{H}^+]^{*2}}{C_{\text{соли}}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн.}}}, \quad (5.5)$$

откуда

$$[\text{H}^+]^* = \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{соли}}}{K_{\text{осн.}}}}, \quad (5.6)$$

что дает

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\lg K_{\text{осн.}} - \lg P_{\text{H}_2\text{O}} - \lg C_{\text{соли}}). \quad (5.7)$$

Некоторые случаи гидролиза приведены в табл. 4.

Таблица 4

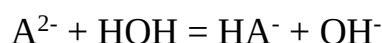
Количественные характеристики процесса гидролиза солей

Реакция гидролиза	K_{Γ}	β	pH
$M^+ + \text{НОН} = \text{МОН} + H^+$	$\frac{a_{\text{МОН}} \cdot a_{H^+}}{a_{M^+}} = \frac{P_{H_2O}}{K_{\text{осн.}}} \cong$ $\cong \frac{[\text{МОН}]^* [H^+]^*}{[M^+]^*} \cong$ $\frac{[H^+]^{*2}}{C_{\text{соли}}} \cong \frac{\beta^2 C_{\text{соли}}}{1 - \beta}$	$\sqrt{\frac{P_{H_2O}}{C_{\text{соли}} \cdot K_{\text{осн.}}}}$	$\frac{1}{2} (\lg K_{\text{осн.}} - \lg P_{H_2O} - \lg C_{\text{соли}})$
$A^- + \text{НОН} = \text{НА} + \text{ОН}^-$	$\frac{a_{\text{НА}} \cdot a_{\text{ОН}^-}}{a_{A^-}} = \frac{P_{H_2O}}{K_{\text{кисл.}}} \cong$ $\cong \frac{[\text{ОН}^-]^{*2}}{C_{\text{соли}}} \cong$ $\cong \frac{[\text{НА}]^* [\text{ОН}^-]^*}{[A^-]^*} \cong \frac{\beta^2 C_{\text{соли}}}{1 - \beta}$	$\sqrt{\frac{P_{H_2O}}{C_{\text{соли}} \cdot K_{\text{кисл.}}}}$	$\frac{1}{2} (\lg C_{\text{соли}} - \lg P_{H_2O} - \lg K_{\text{кисл.}})$
$M^+ + \text{НОН} + A^- = \text{МОН} + \text{НА}$	$\frac{a_{\text{НА}} \cdot a_{\text{МОН}}}{a_{A^-} \cdot a_{M^+}} = \frac{P_{H_2O}}{K_{\text{кисл.}} \cdot K_{\text{осн.}}} \cong$ $\cong \frac{[\text{НА}]^* [\text{МОН}]^*}{[A^-]^* [M^+]^*} \cong$ $\frac{\beta^2}{(1 - \beta)^2} \cong \frac{[H^+]^{*2}}{K_{\text{кисл.}}^2}$	$\sqrt{\frac{P_{H_2O}}{C_{\text{соли}} \cdot K_{\text{осн.}}}} =$ $= \sqrt{K_{\Gamma}}$	$\frac{1}{2} (\lg K_{\text{осн.}} - \lg P_{H_2O} - \lg K_{\text{кисл.}})$

Гидролиз солей многоосновных кислот (оснований) протекает ступенчато. К каждой ступени гидролиза применим закон действующих масс.

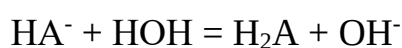
Пусть соль M_2A образована слабой кислотой H_2A (H_2S ; H_2CO_3 ; H_2SiO_3 и др.) и сильным основанием МОН (КОН ; NaOH и др.).

Тогда первая степень гидролиза



$$K_{\Gamma I} \cong \frac{[\text{НА}^-]^* [\text{ОН}^-]^*}{[A^{2-}]^*} \cong \left| \begin{array}{l} \text{const} \\ T = \text{const} \end{array} \right. = \frac{P_{H_2O}}{K_{\text{кисл. II}}} \quad (5.8)$$

Вторая ступень гидролиза



$$K_{\Gamma II} \cong \frac{[H_2A]^*[OH^-]^*}{[HA^-]^*} \cong \left| \begin{array}{l} const \\ T = const \end{array} \right. = \frac{P_{H_2O}}{K_{кисл.I}} \quad (5.9)$$

Таким образом, при гидролизе соли M_2A в водном растворе содержатся A^{2-} ; HA^- и H_2A . Если исходную концентрацию соли M_2A обозначить как C моль/л, то уравнение материального баланса будет выглядеть как

$$[H_2A]^* + [HA^-]^* + [A^{2-}]^* = C. \quad (5.10)$$

Решая совместно уравнения (5.8) - (5.10) при заданной концентрации ионов H^+ (рН) можно определить концентрацию каждого иона, т.е. ионный состав среды:

$$\begin{aligned} [H_2A] &= \frac{C \cdot K_{\Gamma I} \cdot K_{\Gamma II}}{[OH^-]^2 + [OH^-] \cdot K_{\Gamma I} + K_{\Gamma I} \cdot K_{\Gamma II}} = \\ &= \frac{C[H^+]^2}{[H^+]^2 + [H^+]K_{кисл.I} + K_{кисл.I} + K_{кисл.I} \cdot K_{кисл.II}} \end{aligned} \quad (5.11)$$

$$\begin{aligned} [HA^-] &= \frac{C \cdot K_{\Gamma I} \cdot [OH^-]}{[OH^-]^2 + [OH^-] \cdot K_{\Gamma I} + K_{\Gamma I} \cdot K_{\Gamma II}} = \\ &= \frac{C \cdot K_{\Gamma I} \cdot [H^+]}{[H^+]^2 + [H^+]K_{кисл.I} + K_{кисл.I} + K_{кисл.I} \cdot K_{кисл.II}} \end{aligned} \quad (5.12)$$

Тогда

$$\begin{aligned} [A^{2-}] &= \frac{C \cdot [OH^-]^2}{[OH^-]^2 + [OH^-] \cdot K_{\Gamma I} + K_{\Gamma I} \cdot K_{\Gamma II}} = \\ &= \frac{C \cdot K_{кисл.I} \cdot K_{кисл.II}}{[H^+]^2 + [H^+]K_{кисл.I} + K_{кисл.I} + K_{кисл.I} \cdot K_{кисл.II}} \end{aligned} \quad (5.13)$$

6. ИЗОГИДРИЧНЫЕ РАСТВОРЫ

Растворы, содержащие две слабых кислоты или основания, концентрация ионов водорода в которых не изменяется при смешивании, называются *изогидричными*.

Пусть есть две слабые кислоты НА и НВ с исходными концентрациями соответственно C_1 и C_2 и степенями диссоциации при этих концентрациях α'_1 и α'_2 . Если смешать две такие кислоты в произвольном отношении, то степени их диссоциации поменяются на α_1 и α_2 . В соответствии с законом разведения (3.4):

$$K_1 \cong [H^+] \frac{\alpha_1}{1 - \alpha_1} \quad (6.1)$$

и

$$K_2 \cong [H^+] \frac{\alpha_2}{1 - \alpha_2}, \quad (6.2)$$

где $[H^+]$ – концентрация ионов водорода а смеси.

Разделив уравнение (6.1) на (6.2), получим

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \quad (6.3)$$

Если кислоты смешаны так, что их концентрации остались C_1 и C_2 , то

$$K_1 \cong (\alpha'_1)^2 C_1 \quad (6.4)$$

и

$$K_2 \cong (\alpha'_2)^2 C_2. \quad (6.5)$$

С другой стороны, в смеси

$$[H^+] = [H^+]_{НА} + [H^+]_{НВ} = \alpha_1 C_1 + \alpha_2 C_2 \quad (6.6)$$

Тогда

$$K_1 = \frac{[H^+]*[A^-]*}{[НА]*} = \alpha_1(\alpha_1 C_1 + \alpha_2 C_2) \quad (6.7)$$

Вынесем α_1 за скобку и воспользуемся уравнением (6.3), тогда совместно с (6.4) получим

$$(\alpha'_1)^2 C_1 \cong \alpha^2_1 (C_1 + \frac{K_2}{K_1} C_2) = \alpha^2_1 C_1 (1 + \frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{C_2}{C_1}), \quad (6.8)$$

$$\frac{\alpha'_1}{\alpha_1} = \sqrt{1 + \frac{K_2 \cdot C_2}{K_1 \cdot C_1}} \quad (6.9)$$

Аналогично

$$\frac{\alpha'_2}{\alpha_2} = \sqrt{1 + \frac{K_1 \cdot C_1}{K_2 \cdot C_2}} \quad (6.10)$$

Уравнения (6.9) и (6.10) показывают, во сколько раз изменятся степень диссоциации слабых кислот при их смешивании в отношениях C_2/C_1 или C_1/C_2 .

Отсюда можно получить изогидричный раствор. Пусть концентрации, обеспечивающие изогидричность, будут C_1' и C_2'' .

Из уравнений (6.4) и (6.5)

$$\alpha_1 = \frac{K_1}{[H^+]^2} \text{ и } \alpha_2 = \frac{K_2}{[H^+]^2}.$$

Поделив K_2 на K_1 , соответственно получим

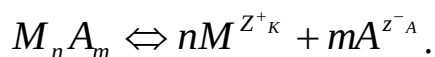
$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{C_1}{C_2}. \quad (6.11)$$

Следовательно, два раствора будут изогидричны, если они смешаны друг с другом в концентрациях, обратно пропорциональных их константам диссоциации.

7. РАВНОВЕСИЕ В НАСЫЩЕННЫХ РАСТВОРАХ

Насыщенными растворами называют гетерогенные системы, в которых имеет место равновесие «твердое» - «жидкость».

Пусть электролит M_nA_m , образует насыщенный раствор



Для такого равновесия ЗДМ в общем виде выглядит как

$$L_a = a_{M^+}^n \cdot a_{A^-}^m = \left| \begin{array}{l} const \\ T = const \end{array} \right. \quad (7.1)$$

Величину L_a называют *произведением активности*. Поскольку $a_i = c_i \cdot \gamma_{\pm}$, то

$$L_a = [M^+]^n \cdot \gamma_{\pm}^n \cdot [A^-]^m \cdot \gamma_{\pm}^m L_p \cdot \gamma_{\pm}^{n+m}. \quad (7.2)$$

Здесь $L_p = [M^+]^n \cdot [A^-]^m$ - *произведение растворимости*, т.е. произведение концентраций ионов, как правило, труднорастворимого электролита в его насыщенном растворе. Из (7.2) следует, что

$$L_p = \frac{L_a}{\gamma_{\pm}^{n+m}} \neq \left| \begin{array}{l} const \\ T = const \end{array} \right. \quad (7.3)$$

Произведение растворимости связано с *растворимостью* S – концентрацией насыщенного раствора $[M^+] = nS$; $[A^-] = mS$. Тогда

$$L_p = [M^+]^n \cdot [A^-]^m = n^n \cdot m^m \cdot S^{n+m}, \quad (7.4)$$

отсюда

$$S = \sqrt[n+m]{\frac{L_p}{n^n \cdot m^m}} = \frac{1}{\gamma_{\pm}} \cdot \sqrt[n+m]{\frac{L_a}{n^n \cdot m^m}} \quad (7.5)$$

Таким образом, зная произведение растворимости, можно найти растворимость труднорастворимого соединения. Как следует из уравнения (7.3), на величину L_p влияет присутствие посторонних ионов в системе; при этом меняется ионная сила раствора и в соответствии с уравнением (4.2) - величина среднего коэффициента активности.

Особым образом влияет хорошо растворимый электролит, содержащий с труднорастворимым электролитом одноименный ион. Пусть в насыщенный

раствор труднорастворимого электролита M_nA_m введен сильный электролит NA , концентрация которого в этом растворе $C_{эл.}$ моль/л. Введение этого электролита вызовет изменение ионной силы раствора:

$$J_p' = \frac{1}{2} \left\{ [N^{z_{N^+}}] z_{N^+}^2 + [A^{z_{A^-}}] z_{A^-}^2 \right\} \quad (а)$$

и среднего коэффициента активности

$$\lg \gamma_{\pm}' = - \frac{0,5 z_{M^+} \cdot z_{A^-} \cdot \sqrt{J_p'}}{1 + \sqrt{J_p'}}. \quad (б)$$

В соответствии с уравнением (6.3) изменится произведение растворимости:

$$L_p' = \frac{L_a}{(\gamma_{\pm}')^{n+m}}. \quad (в)$$

и соответственно (7.4) – растворимости.

$$L_p' = [M^{z_{M^+}}]^n \cdot [A^{z_{A^-}}]^m. \quad (г)$$

Ионы M^+ поступают только из труднорастворимого электролита M_nA_m т.е. их концентрация определяется только новой растворимостью S этого электролита:

$$[M^{z_{M^+}}] = nS' \quad (д)$$

ионы же A^- поступают из обоих электролитов, т.е.

$$[A^{z_{A^-}}] = mS' + [A^{z_{A^-}}]_{NA} \cong [A^{z_{A^-}}]_{NA} \cong C_{эл.},$$

поскольку S' - величина очень маленькая (электролит труднорастворим).

Тогда

$$L_p' = (nS')^n C_{эл.}^m, \quad (е)$$

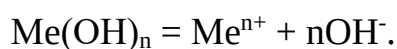
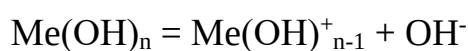
отсюда

$$S' = \sqrt[n]{\frac{L_p'}{n^n C_{эл.}^m}} = \frac{1}{n} \sqrt[n]{\frac{L_p'}{C_{эл.}^m}}. \quad (ж)$$

Как правило, если $C_{эл}$ достаточно велико $S' \ll S$, т.е. в присутствии электролитов с одноименным ионом растворимость труднорастворимых соединений существенно уменьшается.

В результате гидролиза солей могут образоваться гидроксиды или основные соли, которые чаще всего также являются труднорастворимыми соединениями. Условия образования гидроксида или основной соли зависят от ионного состава среды. Значение pH, при котором выпадает осадок гидроксида, называют *pH - гидратообразования*.

Пусть $Me(OH)_n$ - слабое основание. Тогда



При полной диссоциации в соответствии с формулой (7.1)

$$L_\alpha = \alpha_{Me}^{n+} \cdot \alpha_{OH}^n = \left| \begin{array}{l} const \\ T = const \end{array} \right.$$

$$\alpha_{OH}^n = \frac{L_\alpha}{\alpha_{Me}^{n+}}. \quad (7.6)$$

Поскольку $P_{H_2O} = \alpha_{H^+} \cdot \alpha_{OH^-} = \left| \begin{array}{l} const \\ T = const \end{array} \right.$,

$$\alpha_{H^+} = \frac{P_{H_2O}}{\alpha_{OH}^-}. \quad (7.7)$$

Решая совместно уравнения (7.6) и (7.7), получим для pH – гидратообразования

$$pH_{з.о.} = \frac{1}{n} \lg L_\alpha - \lg P_{H_2O} - \frac{1}{n} \lg \alpha_{Me}^{n+}. \quad (7.8)$$

В соответствии с уравнением (7.2) и исходя из $\alpha_{Me}^{n+} = [Me^{n+}] \gamma_\pm$, уравнение (7.8) можно представить в виде:

$$pH_{з.о.} = \frac{1}{n} \lg L_\rho + \lg \gamma_\pm - \lg P_{H_2O} - \frac{1}{n} \lg [Me^{n+}], \quad (7.9)$$

Откуда следует, что величина рН гидратообразования зависит от активности (концентрации) иона металла.

8. ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

В электрохимических реакциях участвуют электроны, ионы, а также, в ряде случаев, нейтральные частицы. Поэтому необходимо знать законы переноса электронов в проводниках первого рода и ионов в проводниках второго рода.

В электрохимических системах поток вещества к гетерогенной границе раздела (а также удаление продуктов реакции из зоны реакции) может осуществляться четырьмя способами: а) в результате движения ионов в электрическом поле (так называемая миграция); б) диффузией; в) конвекцией; г) благодаря наличию градиента температуры.

8.1. АБСОЛЮТНАЯ СКОРОСТЬ И ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ

Способность растворов электролитов проводить электрический ток зависит от природы электролита и растворителя, концентрации и температуры. В растворе электролита сольватированные ионы находятся в беспорядочном тепловом движении. При наложении электрического поля возникает упорядоченное движение ионов к противоположно заряженным электродам – *миграция (перенос)*. Движение ионов происходит под действием силы, сообщающей им ускорение, однако одновременно с возрастанием скорости их движения увеличивается сопротивление среды. В результате скорость движения ионов через малый промежуток времени становится постоянной.

Сравнение скоростей движения различных видов ионов производится при одинаковом градиенте потенциала поля, равном 1 В/м. Скорость

движения ионов в этих условиях называют *абсолютной скоростью ионов* (u), она измеряется в $\text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Движение гидратированного иона может быть уподоблено движению микроскопического шарика в вязкой среде. Данный факт позволяет оценить абсолютную скорость ионов i -го вида формулой Стокса:

$$u = \frac{f}{6\pi\eta r_i}, \quad (8.1.)$$

где f – сила трения, действующая на ион; η – коэффициент вязкости среды; r_i – эффективный радиус частицы, который зависит от размера иона и его гидратации.

Из уравнения (8.1) следует, что чем больше эффективный радиус иона, тем меньше скорость его движения. Например, размеры ионов щелочных металлов увеличиваются в ряду

$$r_{\text{Li}^+} < r_{\text{Na}^+} < r_{\text{K}^+} < r_{\text{Rb}^+} < r_{\text{Cs}^+},$$

в то время как способность к гидратации уменьшается в этой же последовательности (ион Li^+ гидратирован сильнее остальных ионов). В результате эффективные радиусы уменьшаются, а абсолютные скорости при переходе от Li^+ к Cs^+ возрастают:

$$u_{\text{Li}^+} < u_{\text{Na}^+} < u_{\text{K}^+} < u_{\text{Rb}^+} < u_{\text{Cs}^+}.$$

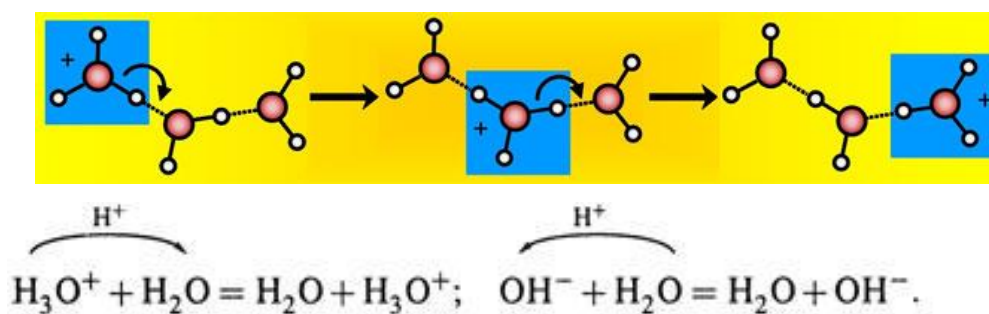
Наряду с абсолютной скоростью ионов часто пользуются понятием подвижности ионов. Произведение абсолютной скорости ионов на постоянную Фарадея F . Произведения $u + F$ и $u \cdot F$ называется подвижностью иона. Число Фарадея равно $96485,33 \text{ Кл/моль}$ – это суммарный заряд одного моля электронов $F = eN_A$, т. е. то количество электричества при электролизе, которое необходимо затратить для изменения степени окисления 1 моля вещества на единицу. Единица измерения подвижности ионов – $\text{См м}^2 \text{моль}^{-1}$, где См – (сименс) единица измерения электрической проводимости, обратная единице измерения сопротивления (Ом), т.е. $1 \text{ См} = 1 \text{ Ом}$.

Подвижность многовалентных ионов относят к единице валентности, т.е. говорят, например, о подвижности катионов K^+ , Ag^+ , но $1/2 Mg^{2+}$ и анионов Cl^- , CH_3COO^- , но $1/2 SO_4^{2-}$.

8.2. ЭСТАФЕТНЫЙ МЕХАНИЗМ ПЕРЕДАЧИ ИОНОВ ПРОТОНА В ВОДЕ

Процесс диссоциации воды протекает с образованием ионов гидроксония. Образовавшиеся ионы гидроксония непрерывно обмениваются протонами с окружающими молекулами воды, причём обмен протонами происходит хаотически.

При создании разности потенциалов кроме беспорядочного движения возникает и направленное: часть протонов начинает двигаться к катоду и, следовательно, переносит электричество. В водных растворах (и в ряде других) протон, как по цепочке, передается в направлении, совпадающем с направлением электрического поля, от иона гидроксония к молекуле воды, превращающейся при этом в ион гидроксония, а от нее – к соседней молекуле и т.д. (*цепочечный или эстафетный механизм электропроводности*).



Молекула воды, оставшаяся после ухода протона из иона гидроксония, оказывается ориентированной неблагоприятно для следующего перескока протона, и для ее поворота до нужной ориентации требуется дополнительная энергия, что должно снижать скорость движения протона.

Таким образом, электричество переносится в основном не ионами гидроксония, а протонами, перескакивающими от одной молекулы воды к другой ориентированно. Благодаря описанному движению протонов

увеличивается электропроводность раствора, потому что протоны имеют очень малый радиус и проходят не весь путь до катода, а лишь расстояния между молекулами воды.

Движение протона происходит *по эстафетному механизму*.

8.3. ЧИСЛА ПЕРЕНОСА

Пусть скорость движения аниона в три раза больше скорости движения катиона, то есть в тех условиях, когда цепочка катионов переместится на одно место влево к катоду, цепочка анионов – на три вправо к аноду. В результате этого перемещения у каждого из электродов будет по четыре избыточных иона, которые соответственно разряжаются на катоде (катионы) и окисляются на аноде (анионы). В результате разряда катионов и окисления анионов на электродах все части раствора сохранили свою электронейтральность, но концентрация электролита в анодном и катодном пространствах изменилась. *Измеряя эти изменения концентраций электролита, можно экспериментально определить числа переноса.* Таким образом, независимо от скорости ионов, к электродам всегда доставляется одинаковое количество зарядов, хотя ионы переносят неодинаковое количество электричества.

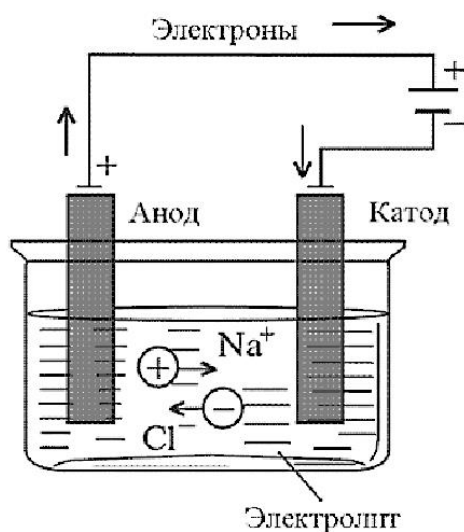


Рис.3. Схема электролиза NaCl

В переносе электричества через растворы электролитов участвуют все ионы (рис.3), однако из-за различия скоростей, концентрации и зарядов доля их участия в переносе не одинакова.

Число переноса показывает долю участия данного сорта ионов в переносе вещества через раствор.

$$t_i = \frac{q_i}{Q} \quad \text{или} \quad (8.2)$$

$$t_i = \frac{I_i}{I}, \quad (8.3)$$

где t_i – число переноса;

q_i, I_i – количество электричества или тока, перенесенного данным типом ионов;

Q, I – общее количество электричества или тока, прошедшего через систему.

Отношение чисел переноса катионов t_+ и анионов t_- равно отношению их абсолютных скоростей или подвижностей:

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \quad \text{и} \quad t_- = \frac{u_-}{u_- + u_+} \quad (8.4)$$

Сумма $t_+ + t_- = 1$.

Из уравнений следует, что число переноса данного вида иона зависит от абсолютной скорости и подвижности ионов обоих видов, т.е. в растворах разных электролитов числа переноса одного и того же иона различны.

Числа переноса ионов (n_K, n_A) определяются экспериментально. Один из методов их определения основан на измерении изменения концентрации электролита в приэлектродном пространстве:

$$n_K = \frac{p_A}{p_A + p_K} = \frac{p_A}{m} \quad (8.5)$$

$$n_A = \frac{p_K}{p_A + p_K} = \frac{p_K}{m}, \quad (8.6)$$

где p_K и p_A - убыль вещества в анодном и катодном пространстве, г-зкв;
 m - количество вещества, претерпевшего превращение на каждом электроде, г-экв.

Убыль вещества определяется как разность исходного и конечного количества данного вещества в приэлектродном объеме раствора

$$p = C_{исх.} \cdot V - C_{кон.} \cdot V. \quad (8.7)$$

В простых случаях *отношение убыли концентраций равно обратному отношению абсолютных скоростей ионов.*

Числа переноса зависят от:

- 1) состава электролита (табл.5);
- 2) концентрации электролита;
- 3) температуры раствора.

Таблица 5

Зависимость чисел переноса от состава раствора электролита

0.1н	HCl	NaCl	KCl	BaCl ₂
t_{Cl^-}	0,1686	0,6146	0,5102	0,5747

Числа переноса (относительные скорости движения) ионов по мере разведения электролита сближаются. Повышение температуры также приводит к сближению чисел переноса (относительных скоростей движения) разных ионов, в связи с ростом подвижности ионов вследствие дегидратации, а также уменьшения вязкости раствора.

Числа переноса помогают определить, например, наличие комплексообразования, сольватации в растворе и др.

9. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Электролиз - окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при пропускании постоянного тока через систему, включающую электролит.

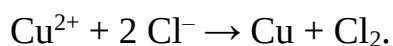
Химические реакции, протекающие при электролизе, осуществляются при помощи энергии электрического тока, подведённого извне (рис.3). Следовательно, при электролизе происходит преобразование электрической энергии в химическую. Процессы окисления и восстановления в этом случае протекают раздельно, т.е. на различных электродах. Электрод, на котором происходит восстановление, называется *катодом*, а электрод, на котором происходит окисление, – *анодом*. Катод подключён к отрицательному полюсу, и поэтому к нему движутся катионы, анод – к положительному полюсу, к нему движутся анионы. Минимальный потенциал (В), при котором процесс электролиза становится возможным, называется *потенциалом (напряжением) разложения*. Его находят вычитанием электродного потенциала катиона из соответствующего значения электродного потенциала аниона, единица измерения вольт (В).

Электролиз расплавов предполагает, что в них находятся катионы и анионы как продукты диссоциации в результате нагревания расплава. При подключении напряжения к электродам через расплав CuCl_2 , который диссоциирует на ионы Cu^{2+} и Cl^- , начинает протекать электрический ток. Электродные процессы могут быть выражены полуреакциями:

на катоде (–): $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}^0$ – катодное восстановление;

на аноде (+): $2\text{Cl}^- - 2\text{e} \rightarrow \text{Cl}_2$ – анодное окисление.

Общая реакция электрохимического разложения вещества представляет собой сумму двух электродных полуреакций, и для хлорида меди она выразится уравнением



Электролиз растворов происходит участием в электродных процессах ионов H^+ и OH^- . Кроме того, молекулы воды сами могут подвергаться электродному окислению или восстановлению.

Катодные процессы при электролизе не зависят от материала катода, а только от природы катиона (табл. 6).

Анодные процессы зависят от материала анода и природы аниона. При рассмотрении анодных процессов следует иметь в виду, что материал анода в ходе электролиза может окисляться. В связи с этим различают *электролиз с инертным анодом* и *электролиз с активным анодом (растворимым)*. *Инертным* называется анод, материал которого не претерпевает окисления в ходе электролиза.

Таблица 6

Процессы, происходящие на катоде

Электрохимический ряд напряжений металлов		
Li, K, Ca, Na, Mg, Al	Mn, Zn, Fe, Ni, Sn, Pb	Cu, Hg, Ag, Pt, Au
Me^{n+} не восстанавливается (остаётся в растворе) $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \bar{e} = \text{H}_2 \uparrow + 2 \text{OH}^-$	$\text{Me}^{n+} + n \bar{e} = \text{Me}^0$ $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \bar{e} = \text{H}_2 \uparrow + 2 \text{OH}^-$	$\text{Me}^{n+} + n \bar{e} = \text{Me}^0$

Активным называется анод, материал которого может окисляться в ходе электролиза. В качестве материалов для инертных анодов чаще применяют графит, уголь, платину; для активных – медь, цинк, алюминий и т.д. (табл. 7).

Таблица 7

Процессы, происходящие на аноде

Анод	Кислотный остаток A^{m-}	
	бескислородный	кислородсодержащий
Нерастворимый (инертный) уголь, графит, платина, золото	$\text{J}^-, \text{Br}^-, \text{S}^{2-}, \text{Cl}^-$ Окисление A^{m-} (кроме F^-) $\text{A}^{m-} - m \bar{e} = \text{A}^0$	$\text{OH}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{F}^-$ В щелочной среде: $4 \text{OH}^- - 4 \bar{e} = \text{O}_2 \uparrow + 2 \text{H}_2\text{O}$ в кислой и нейтральной среде: $2 \text{H}_2\text{O} - 4 \bar{e} = \text{O}_2 \uparrow + 4 \text{H}^+$
Растворимый (металлы средней активности)	Окисление металла - анода (анод): $\text{Me}^0 - n \bar{e} = \text{Me}^{n+}$ (раствор)	

В случае электролиза растворов возможны конкурирующие реакции. Критерием, определяющим преимущество того или иного электродного процесса, служит величина его электродного потенциала. Чем выше потенциал, тем легче происходит восстановление на катоде и труднее осуществляется окисление на аноде.

10. ПРОХОЖДЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ. ЗАКОНЫ ФАРАДЕЯ

Если замкнуть электрохимическую систему проводником первого рода или подключить ее к внешнему источнику тока, то через нее начнет проходить электрический ток. На границах изменения типа электрической проводимости происходят химические превращения веществ. Так как электрохимические реакции сопровождаются выделением или присоединением одного или нескольких электронов, то чем большее число электронов пройдет через границу раздела «проводник первого рода - проводник второго рода», тем больше будет прореагировавшая масса веществ—участников реакции.

Поскольку число прошедших через границу раздела электронов есть количество электричества, то изложенные выше соображения приводят к двум фундаментальным законам, сформулированным в 1833 — 1834 годах Фарадеем. Согласно *первому закону Фарадея*, если на границе раздела «проводник первого рода — проводник второго рода» при прохождении постоянного электрического тока протекает одна электрохимическая реакция, то масса каждого из участников реакции, претерпевших превращение, прямо пропорциональна количеству прошедшего через границу электричества.

Первый закон Фарадея можно представить уравнением:

$$m_i = g_i I \tau \quad (10.1)$$

где m_i — масса i -го вещества, претерпевшего превращение; $g_i = M/(z \cdot F)$ — фактор пропорциональности, называемый *электрохимическим эквивалентом* и показывающий, какое количество вещества претерпело превращение при прохождении через границу единицы количества электричества; I — постоянный ток, проходящий через границу раздела; τ — продолжительность прохождения тока; M — молекулярная масса вещества; z — число электронов участвующих в реакции; F — число Фарадея (96500 Кулонов/моль или 26,8 А·ч\моль).

Если на электроде протекает несколько параллельных электрохимических реакций, то первый закон Фарадея будет справедлив для каждой из них (с учетом всех возможных побочных химических реакций, сопутствующих данной электрохимической реакции).

Для практических целей введено понятие *выхода по току* (η), т. е. доли тока, приходящейся на данное вещество i . Следовательно, если на электроде протекает только одна электрохимическая реакция и нет побочных процессов, то выход по току η равен единице (или 100%). Если же на электроде протекают несколько параллельных реакций и имеются побочные процессы, то выход по току η меньше единицы и количественно определяется из выражений:

$$\eta = \frac{m_{i,\text{практ}}}{m_{i,\text{теор}}} \quad \text{или} \quad \eta = \frac{Q_{i,\text{практ}}}{Q_{i,\text{теор}}}, \quad (10.2)$$

где $m_{i, \text{ практ.}}$ — масса i -го вещества, практически превратившегося в результате прохождения определенного количества электричества; $m_{i, \text{ теор.}}$ — масса i -го вещества, которая должна превратиться теоретически при прохождении того же количества электричества; $Q_{i,\text{практ.}}$ - количество электричества, практически необходимое для превращения той же единицы i -го вещества; $Q_{i \text{ теор.}}$ ($Q = I \cdot \tau$) - количество электричества, теоретически (по закону Фарадея) необходимое для превращения единицы i -го вещества (для которого рассчитывается выход по току).

При расчете на количество электричества, равное 1 Кулону (или 1 А·ч), $m_{i, \text{теор.}}$ – количество электричества, теоретически (по закону Фарадея) необходимое для превращения единицы i -го вещества (для которого рассчитывается выход по току), становится равным электрохимическому эквиваленту.

Электрохимические эквиваленты различных веществ существенно отличны один от другого. Согласно **второму закону Фарадея**, *электрохимические эквиваленты различных веществ пропорциональны их молярным массам и обратно пропорциональны числам, выражающим их химическую валентность.*

Второй закон Фарадея является непосредственным следствием первого закона. Если на границе раздела «проводник первого рода — проводник второго рода» протекает одна, и только одна, электрохимическая реакция, в которой участвует несколько веществ, то массы участников реакции, претерпевших превращения, относятся друг к другу как их химические эквиваленты, т.е. *массы различных веществ, выделенных одним и тем же количеством электричества, пропорциональны их химическим эквивалентам.* Для выделения 1 грамма эквивалента вещества требуется пропустить через электролит одно и тоже количество электричества, равное 96500 кулонов.

Электрохимические системы, в которых нет параллельных электрохимических и побочных химических реакций, используют для измерения количества прошедшего электричества. Такие системы называются *кулонометрами (кулометрами)* или *вольтметрами*. Наиболее точные результаты получают при использовании системы с серебряными электродами.

11. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТА

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

величина, обратная электрическому сопротивлению. В свою очередь, сопротивление проводника любого вида R (согласно закону Ома) пропорционально его длине и обратно пропорционально площади сечения:

$$R = \rho \frac{l}{S}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}, \quad (11.1)$$

где l – расстояние между электродами, см;

S – площадь электродов, см²;

ρ – удельное сопротивление, равное R при единичных длине и площади сечения проводника, Ом·см.

Величина электропроводности зависит, при неизменной валентности ионов, от скорости движения ионов, их концентрации в растворе и температуры.

Различают удельную, эквивалентную и молярную электропроводности.

Удельная электропроводность – это электропроводность объема раствора (расплава) между двумя параллельными электродами площадью в 1 см², находящимися на расстоянии 1 см друг от друга,

$$\kappa = \frac{l}{RS}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}, \quad (11.2)$$

где l – расстояние между электродами, см; S – площадь электрода, см²; R – сопротивление раствора (расплава), Ом.

Отношение $\frac{l}{S}$ представляет собой постоянную ячейки k .

$$\kappa = \frac{l}{RS} = \frac{k}{R} \quad (11.3)$$

Постоянную ячейки устанавливают, измеряя сопротивление растворов с известной удельной электропроводностью. В качестве таких растворов применяют растворы KCl или KOH.

Удельная электропроводность *при увеличении температуры* растет.

$$\kappa = \kappa_t [1 + \alpha(t - 25) + \beta(t - 25)^2], \quad (11.4)$$

где α, β - коэффициенты, зависят от природы электролита.

Электропроводность объёма раствора, содержащего 1 моль эквивалента электролита и помещенного между параллельными электродами, называется *эквивалентной электропроводностью* λ ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{экв}^{-1}$):

$$\lambda = \frac{\kappa \cdot 1000}{C}, \quad (11.5)$$

где C – концентрация раствора, экв/л.

Молярная электрическая проводимость раствора электролита – это электрическая проводимость такого объема раствора, который содержит 1 моль растворенного вещества и заключен между двумя параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга. Каждый электрод имеет такую площадь, чтобы в этом объеме содержался 1 моль растворенного вещества (т. е. площадь должна быть тем больше, чем меньше концентрация раствора).

Удельная и эквивалентная электропроводности зависят от температуры и концентрации для растворов слабых и сильных электролитов. Кривые зависимостей от концентраций имеют максимум (рис.4). Концентрационную зависимость удельной электропроводности слабых и сильных электролитов определяют два фактора. Для сильных электролитов – это концентрация раствора и подвижность ионов. С увеличением концентрации увеличивается количество ионов, а подвижность ионов уменьшается. При небольших концентрациях растворов электролитов преобладающим является первый фактор – концентрация, что приводит к росту удельной электропроводности. В более концентрированных растворах главным фактором становится подвижность ионов, которая уменьшается с увеличением концентрации, и значения удельной электропроводности также снижаются.

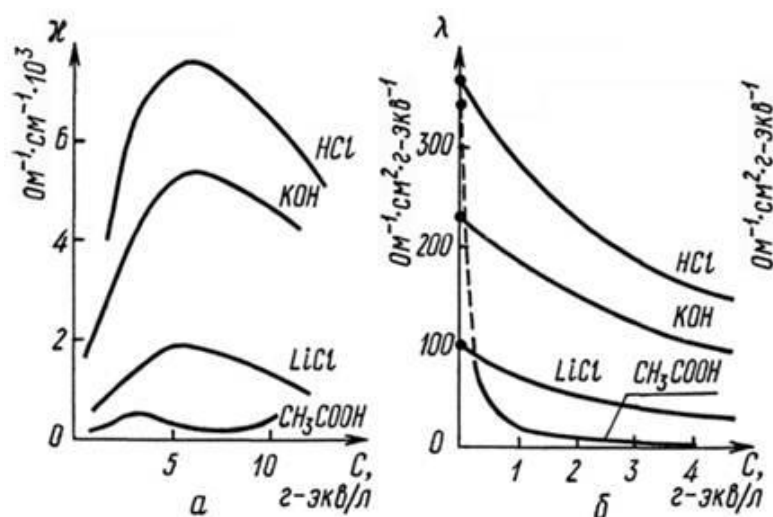


Рис. 4. Зависимость удельной (а) и эквивалентной (б) электропроводности от температуры и концентрации для растворов слабых и сильных электролитов

Для слабых электролитов на концентрационную зависимость также влияют два фактора: концентрация (C) и степень диссоциации (α). Для разбавленных растворов, так же как и для сильных электролитов, главным фактором в этом случае, является концентрация, и с увеличением значений концентрации удельная электропроводность увеличивается. Для концентрированных растворов основным фактором уже становится влияние степени диссоциации (α), и так как с увеличением концентрации (C) она уменьшается (рис. 4а), то уменьшается и удельная электропроводность.

Эквивалентная электропроводность слабых и сильных электролитов увеличивается с разбавлением (рис. 4б). Для слабых электролитов это обусловлено в основном тем, что с увеличением разведения степень диссоциации электролита возрастает и в пределе стремится к единице. Рост эквивалентной электропроводности сильных электролитов связан в основном с увеличением подвижностей ионов. В области сильно разбавленных растворов подвижности ионов достигают своего предельного значения.

Для *измерения электропроводности* обычно применяют мост переменного тока, так как постоянный ток вызывает разложение раствора и поляризацию электродов (рис.5).

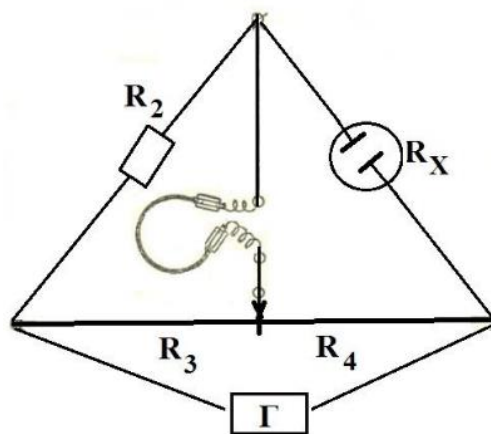


Рис. 5. Мостик Кольрауша: Г – генератор; R_x – сопротивление ячейки; R_2 (R_m) – магазин сопротивлений; R_3 , R_4 – плечи мостика

При измерении сравнивают сопротивление электрохимической ячейки R_x с сопротивлением так называемого «магазина» R_m .

Если мост находится в состоянии баланса, то выполняется соотношение

$$\frac{R_x}{R_m} = \frac{R_1}{R_2}.$$

При известных R_1 , R_2 , R_m определяется сопротивление R_x .

Состояние баланса может быть достигнуто:

1. Изменением сопротивления «магазина» R_m , если $R_1 = \text{const}$; $R_2 = \text{const}$;
2. Изменением соотношения R_1 / R_2 при помощи реохорда, если $R_m = \text{const}$.

Прикладное значение определения электропроводности:

1. Расход электроэнергии

Величина электропроводности растворов имеет большое значение для протекания электрохимических процессов. На ее основе можно выбрать состав электролита, при котором непроизводительные затраты электроэнергии будут минимальны.

Повышение электропроводности электролита уменьшает напряжение на ванне и понижает расход электроэнергии.

2. Определение растворимости малорастворимых солей

Измерив значения удельной электропроводности раствора соли и воды и используя справочные данные по подвижности ионов, можно определить растворимость труднорастворимой соли.

3. Кондуктометрическое титрование

Величина удельной электропроводности зависит от концентрации и подвижности ионов. Методы исследования растворов, основанные на измерении электропроводности, называют *кондуктометрическими*. Проводят измерение электропроводности раствора, которая меняется в зависимости от прибавления к нему другого раствора известной концентрации. Кондуктометрия позволяет определить:

- концентрацию ионов в разбавленном простом растворе;
- суммарную концентрацию ионов в сложном растворе, близком к нейтральному;
- степень и константу диссоциации слабого электролита;
- коэффициент электропроводности сильного электролита, растворимость сильного электролита;
- константы гидролиза солей;
- растворимости труднорастворимых соединений.

В общем случае при смешении растворов, которые дают нерастворимые или малорастворимые соединения, точку эквивалентности находят по перегибу кривой титрования. При этом возможны три варианта изменения электропроводности до достижения эквивалентной точки:

- электропроводность уменьшается (реакция нейтрализации);
- электропроводность остается постоянной;
- электропроводность постепенно возрастает.

12. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Предметом электрохимии является изучение превращения веществ на границе раздела проводников электричества первого рода и второго рода, происходящие с участием свободных электронов. Эти превращения и

называют электрохимическими реакциями. Особенность их состоит в том, что эти реакции протекают не на такой гетерогенной границе, на которой электронная проводимость электрического тока заменяется ионной.

Если опустить кусок металлического цинка в водный раствор соляной кислоты, то произойдет окисление атомов цинка и восстановление ионов водорода:



Гетерогенную химическую реакцию $\text{Zn} + 2\text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$ можно провести и не приводя в соприкосновение цинк и соляную кислоту — если в одну часть сосуда, разделенного диафрагмой, налить раствор хлорида цинка и погрузить в него пластину металлического цинка, а в другую часть — соляную кислоту и погрузить в нее платиновую пластину, замкнув пластины проводником первого рода.

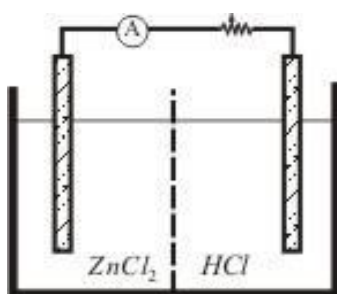


Рис.6. Электрохимическая ячейка

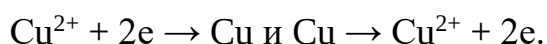
После замыкания пластин на границе «цинк — раствор» начинаются самопроизвольные реакции *окисления* цинка (*анодный процесс*), а на границе «платина — соляная кислота» — реакции *восстановления* ионов водорода (*катодный процесс*). Ионы же хлора не участвуют в электрохимических реакциях. При протекании химической реакции электроны не образуются и не исчезают, а только переходят от одной частицы к другой, поэтому окислительное и восстановительное превращения должны всегда протекать одновременно и в эквивалентных количествах.

Ионы, непосредственно участвующие в электрохимических реакциях, в данном случае Zn^{2+} и $\text{H}^+(\text{H}_3\text{O}^+)$, называют *потенциал–определяющими ионами*. Ионы же хлора в этих реакциях не участвуют.

Такая система, которая состоит из проводников первого рода и находящихся в соприкосновении с ними проводников второго рода, называется *электрохимической системой*. В приведенном примере (рис.6) электрохимическая система составлена из двух полуэлементов (цинкового и водородного).

Проводник первого рода, находящийся в контакте с проводником второго рода, называется *электродом*, а ионопроводящая среда в электрохимической системе называется *электролитом*. Этим же термином обозначают обычно и вещество, ионы которого переносят ток.

Различают *обратимые* и *необратимые* электроды. При перемене направления электрического тока на обратимых электродах возникают реакции, противоположные по направлению, на необратимых — протекают реакции, не обратные друг другу. Примером обратимого электрода является медь в растворе, содержащем Cu^{2+} . При прохождении тока в противоположных направлениях идут реакции



К необратимым электродам относится, например, медь в растворе кислоты. Перемена направления тока приводит к реакциям



Из обратимых электродов могут быть составлены обратимые *электрохимические цепи* (пары, гальванические элементы).

Электрод представляет собой электрохимическую систему, состоящую из веществ, обладающих проводимостью различных видов и находящихся в контакте друг с другом.

Электрической характеристикой электрода является *потенциал*, а электрохимической цепи — *электродвижущая сила* (ЭДС), равная

алгебраической сумме скачков потенциала, возникающих на границах раздела фаз, входящих в состав цепи.

При переходе заряженных частиц (ионы, электроны) через границу раздела двух фаз, например, «раствор электролита — металл», возникает *электрохимическая реакция*. В результате этого металл и раствор приобретают электрический заряд, и на границе их раздела создается *двойной электрический слой (ДЭС)*, которому соответствует *скачок потенциала*. Таким образом, электрохимия рассматривает процессы, которые происходят на границе раздела фаз.

Заряженными частицами, принимающими участие в обмене между фазами, могут быть положительно и отрицательно заряженные ионы (проводник второго рода), а также электроны (проводник первого рода). Природа частиц, участвующих в обмене, зависит от природы граничащих фаз (табл.8):

Таблица 8

Природа частиц на границах раздела фаз

Граница раздела	Природа частиц
металл/вакуум	электроны
металл/металл	электроны
металл/раствор	соли металла, катионы металла
стекло/раствор	ионы щелочного металла и H^+

12.1. ВОЗНИКНОВЕНИЕ ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА

При рассмотрении равновесия на границе «электрод-раствор» основное значение имеет понятие *электрохимического потенциала*.

Электрохимическим потенциалом μ_z определяется состояние заряженной частицы в фазе, он представляет собой сумму химического потенциала μ и электрической энергии заряженной частицы:

$$\mu_z = \mu + z \cdot F \cdot g, \quad (12.1)$$

где g — *внутренний потенциал*, отвечающий работе переноса элементарного отрицательного заряда из бесконечности в вакууме в глубь фазы; z - заряд иона; F – постоянная Фарадея.

Если компонент i представлен заряженными частицами, то его состояние в системе зависит не только от давления, температуры и состава раствора, но и *от величины электрического поля*, т.е. *электрохимического потенциала*:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi, \quad (12.2)$$

где $\bar{\mu}_i$ - электрохимический потенциал состоит из двух частей – химического потенциала μ_i и *электростатической составляющей* $z_i F \phi_0$.

Переход незаряженных частиц из одной фазы в другую обусловлен неравенством химических потенциалов частиц в этих фазах. При этом работа переноса 1 моль вещества соответствует разности химических потенциалов μ_1 и μ_2 . Если через границу раздела фаз переносятся заряженные частицы, то кроме работы на преодоление сил химического взаимодействия необходимо произвести дополнительную работу против электрических сил. Мерой работы как раз и будет служить разность электрохимических потенциалов:

$$\mu_{z_1} - \mu_{z_2} = \mu_1 - \mu_2 + (zFg_1 - zFg_2).$$

В равновесных процессах:

$$\mu_{z_1} = \mu_{z_2} = \mu_1 + zFg_1 = \mu_2 + zFg_2.$$

В неравновесных условиях на границе раздела фаз возникает разность электрохимических потенциалов, относящихся к различным фазам:

$$\bar{\mu}_i^\beta - \bar{\mu}_i^\alpha = (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) + (\phi^\beta - \phi^\alpha)zF,$$

где $\phi^\beta - \phi^\alpha = \phi$ - *электрическая разность потенциалов*.

Экспериментально можно определить только электрохимический потенциал. Химический же потенциал измерить невозможно.

Электрическую разность потенциалов можно измерить лишь между точками, которые находятся в одинаковых по химическому составу фазах (например, твердая «фаза-жидкость»). В этом случае:

$$\mu_i^\beta = \mu_i^\alpha; \quad \varphi^\beta - \varphi^\alpha = (\bar{\mu}_i^\beta - \bar{\mu}_i^\alpha)/zF.$$

12.2. СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

При равновесии избыточный заряд не распределяется равномерно в объеме твердой или жидкой фазы.

Например, избыточные электроны в цинковой пластине под влиянием электростатического притяжения положительно заряженных ионов в растворе сосредоточены вблизи поверхности электрода, а катионы Zn^{2+} скапливаются у поверхности электрода, образуя плотную часть *двойного электрического слоя*, за пределами которого существует *диффузная часть двойного электрического слоя*, образуемая вследствие теплового движения частиц. В результате между металлом и раствором, как между обкладками конденсатора, возникает скачок потенциала.

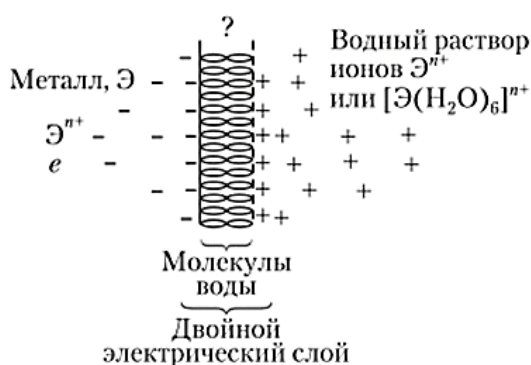


Рис. 7. Строение двойного электрического слоя

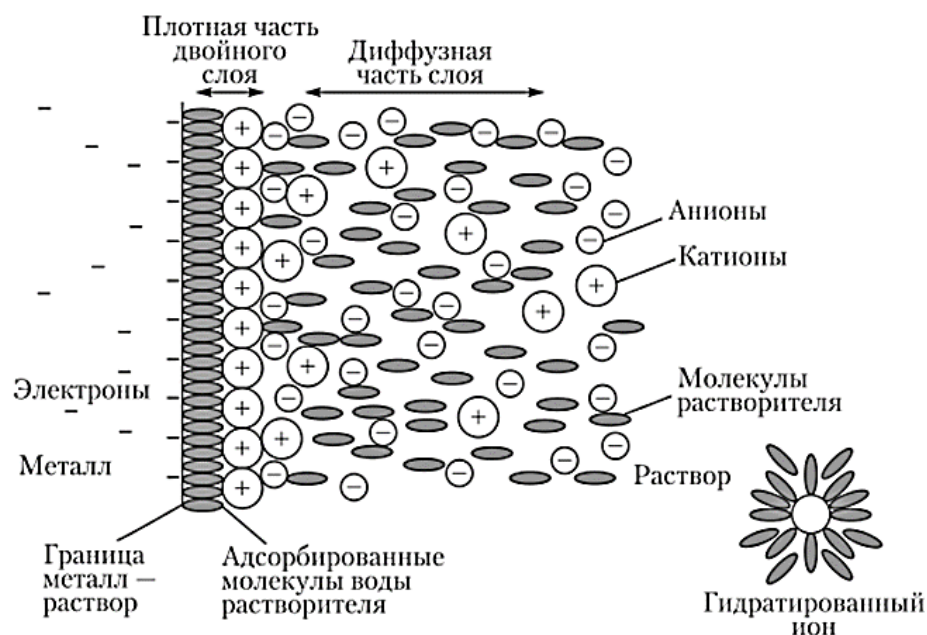


Рис. 8. Строение двойного электрического слоя

Поверхностный слой частиц какой-либо фазы находится в иных физических и энергетических условиях, чем такие же частицы внутри объема данной фазы. Между поверхностными частицами возникает взаимодействие.

Если две фазы построены из «самостоятельно» существующих заряженных частиц, то при соприкосновении их возможен переход таких частиц в неэквивалентном количестве из одной фазы в другую. При этом в поверхностных слоях каждой из фаз возникают электрические заряды, равные по величине, но противоположные по знаку. Образуется так называемый *двойной электрический слой*, разность зарядов между обкладками которого определяет скачок потенциала. Примером может служить поверхность раздела между металлом и водным раствором. Ионы металла, покидая кристаллическую решетку и перейдя в раствор, приносят в него свои положительные заряды, в то время как поверхность металла, на которой остается избыток электронов, заряжается отрицательно. При этом образуется двойной электрический слой за счет перехода заряженных частиц из одной фазы в другую (рис.7, 8).

При достижении определенной концентрации наступает состояние равновесия, характеризуемое макроскопической неизменностью системы во

времени. Эта неизменность не означает, что в системе не протекают никакие процессы. Обмен частицами между твердой и жидкой фазами продолжается, но скорость растворения становится равной скорости осаждения, что и обуславливает макроскопическую неизменность системы во времени, отвечающую равновесию. Условие равновесия в таком случае выражается равенством химических потенциалов вещества в обеих фазах.

Схематически взаимодействие между металлом и раствором можно описать следующим образом. Кристаллическая решетка металла построена из его катионов, занимающих определенные места в узлах решетки, и относительно свободных валентных электронов, движущихся между катионами (так называемый электронный газ). В металлическом теле, не имеющем избыточного электрического заряда, число положительных заряженных катионов равно числу электронов электронного газа. Катионы и электроны, находящиеся на его поверхности, вследствие разности химических потенциалов между металлом и средой, могут покинуть поверхность.

При погружении металла в воду или другую жидкость с достаточно высокой диэлектрической проницаемостью полярные молекулы, ориентируясь около катионов металла на поверхности, облегчают переход их в раствор. Этот процесс сопровождается освобождением энергии сольватации.

На равновесие, кроме концентрации катионов на поверхности металла и в растворе, влияет также электрический заряд поверхности металла и прилегающего к ней слоя раствора. Между ними существует разность потенциалов (скачок потенциала). Накопление зарядов приводит к изменению уровня энергии катионов на поверхности металла и в растворе. По мере накопления зарядов возрастает разность потенциалов между поверхностью металла и прилегающим слоем раствора. Когда точки a и l окажутся на одном уровне, скачок потенциала примет значение, отвечающее равновесию (равновесный потенциал), который соответствует работе A . Эта

величина служит мерой работы, которую совершает 1 грамм-атом металла, переходя в окисленное состояние.

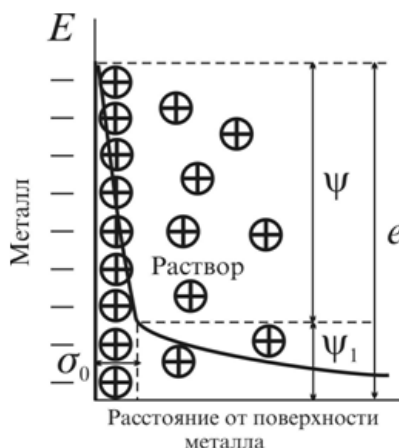


Рис.9. Двойной электрический слой и распределение в нем потенциала

Катионы, скопившиеся у поверхности металла в концентрации, отвечающей равновесию, не могут удалиться от нее вглубь раствора. Этому препятствует электростатическое притяжение между катионами и избыточными электронами на поверхности металла. Вследствие притяжения образуется двойной электрический слой, схематически показанный на рис. 8. Значительное количество катионов находится в первом ряду, непосредственно прилегающем к поверхности металла, – плотная часть.

Дальше идет «размытая» — диффузная — часть. Расстояние двойного слоя от поверхности металла, где концентрация ионов постепенно падает, достигая концентрации, свойственной данному раствору в целом. На этом участке тоже имеется некоторое падение потенциала, но обычно меньшее по величине и с меньшим градиентом. Потенциал плотной части двойного слоя обозначим буквой ϕ , а диффузной части — ψ (рис.9).

13. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

Гальванический элемент представляет собой электрохимическую систему, состоящую из двух электродов, растворы которых соединены с помощью солевого мостика. Гальванический элемент — это устройство,

которое преобразует химическую энергию, полученную в результате протекания окислительно-восстановительной реакции, в электрическую. Примером может служить гальванический элемент Даниэля–Якоби (рис.10).

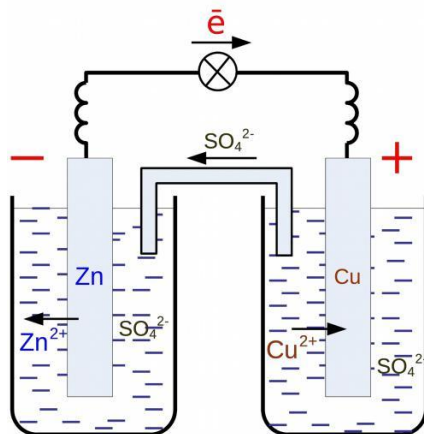


Рис. 10. Схема гальванического элемента Даниэля–Якоби

Он состоит из медной пластины, погруженной в раствор CuSO₄, и цинковой пластины, погруженной в раствор ZnSO₄. Растворы сульфатов цинка и меди соединены между собой *солевым мостиком* — стеклянной трубкой, заполненной насыщенным раствором хлорида калия. Солевой мостик препятствует смешиванию растворов, но проводит электрический ток и обеспечивает ионную проводимость между растворами.

На поверхности цинковой пластины возникает двойной электрический слой и устанавливается равновесие:



В результате протекания этого процесса возникает электродный потенциал цинка. На поверхности медной пластины также возникает двойной электрический слой и устанавливается равновесие:



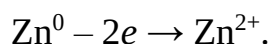
поэтому возникает электродный потенциал меди. Потенциал цинкового электрода имеет более отрицательное значение ($\varphi^0_{\text{Zn/Zn}^{2+}} = -0,76 \text{ В}$), чем потенциал медного электрода ($\varphi^0_{\text{Cu/Cu}^{2+}} = +0,34 \text{ В}$), поэтому при замыкании внешней цепи, т.е. при соединении цинка с медью стеклянной трубкой, заполненной раствором хлорида калия, электроны будут переходить от цинка

к меди. В результате перехода электронов от цинка к меди равновесие на цинковом электроде сместится вправо, поэтому в раствор перейдет дополнительное количество ионов цинка. В то же время равновесие на медном электроде сместится влево, и произойдет разряд ионов меди.

Таким образом, при замыкании внешней цепи возникают самопроизвольные процессы растворения цинка на цинковом электроде и выделения меди на медном электроде. Данные процессы будут продолжаться до тех пор, пока не выровняются потенциалы электродов или не растворится весь цинк (или не высадится на медном электроде вся медь).

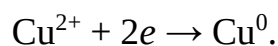
При работе элемента Даниэля–Якоби протекают следующие процессы:

1) реакции окисления цинка:



Процессы окисления в электрохимии получили название *анодных процессов*, а электроды, на которых идут процессы окисления, называют *анодами*;

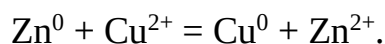
2) реакция восстановления ионов меди:



Процессы восстановления в электрохимии получили название *катодных процессов*, а электроды, на которых идут процессы восстановления, называют *катодами*;

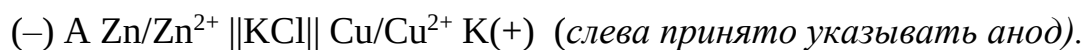
3) движение электронов во внешней цепи;

4) движение ионов в растворе: анионов (SO_4^{2-}) к аноду, катионов (Cu^{2+} , Zn^{2+}) к катоду. Движение ионов в растворе замыкает электрическую цепь гальванического элемента. Суммируя электродные реакции, получаем:



Вследствие этой химической реакции в гальваническом элементе возникает движение электронов во внешней цепи и ионов внутри элемента, т.е. электрический ток, поэтому суммарная химическая реакция, протекающая в гальваническом элементе, называется *токообразующей*.

Схема гальванического элемента, в том числе и элемента Даниэля–Якоби, записывается в виде:



Максимальная разность потенциалов электродов, которая может быть получена при работе гальванического элемента, называется *электродвижущей силой (ЭДС) элемента*.

Электродвижущей силой (ЭДС) называется наибольшая разность потенциалов электродов в разомкнутом гальваническом элементе.

ЭДС всегда является величиной *положительной*.

Чтобы рассчитать (не измеряя) величину ЭДС, необходимо вычислить по *уравнению Нернста* потенциалы обоих электродов и вычесть из величины потенциала положительного электрода величину более отрицательного потенциала:

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{K}} - \varphi_{\text{A}} . \quad (13.1)$$

Уравнение Нернста выражает зависимость величины электродного потенциала от указанных факторов:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(\frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \right) , \quad (13.2)$$

где φ – электродный потенциал металла в растворе, содержащем катионы Me^{n+} , В;

φ° – стандартный электродный потенциал металла, В (табл.9);

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль·К);

T – температура, К;

F – число Фарадея (единица количества электричества), равное 96500 кулонов/моль;

n – количество электронов, участвующих в электродном процессе;

α_{ox} , α_{red} – активности окисленной и восстановленной форм, соответственно. Активность чистых металлов равна единице.

Если в уравнение Нернста подставить числовые значения констант R и F и перейти от натуральных логарифмов к десятичным ($\ln N = 2,3 \lg N$), то при 298 К получим:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right). \quad (13.3)$$

Таблица 9

Стандартные электродные потенциалы основных металлов

Реакция	Потенциал, В	Реакция	Потенциал, В
$K^{+} + e \rightleftharpoons K$	-2,925	$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	-0,126
$Ba^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ba$	-2,900	$Fe^{3+} + 3e \rightleftharpoons Fe$	-0,037
$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$	-2,370	$H^{+} + e \rightleftharpoons 1/2H_2$	0,000
$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	-1,660	$Sn^{4+} + 4e \rightleftharpoons Sn$	+0,007
$Ti^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ti$	-1,630	$Bi^{3+} + 3e \rightleftharpoons Bi$	+0,215
$Ti^{3+} + 3e \rightleftharpoons Ti$	-1,210	$Sb^{3+} + 3e \rightleftharpoons Sb$	+0,240
$Mn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mn$	-1,180	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	+0,337
$Cr^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cr$	-0,913	$Co^{3+} + 3e \rightleftharpoons Co$	+0,418
$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	-0,762	$Cu^{+} + e \rightleftharpoons Cu$	+0,521
$Cr^{3+} + 3e \rightleftharpoons Cr$	-0,740	$Ag^{+} + e \rightleftharpoons Ag$	+0,799
$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	-0,440	$Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg$	+0,854
$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$	-0,402	$Pd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pd$	+0,987
$Mn^{3+} + 3e \rightleftharpoons Mn$	-0,283	$Ir^{3+} + 3e \rightleftharpoons Ir$	+1,150
$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$	-0,277	$Pt^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pt$	+1,190
$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$	-0,250	$Au^{3+} + 3e \rightleftharpoons Au$	+1,500
$Mo^{3+} + 3e \rightleftharpoons Mo$	-0,200	$Au^{+} + e \rightleftharpoons Au$	+1,690
$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$	-0,136		

13.1. ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАТИМЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

В электрохимических системах происходит взаимное превращение свободной энергии химических реакций и электрической энергии. Для термодинамически обратимой химической реакции, протекающей в электрохимической цепи (гальваническом элементе) при постоянных

значениях давления и температуры, уменьшение энергии Гиббса равно максимальной полезной работе. Максимально полезная работа соответствует электрической работе (энергии) электрохимической цепи, ЭДС которой равна E :

$$A = -\Delta G = z \cdot F \cdot E, \quad (13.4)$$

где F - число Фарадея.

ЭДС какого-либо гальванического элемента определяется как разность электродных потенциалов:

$$E = \left(E^0_2 + \frac{RT}{z_{e,2}F} \ln a_2 \right) - \left(E^0_1 + \frac{RT}{z_{e,1}F} \ln a_1 \right)$$

или

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2^{\frac{1}{n_{e,2}}}}{a_1^{\frac{1}{n_{e1}}}},$$

где $E^0 = E^0_1 - E^0_2$, и представляет э.д.с. элемента при активности ионов a_1 в растворах $a_1 = 1$ и $a_2 = 1$, т.е. E^0 *нормальная (или стандартная) э. д. с. данного элемента*. F – постоянная (число Фарадея). Если валентности ионов одинаковы, то уравнение упрощается и принимает вид:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}.$$

Для разбавленных растворов вместо активностей можно брать концентрации.

13.2. ОБРАТИМЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ. КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОДОВ

По свойствам веществ, участвующих в потенциалопределяющих процессах, принята следующая классификация электродов: электроды

первого и второго рода, окислительно-восстановительные (редокс-электроды) и ионообменные.

К **электродам первого рода** относятся, в первую очередь, металлические электроды, обратимые относительно катионов, и неметаллические, обратимые относительно анионов, а также газовые и амальгамные электроды:

1. Металл, погруженный в раствор, содержащий ионы этого металла.

Электродный потенциал определяется по формуле:

$$E_{M/M^+} = E^{\circ}_{M/M^+} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{M^+}. \quad (13.5)$$

2. Неметалл, погруженный в раствор, содержащий ионы этого неметалла $A|A^{n-}$ (например $Se|Se^{2-}$).

Электродный потенциал такого электрода определяется по формуле:

$$E_{A-/A} = E^{\circ}_{A-/A} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{A-}. \quad (13.6)$$

3. Газовые электроды $H^+|H_2, Pt$.

4. Амальгамные электроды (раствор металла в ртути) $M^{n+}|M(Hg)$.

$$E = E^{\circ}_{M/M^+} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(\frac{a_{M^+}}{a_{M(Hg)}} \right), \quad (13.7)$$

где $a_{M(Hg)}$ – активность металла в амальгаме.

Водородный электрод — стандартный электрод, обратимый относительно ионов водорода. Водородный электрод широко применяют в лабораторной практике в качестве электрода сравнения при измерении ЭДС какого-либо гальванического прибора, при измерении pH среды. Водородный электрод представляет собой платиновую пластинку или проволоку, насыщенную газообразным водородом и погруженную в раствор, содержащий ионы водорода. Водород, поглощенный платиной, частично диссоциирует на ионы по уравнению: $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e$. В результате такая платиновая пластинка приобретает способность обмениваться с раствором ионами водорода. Величина возникающего при этом потенциала зависит от концентрации (точнее активности) ионов водорода в растворе и от давления

газообразного водорода, при котором происходит насыщение платины (рис.11).

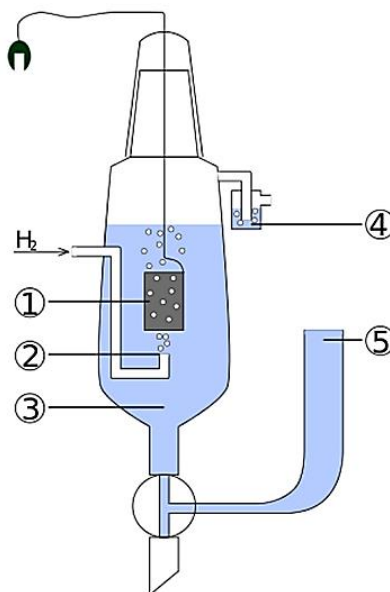


Рис.11. Водородный электрод. 1- платиновый электрод; 2- водород; 3 – раствор кислоты с активностью $H^+=1$ моль/л; 4- гидрозамок для предотвращения интерференции кислорода; 5- резервуар для подключения второго элемента гальванической ячейки

Электроды второго рода представляют собой металл, покрытый слоем труднорастворимого соединения этого металла (хлоридами, оксидами, гидроксидами и др.) и погруженный в раствор, содержащий тот же анион, что и труднорастворимое соединение электродного металла: $A^{n+} | MeA, Me$.

Уравнение для расчета электродного потенциала электрода второго рода:

$$E_{A-/A} = E^\circ_{A-|MA, Me} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{A-} . \quad (13.8)$$

Примеры электродов второго рода:

$Cl^- | AgCl, Ag$ – хлорсеребряный электрод (рис.13);

$Cl^- | Hg_2Cl_2, Hg$ – каломельный электрод (рис.12).

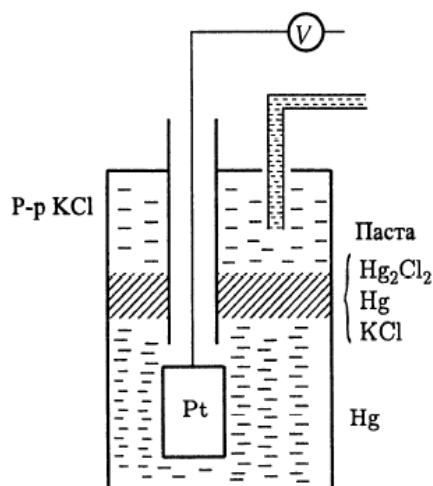


Рис. 12. Каломельный электрод

Этот электрод содержит пасту, включающую каломель (Hg_2Cl_2), ртуть и KCl . Паста находится на чистой ртути и залита раствором KCl . Платиновый электрод погружен в ртуть. В этом полуэлементе происходит полуреакция, все компоненты которой находятся в пасте:

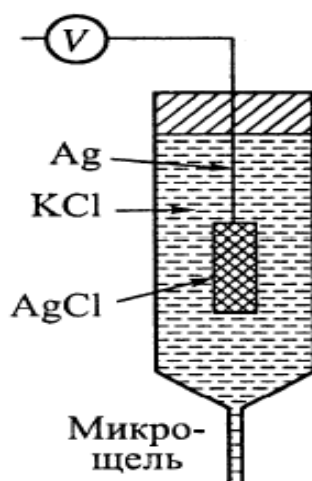
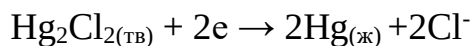
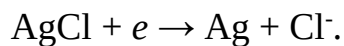


Рис.13. Хлорсеребряный электрод

Здесь серебряная проволока покрыта слоем AgCl и погружена в насыщенный раствор KCl . В ту или иную сторону происходит полуреакция:



В случае прямого её направления образующийся металл оседает на проволоке, а ион Cl^- переходит в раствор, вследствие чего на металлическом электроде создается *дефицит электронов*.

Электроды второго рода часто используются в лабораторной практике как электроды сравнения, это связано с надежностью их работы, хорошей воспроизводимостью потенциала и простотой изготовления.

Окислительно-восстановительные электроды. Окислительно-восстановительными (или редокс) называются такие электроды, в которых материал электродов не изменяется, а лишь служат источником или приемником электронов, получаемых или отдаваемых веществами, восстанавливающимися или окисляющимися на поверхности электродов.

Окислительно-восстановительные электроды представляют собой инертный металл, опущенный в раствор, содержащий окислительную и восстановительную формы (железо двух валентностей, хингидронный).

Ox, Red | Pt;

$\text{Qx} + ze^- \leftrightarrow \text{Red}$.

Примеры:

$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} | \text{Pt}$;

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

Железо двух валентностей

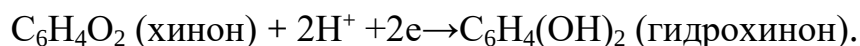
Пластика из платины (или другого инертного металла), опущенная в раствор, содержащий хлористое железо FeCl_2 и хлорное железо FeCl_3 . При сочетании такого электрода с каким-либо другим образуется гальванический элемент, в котором в зависимости от вида другого электрода происходит или окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} или восстановление Fe^{3+} в Fe^{2+} .

Если другой электрод в элементе является положительным по отношению к окислительно-восстановительному, то реакция $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e^-$ будет проходить вправо (окисление); если же он является отрицательным, то реакция будет проходить влево (восстановление).

Хингидронный электрод

Хингидрон представляет собой кристаллический продукт— соединение гидрохинона с хиноном. Гидрохинон — это двухатомный фенол $C_6H_4(OH)_2$, а хинон — отвечающий ему дикетон $C_6H_4O_2$. Формулу хингидрона можно представить в виде $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$. Он слабо растворим в воде и в растворе частично распадается на хинон и гидрохинон. Если в раствор внести такое количество хингидрона, чтобы образовался насыщенный раствор, то в растворе создаются постоянные и эквивалентные концентрации хинона и гидрохинона.

Реакция на электроде:



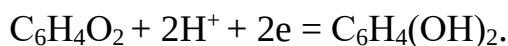
Окисленными формами являются хинон и H^+ , восстановленной — гидрохинон, значит:

$$E_{\text{хг}} = E^0_{\text{х, хг}} + \frac{0,059}{2} \cdot \ln a_{H^+}. \quad (13.9)$$

Гидрохинон, являясь слабой двухосновной кислотой, диссоциирует с образованием аниона $C_6H_4O_2^{2-}$, окисляющегося до хинона:



Суммарная реакция на хингидронном электроде:



Хингидронный электрод используют для определения рН растворов (до рН 8). Значения рН раствора определяют по ЭДС цепи, составленной из хингидронного электрода и электрода сравнения, потенциал которого не зависит от состава исследуемого раствора, например каломельного.



Окислитель и восстановитель, как правило, находятся в растворе, а электрод выполнен из инертного материала (например, Pt), который выступает в качестве контакта.

Ионоселективные (ионообменные) электроды

Ион-селективные электроды обратимы относительно некоторых специфичных ионов, находящихся в растворе. Особенность данных электродов состоит в том, что они включают такую (обычно твердую) фазу, которая *избирательно высвобождает в раствор или сорбирует из него те или иные ионы*. Это приводит к созданию разности потенциалов.

Наибольшее применение в практике получили фтор-селективный и стеклянный электроды.

Стеклянный электрод

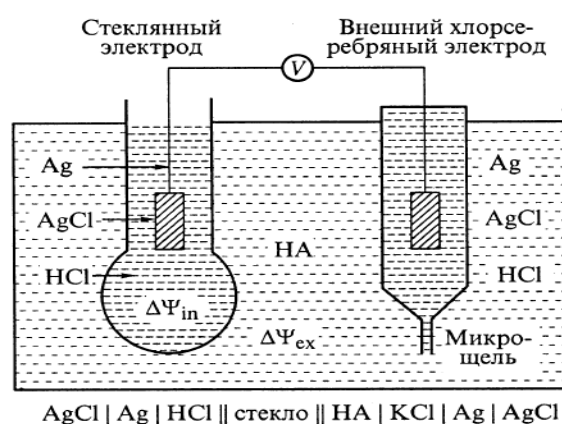


Рис. 14. Стеклянный электрод

Стеклянный электрод (рис.14) представляет собой *хлорсеребряный электрод*, заключенный в стеклянную оболочку из специального токопроводящего стекла, заканчивающуюся тонкостенным шариком.

Внутренней средой является раствор HCl.

В качестве второго полуэлемента в полной цепи можно взять обычный хлорсеребряный электрод. Оба электрода погружены в раствор.

Стеклянный электрод используется в *pH-метрах*.

Стеклянный электрод изготавливается из специальных сортов стекла. Потенциал стеклянного электрода зависит от активности ионов водорода:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{H^+} = E^0 - \frac{RT \ln 10}{F} \text{pH} . \quad (13.10)$$

Обычно $RT \cdot \ln 10 / F$ объединяют в специальную переменную b :

$$b = RT \cdot \ln 10 / F$$

Следует обратить внимание, что b не является константой, так как она зависит от температуры.

Потенциал индикаторного электрода связан с активностью определяемого иона.

Принцип действия стеклянного электрода основан на том, что стеклянный электрод долго находится в воде. При этом в поверхностном слое стекла происходит гидролиз силиката натрия:



Ионы водорода частично переходят в раствор, что создает разность потенциалов ($\Delta\phi$) между поверхностью и жидкой средой. Ясно, что величина $\Delta\phi$ зависит от концентрации ионов H^+ в растворе.

14. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЦЕПИ

КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЦЕПЕЙ

РАСЧЕТ ЭДС ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЦЕПЕЙ

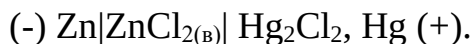
По природе протекающих на электродах процессов электрохимические цепи подразделяют на химические, концентрационные и физические; по наличию или отсутствию в электрохимических цепях границы раздела между двумя различными растворами их классифицируют на цепи с переносом и цепи без переноса (наличие только одного раствора электролита).

Химические цепи

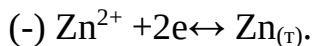
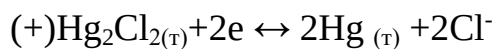
В химических цепях электроды отличаются друг от друга химическими свойствами. В этих цепях источником электрической энергии служит химическая реакция. Различают химические цепи с двумя и одним электролитом. К электрохимическим элементам с двумя электролитами относится элемент Даниэля — Якоби. Химические цепи с одним электролитом могут быть двух видов.

В цепях *первого вида* на одном электроде протекает реакция с участием катиона электролита (электрод первого рода), а на другом электроде — с участием аниона электролита (электрод второго рода).

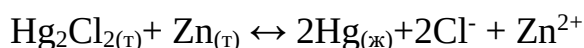
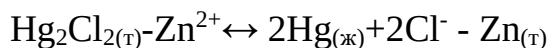
Химические цепи первого вида



На положительном и отрицательном электродах протекают реакции:



В соответствии с правилом написания равновесных электродных реакций в обратимом электрохимическом элементе обе электродные реакции записываем так, чтобы окисленная форма вещества и присоединяемые электроны находились в левой части уравнения реакции. Суммарная реакция в электрохимическом элементе равна разности электродных реакций и имеет вид:

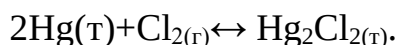
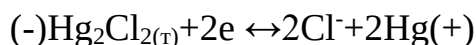
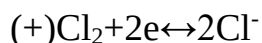


Химические цепи второго рода

В элементах второго вида с одним электролитом на обоих электродах протекают реакции с участием одного и того же аниона электролита; при этом, например, один электрод — газовый и другой — второго рода. Примером может служить элемент



Реакции на электродах



ЭДС химических цепей определяется как разность потенциалов положительного и отрицательного электродов, где E^0 — разность стандартных потенциалов электродов.

Практическое значение химических цепей

Разнообразные химические источники тока — первичные (гальванические элементы) и вторичные (аккумуляторы, батарейки) — представляют собой химические цепи.

Водородно-кислородная цепь является одним из видов так называемых *топливных гальванических элементов*. Такие элементы представляют собой электрохимические системы, в которых протекает реакция окисления топлива или продуктов его переработки (водорода, оксида углерода, водяного газа и др.).

14.1. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

Потенциометрия - важный метод исследования и анализа, в основе которого лежат термодинамические соотношения между ЭДС электрохимических систем или электродными потенциалами, с одной стороны, и физико-химическими параметрами растворов и химических реакций – с другой. Для измерения ЭДС гальванических элементов в равновесном состоянии наиболее удобен компенсационный метод. Для определения потенциалов отдельных электродов электрохимическая цепь составляется из исследуемого электрода и электрода сравнения с известным значением потенциала.

Определения каких-нибудь свойств путей измерения ЭДС гальванических цепей того или другого вида называют *потенциометрическими определениями*. Из различных потенциометрических определений наибольший интерес представляют следующие:

- 1) определения термодинамических параметров химических реакций, в том числе константы равновесия;
- 2) определения растворимости малорастворимых элементов;
- 3) определения рН и потенциометрическое титрование.

Путем потенциометрических измерений можно определить различные термодинамические параметры химических окислительно-восстановительных реакций. Наибольшее значение имеет определение константы равновесия реакции.

14.1.1. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

Как было отмечено ранее, Э.Д.С. элемента характеризует максимальную полезную работу, которая может быть произведена системой при протекании в ней данной химической реакции, уравнения

$$-\Delta G = n \cdot F \cdot E$$

$$E^0 = \frac{RT}{n_{\text{в}} F} \ln K_a$$

связывают величины константы равновесия и ΔG непосредственно с Э.Д.С. цепи.

Таким образом, если требуется определить константу равновесия и ΔG рассматриваемой реакции, то достаточно измерять Э.Д.С. гальванической цепи, отвечающей данной реакции.

14.1.2. Потенциометрическое определение pH растворов

Потенциал водородного электрода связан соотношениями с активностью водородных ионов

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

и с водородным показателем среды pH

$$\begin{cases} E_{H^+} = 1,984 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot \lg a_{H^+} \\ E_{H^+} = -1,984 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot (pH) \end{cases},$$

что дает возможность определять a_{H^+} и pH путем измерения Э.Д.С. соответствующих цепей, содержащих водородный электрод.

Потенциометрический метод широко применяется в лабораторной практике и в производстве при автоматическом контроле и регулировании кислотности растворов. При этом измеряют ЭДС электрохимической цепи, составленной из индикаторного электрода, потенциал которого зависит от pH раствора, и электрода сравнения. В качестве индикаторных электродов используют водородный, хингидронный, стеклянный и др.

14.1.3. УСТРОЙСТВО pH – МЕТРА

Принцип работы pH-метра основан на потенциометрическом методе определения величины pH. Этот метод основан на измерении ЭДС электродной системы, состоящей из индикаторного электрода и электрода сравнения. Электрод сравнения иногда называют вспомогательным электродом. Наибольшее практическое применение в качестве индикаторного электрода нашел стеклянный электрод, который можно использовать в широком диапазоне pH (рис.15).

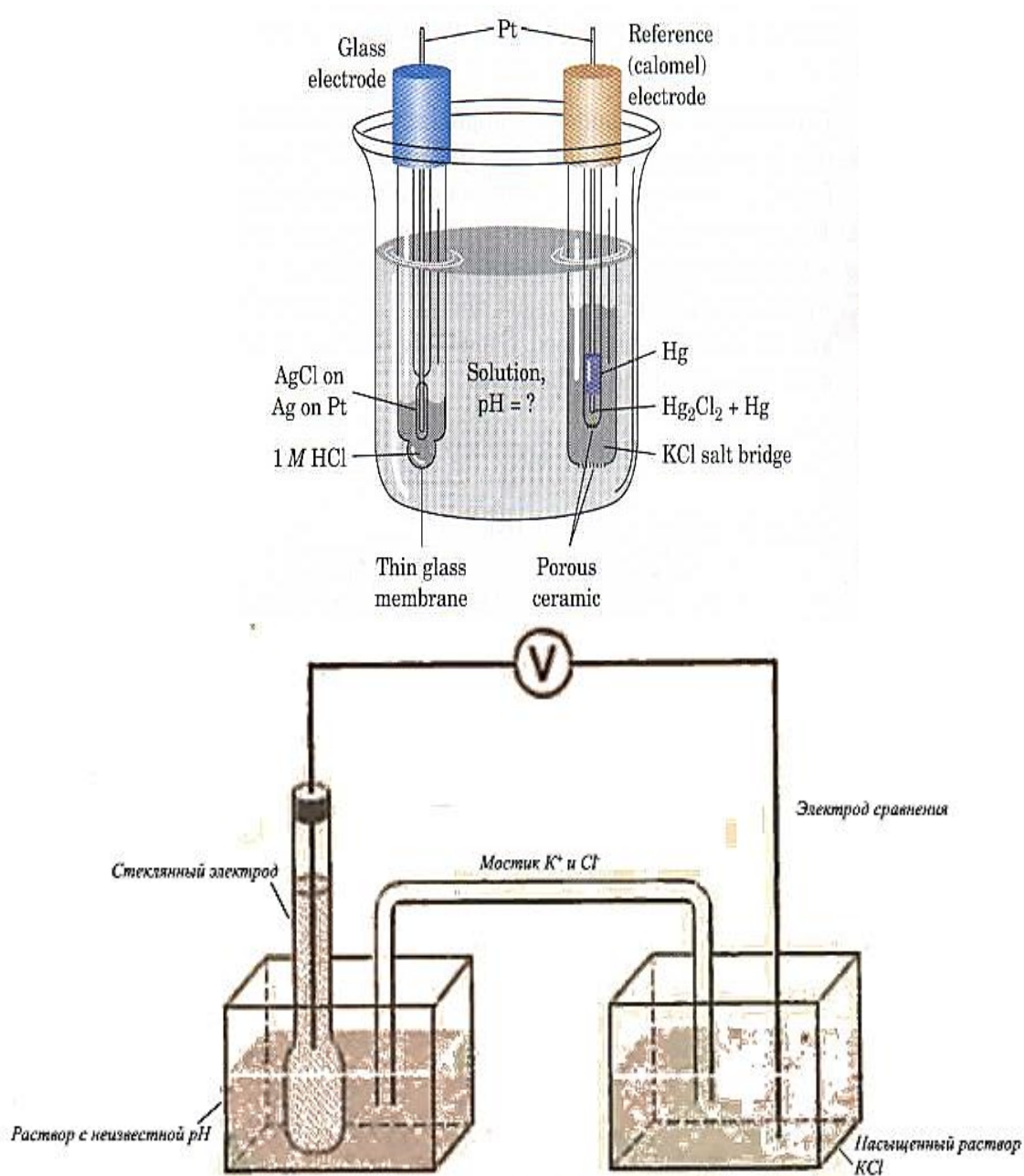


Рис. 15. Схема устройства для измерения pH

14.1.4. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Потенциометрический метод широко применяется для определений общей концентрации той или другой кислоты (или основания) под названием *потенциометрического титрования*. Сущность потенциометрического титрования заключается в том, что при титровании измеряется потенциал электрода, погруженного в титруемый раствор. Потенциал электрода меняется по мере титрования, причем в эквивалентной точке происходит резкое его изменение. Ход процесса существенно зависит от силы кислоты и основания.

Наиболее резко точка эквивалентности выявляется при титровании сильной кислоты сильным основанием, в особенности в концентрированных растворах (рис.16).

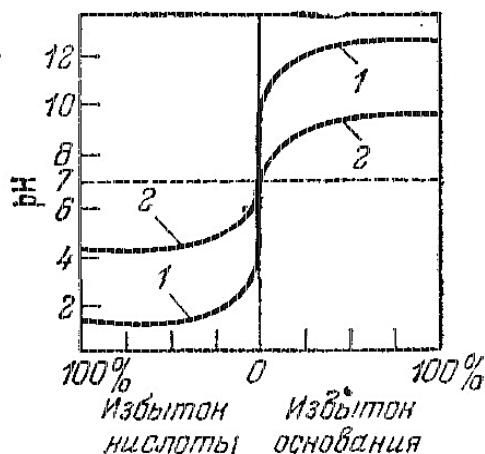


Рис. 16. Кривые потенциометрического титрования сильной кислоты сильным основанием: 1 – титрование 0,1 н. раствора кислоты 0,1 н. раствором основания; 2 – титрование 10⁻⁴ н. раствора кислоты 10⁻⁴ н. раствором основания

Кривая 1 относится к 0,1 н. растворам, а кривая 2 - к 10⁻⁴ н. растворам. Точка эквивалентности выявляется хорошо и отвечает нейтральной среде. В случае слабых растворов (кривая 2) - точка эквивалентности проявляется менее резко, чем в случае более концентрированных растворов.

14.2. ТОПЛИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ

Топливный элемент – это электрохимическое устройство, подобное гальваническому элементу, но отличающееся от него тем, что вещества для электрохимической реакции подаются в него извне – в отличие от ограниченного количества энергии, запасенного в гальваническом элементе или аккумуляторе.

Топливные элементы осуществляют превращение химической энергии топлива в электричество, минуя малоэффективные процессы горения, идущие с большими потерями. Они в результате химической реакции преобразовывают водород и кислород в электричество. В результате этого процесса образуется вода и выделяется большое количество теплоты. Топливный элемент очень похож на аккумулятор, который можно зарядить и затем использовать накопленную электрическую энергию. Изобретателем топливного элемента считают Вильяма Р. Грува, который изобрел его еще в 1839 году. В этом топливном элементе в качестве электролита использовался раствор серной кислоты, а в качестве топлива – водород, который соединялся с кислородом в среде окислителя (рис.17). До недавнего времени топливные элементы использовались только в лабораториях и на космических аппаратах.

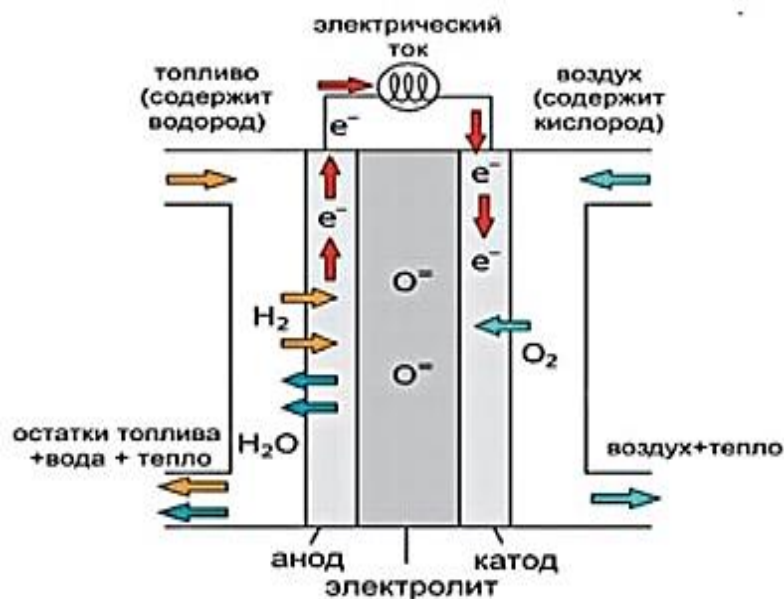


Рис. 17. Устройство топливного элемента

В отличие от других генераторов электроэнергии (двигатели внутреннего сгорания или турбины), работающих на газе, угле, мазуте, топливные элементы не сжигают топливо. Это означает отсутствие шумных роторов высокого давления, громкого шума при выхлопе, вибраций. Топливные элементы вырабатывают электричество путем бесшумной электрохимической реакции. Другой особенностью топливных элементов является то, что они преобразуют химическую энергию топлива напрямую в электричество, теплоту и воду.

Топливные элементы высокоэффективны и не производят большого количества парниковых газов, таких как углекислый газ, метан и оксид азота. Единственным продуктом выброса при работе топливных элементов являются вода в виде пара и небольшое количество углекислого газа, который вообще не выделяется, если в качестве топлива используется чистый водород. Топливные элементы собираются в сборки, а затем в отдельные функциональные модули.

Топливные элементы не имеют движущихся частей (по крайней мере, внутри самого элемента), и поэтому они не подчиняются закону Карно, т.е. они будут иметь больший чем 50 % КПД. Таким образом, автомобили с топливными элементами могут стать более экономичными, чем обычные автомобили в реальных условиях движения.

Топливный элемент обеспечивает выработку электрического тока постоянного напряжения, который может использоваться для привода в действие электродвигателя, приборов системы освещения и других электрических систем в автомобиле.

Есть несколько типов топливных элементов, различающихся используемыми химическими процессами. Топливные элементы обычно классифицируются по типу используемого в них электролита.

Некоторые типы топливных элементов являются перспективными для применения их в качестве силовых установок электростанций, а другие - для портативных устройств или для привода автомобилей.

14.2.1. ЩЕЛОЧНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ (ЩТЭ)

Щелочной топливный элемент – это один из самых первых разработанных элементов. Щелочные топливные элементы (ЩТЭ) – одна из наиболее изученных технологий, используемая с середины 60-х годов XX века агентством НАСА в программах «Аполлон» и «Спейс Шаттл». На борту этих космических кораблей топливные элементы производят электрическую энергию и питьевую воду.

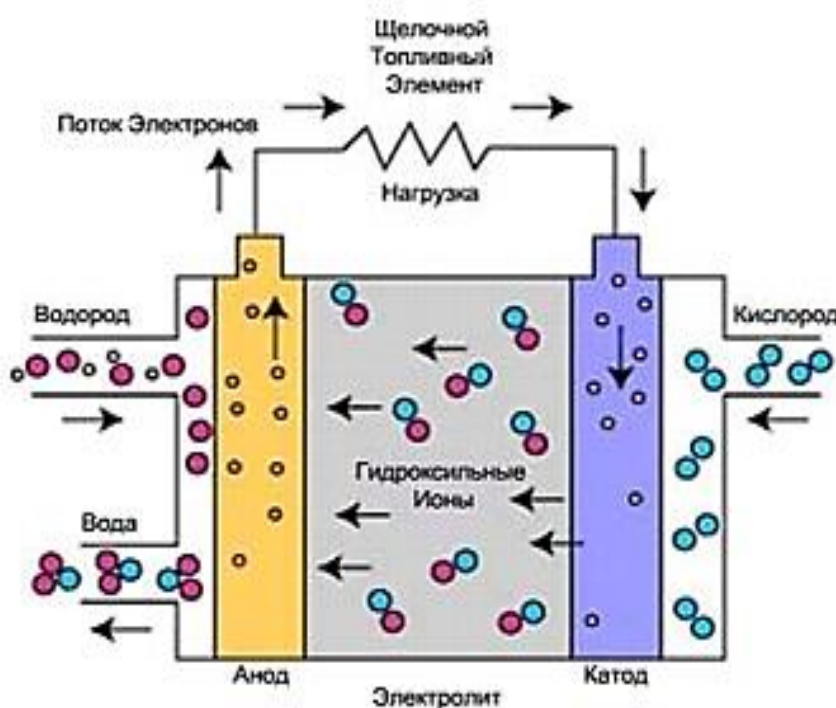


Рис. 18. Процессы в щелочном топливном элементе

Щелочные топливные элементы (рис.18) – одни из самых эффективных элементов, используемых для генерации электричества, эффективность выработки электроэнергии доходит до 70 %.

В щелочных топливных элементах используется электролит, то есть водный раствор гидроксида калия, содержащийся в пористой стабилизированной матрице. Концентрация гидроксида калия может меняться в зависимости от рабочей температуры топливного элемента, диапазон которой варьируется от 65 °С до 220 °С. Носителем заряда в ЩТЭ является гидроксильный ион (OH^-), движущийся от катода к аноду, где он вступает в реакцию с водородом, производя воду и электроны. Вода,

полученная на аноде, движется обратно к катоду, снова генерируя там гидроксильные ионы. В результате этого ряда реакций, проходящих в топливном элементе, производится электричество и, как побочный продукт, теплота:

реакция на аноде: $2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$;

реакция на катоде: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$;

общая реакция системы: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$.

Достоинством ЩТЭ является то, что эти топливные элементы - самые дешевые в производстве, поскольку катализатором, который необходим на электродах, может быть любое из дешевых веществ по сравнению с используемыми в качестве катализаторов для других топливных элементов. Кроме того, ЩТЭ работают при относительно низкой температуре и относятся к числу самых эффективных.

Одна из характерных особенностей ЩТЭ – высокая чувствительность к CO_2 , который может содержаться в топливе или воздухе. CO_2 вступает в реакцию с электролитом, быстро отравляет его и сильно снижает эффективность топливного элемента. Поэтому использование ЩТЭ ограничено закрытыми пространствами, такими как космические и подводные аппараты, они работают на чистом водороде и кислороде.

14.2.2. ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА РАСПЛАВЕ КАРБОНАТА (РКТЭ)

Топливные элементы с расплавленным карбонатным электролитом являются высокотемпературными топливными элементами. Высокая рабочая температура позволяет непосредственно использовать природный газ без топливного процессора и топливного газа с низкой теплотворной способностью топлива производственных процессов.

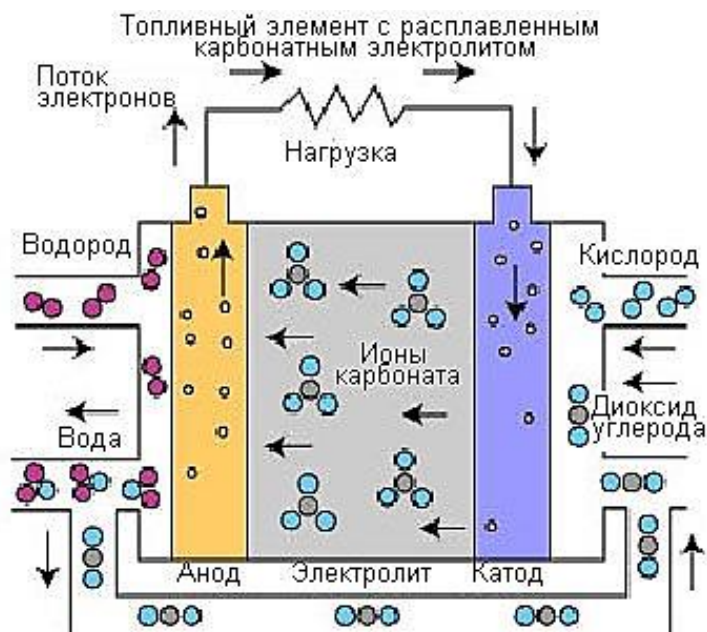


Рис. 19. Процессы в топливном элементе на расплаве карбоната

Работа РКТЭ отличается от работы других топливных элементов (рис.19). Данные элементы используют электролит из смеси расплавленных карбонатных солей. В настоящее время применяется два типа смесей: карбонат лития и карбонат калия или карбонат лития и карбонат натрия. Для расплавки карбонатных солей и достижения высокой степени подвижности ионов в электролите работа топливных элементов с расплавленным карбонатным электролитом происходит при высоких температурах (650 °С). КПД варьируется в пределах 60-80 %.

При нагреве до температуры 650 °С соли становятся проводником для ионов карбоната (CO_3^{2-}). Эти ионы проходят от катода на анод, где происходит объединение с водородом с образованием воды, диоксида углерода и свободных электронов. Данные электроны направляются по внешней электрической цепи обратно на катод, при этом генерируется электрический ток, а в качестве побочного продукта – теплота.

реакция на аноде: $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$;

реакция на катоде: $\text{CO}_2 + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$;

общая реакция элемента: $\text{H}_{2(\text{r})} + 1/2\text{O}_{2(\text{r})} + \text{CO}_2(\text{катод}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} + \text{CO}_2(\text{анод})$.

Высокие рабочие температуры топливных элементов с расплавленным карбонатным электролитом имеют определенные преимущества. Преимущество - возможность применять стандартные материалы (листовую нержавеющую сталь и никелевый катализатор на электродах). Побочную теплоту можно использовать для получения пара высокого давления. Высокие температуры реакции в электролите также имеют свои преимущества. Применение высоких температур требует большого времени для достижения оптимальных рабочих условий, при этом система медленнее реагирует на изменение расхода энергии. Данные характеристики позволяют использовать установки на топливных элементах с расплавленным карбонатным электролитом в условиях постоянной мощности. Высокие температуры препятствуют повреждению топливного элемента окисью углерода, «отравлению» и др.

Также существуют топливные элементы на основе фосфорной кислоты (ФКТЭ) и топливные элементы с мембраной обмена протонов (МОПТЭ).

14.3. АККУМУЛЯТОРЫ

Аккумулятором электрической энергии называется устройство, дающее возможность создавать запас энергии, который может быть использован в нужный момент. Любая обратимая гальваническая цепь в принципе может быть использована для этой цели. Проводя электролиз и превращая электрическую энергию в химическую энергию продуктов электролиза, можно при желании вновь получить ее обратно, если использовать эту цепь в качестве гальванического элемента.

Аккумуляторы, получившие наибольшее распространение, — кислотные (например, свинцовый) и щелочные.

1. Свинцовый аккумулятор

Электродами свинцового аккумулятора служат свинцовые пластины, покрытые с поверхности первоначально пастой из оксида свинца PbO и погруженные в 25-30 %-ный раствор серной кислоты. В растворе серной

кислоты оксид свинца превращается в сульфат свинца PbSO_4 ; последний в серной кислоте практически нерастворим, поэтому электролитом является только серная кислота (рис.20).

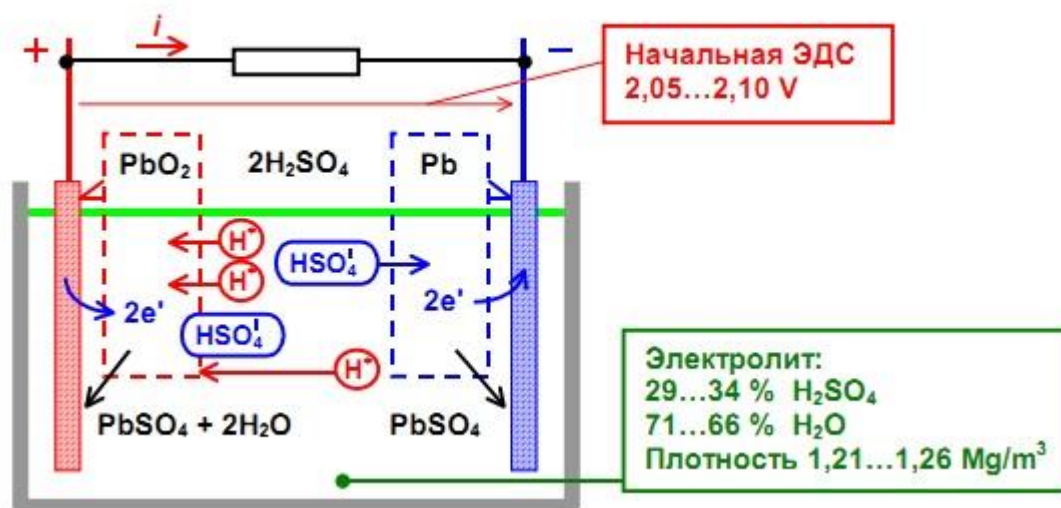
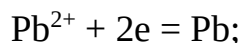
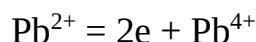


Рис. 20. Схема работы свинцового аккумулятора

При зарядке аккумулятора, т. е. при пропускании через него постоянного электрического тока, протекает электролиз, причем на катоде происходит восстановление Pb^{2+} до металла:

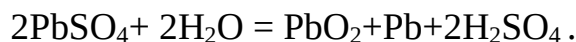


а на аноде — окисление свинца до четырехвалентного состояния;



с образованием в конечном счете диоксида PbO_2 .

Суммарная реакция, происходящая в аккумуляторе, выражается уравнением



Таким образом, заряженный аккумулятор содержит на электродах свинец в различных валентных состояниях. Это означает, что на одном из них данное количество атомов свинца содержит большее число электронов, чем такое же количество атомов свинца в другом электроде.

Физические процессы, происходящие в аккумуляторе, связаны со свойством электролитического растворения металлов, которое заключается в переходе положительно заряженных ионов металла в раствор. Ионы свинца

обладают этим свойством в большей степени, чем ионы других металлов. При погружении губчатого свинца в раствор электролита от свинца начинают отщепляться ионы и переходить в раствор. При этом электрод заряжается отрицательно, а раствор электролита – положительно. Возникающая разность потенциалов $\Delta\phi$ препятствует выделению ионов из свинца. При определенном значении разности потенциалов $\Delta\phi_0$ наступает состояние равновесия между силами электролитической упругости растворения – с одной стороны, и силами электростатического поля – с другой. Растворение свинца прекращается.

При погружении положительного электрода PbO_2 в раствор серной кислоты диоксид свинца в ограниченном количестве переходит в раствор, где, соединяясь с водой, ионизируется на четырехвалентные ионы свинца Pb^{4+} и одновалентные ионы гидроокисла OH^- . Четырехвалентные ионы свинца осаждаются на электроде и создают положительный потенциал относительно раствора.

При разряде аккумулятора процессы протекают в обратном порядке, т. е. расходуется серная кислота, образуется вода H_2O , а на обоих электродах – сульфат свинца PbSO_4 . Поэтому измерение плотности или концентрации электролита служит удобным и точным средством определения степени заряженности аккумулятора.

Вместе с образованием воды происходит выделение кислорода и водорода, причем кислорода – на положительном электроде, а водорода – на отрицательном. Процесс выделения газов определяется разностью между потенциалом электрода и напряжением начала выделения газа (так называемое «перенапряжение газа»). Чем больше «перенапряжение», тем больше интенсивность выделения газа и наоборот. На величину напряжения начала выделения газа значительное влияние оказывают примеси в материалах электродов.

Количество электричества, получаемое при работе аккумулятора, прямо пропорционально количеству двуокиси свинца, образовавшейся при зарядке.

Поэтому при изготовлении аккумуляторов стремятся создать такие условия, которые способствуют образованию наибольшего количества диоксида свинца. Это достигается особой формовкой пластин, увеличивающей их поверхность, и другими методами. *Емкость аккумулятора* определяется тем наибольшим количеством электричества, которое можно получить от заряженного аккумулятора, и выражается обычно в ампер-часах.

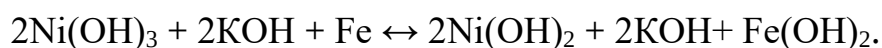
Свинцовые аккумуляторы при правильной эксплуатации обладают очень устойчивым режимом работы и хорошим коэффициентом отдачи энергии, так как расход ее на побочные процессы незначителен.

Важнейшим недостатком их является относительно высокая масса, уменьшающая их портативность.

2. Щелочные аккумуляторы

Свое название щелочные аккумуляторы получили от используемого электролита. Применяется гидроксид калия (KOH) и гидроксид натрия (NaOH). Щелочные аккумуляторы подразделяются на никель-железные и никель-кадмиевые. В заряженном щелочном аккумуляторе активная масса положительных пластин состоит из гидроксида никеля (III) $\text{Ni}(\text{OH})_3$, а активная масса отрицательных пластин - из губчатого железа Fe (никель-железные аккумуляторы) или из смеси губчатого кадмия Cd (60-80 мас. %) и губчатого железа Fe (никель-кадмиевые аккумуляторы). Электролит содержит 20 % раствора гидроксида KOH или гидроксида натрия NaOH. Для увеличения срока службы аккумулятора в электролит добавляют гидроксид лития LiOH.

Химические реакции при зарядке и разрядке никель-железного аккумулятора выражаются уравнением:



При разряде аккумулятора гидроксид никеля (III) $\text{Ni}(\text{OH})_3$ положительных пластин взаимодействует с положительно и отрицательно заряженными частицами гидроксида калия KOH, которые образуются при его растворении в воде, и переходит в гидроксид никеля (II) $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Железо

отрицательных пластин превращается в гидроксид железа (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$. При этом химическая энергия превращается в электрическую и между электродами возникает электродвижущая сила. Электролит КОН в процессе реакций не расходуется, поэтому плотность его при работе щелочного аккумулятора почти не изменяется. При заряде аккумулятора происходит обратная реакция. Активная масса положительных пластин окисляется, гидроксид никеля (II) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ превращается в гидроксид никеля (III) $\text{Ni}(\text{OH})_3$, а активная масса отрицательных пластин восстанавливается с образованием железа.

Преимущества и недостатки кислотных свинцовых и щелочных аккумуляторов видны из следующих сравнений:

- вес щелочных аккумуляторов значительно меньше кислотных, что уменьшает тару вагона;
- механическая прочность щелочных аккумуляторов выше, чем кислотных благодаря конструкции пластин;
- щелочные аккумуляторы не боятся кратковременных коротких замыканий, глубоких разрядов и длительных перезарядов, что характерно для кислотных аккумуляторов;
- щелочные аккумуляторы длительное время могут находиться в разряженном состоянии, что недопустимо для кислотных аккумуляторов;
- находясь в отключенном состоянии, кислотный аккумулятор теряет в течение одного месяца около 20 % емкости, щелочной аккумулятор такой процент емкости теряет за 9 месяцев;
- при эксплуатации кислотные аккумуляторы выделяют вредные и опасные пары и газы, что отсутствует у щелочных аккумуляторов;
- коэффициенты полезного действия и отдачи по емкости у кислотных аккумуляторов выше, чем у щелочных;
- срок хранения щелочного аккумулятора 42 месяца, кислотного – 12 месяцев.

14.4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Коррозией называется процесс самопроизвольного разрушения металлов под влиянием внешней среды.

Различают коррозию *химическую* и *электрохимическую*.

Химическая коррозия наблюдается при воздействии на металл жидкостей и газов). Например, окисление железа на воздухе с образованием окалина.

Электрохимическая коррозия возникает при соприкосновении металла или сплава металлов с электропроводящей жидкостью, например, почвенной водой, водой в паровых котлах и с различными реакционными средами.

Растворение металла в кислотах можно считать электрохимической коррозией. Так при растворении цинка в кислоте металлический цинк, опущенный в раствор кислоты, приходит в равновесие с этим раствором таким образом, что некоторое количество ионов Zn^{2+} переходит в раствор.

Взаимодействие одного вполне чистого металла с водой приводит лишь к возникновению разности потенциалов на поверхности раздела между ними.

При соприкосновении же двух металлов (или при соединении их проводником) вследствие образования гальванической пары возникает процесс, который дальше протекает самопроизвольно в направлении растворения металла, обладающего более отрицательным электродным потенциалом. Это происходит, когда соприкасаются куски двух различных металлов, например, когда две детали данного изделия сделаны из различных материалов.

При работе коррозионного гальванического элемента переход ионов металла в раствор происходит практически только от более активного компонента данной гальванической пары, заряжающегося при этом отрицательно (например, цинк в паре $Zn—Cu$).

Эти участки поверхности цинка называются *анодными*. Анодный процесс заключается в растворении металла (окислении его). Однако повышение концентрации электронов в металле, т. е. повышение

отрицательного заряда его поверхности, препятствует дальнейшему развитию анодного процесса, если одновременно не будет происходить связывания электронов.

Последнее происходит большей частью на каких-то других участках поверхности (например, на меди в паре Zn—Cu), называемыми *катодными* участками. Катодный процесс в коррозионном гальваническом элементе заключается в связывании тем или другим путем электронов. Это приводит к переходу электронов с анодных участков на катодные, чем обеспечивается возможность дальнейшего протекания анодного процесса.

Коррозия может развиваться только при одновременном протекании и анодного, и катодного процессов.

Связывание электрона на катоде может осуществляться тем или другим окислителем.

Для процессов коррозии в атмосферных условиях, в особенности при коррозии черных металлов (железа, стали), обычно электроны снижаются кислородом.

Кислород воздуха, растворяясь в соприкасающейся с металлом водной среде, в частности, в пленке влаги, может связывать электроны также по реакции:



14.5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

Черные металлы (сталь, железо) покрываются цинком (цинкование), оловом (лужение), хромом (хромирование) и др. По характеру защитного действия в отношении коррозии различают *анодные* и *катодные покрытия*. К первым относятся такие покрытия, в которых покрывающий металл обладает в данной среде более отрицательным электродным потенциалом, чем защищаемый, т.е. стоит выше него в ряду напряжений (например, оцинкованное железо). Ко вторым относятся покрытия с противоположным

соотношением в свойствах металлов (например, железо луженое или покрытое медью).

При нарушении целостности *катодное покрытие* (например, олово на железе, рис.21) перестанет защищать и, создавая с основным металлом гальванический элемент, усилит своим присутствием его коррозию.

Анодное же покрытие (например, цинк на железе) при нарушении будет лишь само подвергаться разрушению и, разрушаясь, защищать основной металл, несмотря на нарушение целостности покрывающего слоя. Так, известно, что ведра и корыта из оцинкованного железа, несмотря на царапины и другие повреждения покрывающего слоя, практически не ржавеют. Поэтому требования к герметичности анодного покрытия не так существенны, как для катодного.

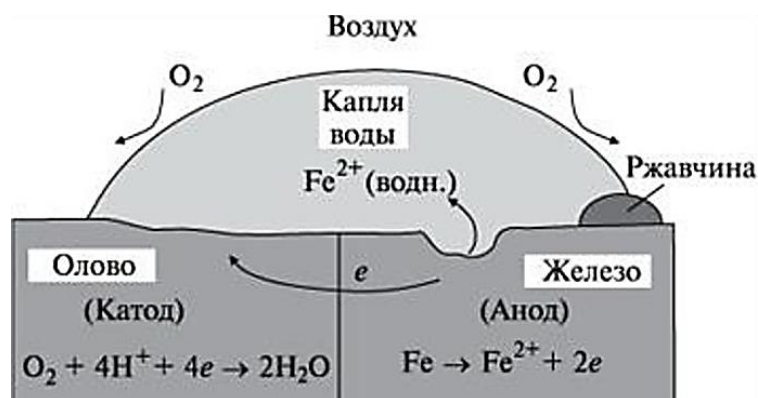


Рис. 21. Коррозия железа при повреждении покрытия

Следствием наблюдаемого защитного действия пленок, получаемых на поверхности металлов в результате их химического взаимодействия с окружающей средой, явилось применение методов искусственного образования или усиления таких пленок для повышения коррозионной устойчивости изделий. Наряду с окисными пленками создают пленки фосфатные, сульфидные и др. Оксидирование (воронение) стали и железа осуществляют погружением изделий в ванны с очень концентрированным раствором щелочи, в который добавлены окислители (MnO₂, NaNO₂).

Применяют окисление путем электролиза (анодное окисление, анодирование) обычно в кислой среде в присутствии окислителя или при последующей дополнительной обработке.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Киреев В.А. Курс физической химии. - 3 изд. - М.: Химия, 1975. – 776 с.
2. Краснов К.С. Физическая химия. Том 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ. - 3 изд. - М.: Высш. шк., 2001. - 319 с.
3. Фичини Ж., Ламброзо-Бадер Н., Депезе Ж.-К. Основы физической химии. - М.: Мир. 1972. - 308 с.
4. Сраго И.А., Зенин Г.С. Основы электрохимии: Текст лекций. - СПб.: СЗТУ, 2005. - 39 с.
5. Жерин И.И., Амелина Г.Н., Страшко А.Н., Ворошилов Ф.А. Основы электрохимических методов анализа. Часть 1. - Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. — 101 с.
6. Нечипоренко А.П. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. Электрохимические методы. Потенциометрия и кондуктометрия: учеб.-метод. пособие / Под ред. В.В. Кириллова. – СПб.: НИУ ИТМО; ИХиБТ, 2013. – 34 с.
7. Электрохимические методы анализа: учеб. пособие/ А. Н. Козицина, А. В. Иванова, Ю. А. Глазырина и др; Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2017. - 128 с.

Учебное издание

Липин Вадим Аполлонович
Смирнова Анастасия Игоревна
Суставова Татьяна Александровна

Физическая химия

Электрохимия

Учебное пособие

Редактор и корректор В.А. Басова
Техн. редактор Л.Я.Титова

Темплан 2020 г., поз. 66

Подп. к печати 25.08.20. Формат 60х84/16. Бумага тип. № 1. Печать
офсетная. Объем 6,0 печ. л.; 6,0 уч.-изд. л. Тираж 100 экз. Изд. № 66.
Цена «С». Заказ

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД, 198095,
Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4.