

## Электрическая проводимость растворов электролитов

Электрохимия изучает свойства систем, содержащих подвижные ионы (растворов, расплавов, твердых электролитов) и явления, возникающие на границе раздела фаз вследствие переноса заряженных частиц. Одной из важнейших задач электрохимии является изучение движения заряженных частиц в таких системах под влиянием электрического поля. Другой, не менее важной задачей является исследование электрических явлений, возникающих на границе раздела фаз при перемещении через нее заряженных частиц или протекании окислительно-восстановительных реакций.

В соответствии с теорией электролитической диссоциации при наложении внешнего постоянного электрического поля в растворе возникает направленное движение ионов к соответствующим полюсам: положительно заряженные ионы (**катионы**) движутся к отрицательно заряженному электроду - **катоду**, а отрицательно заряженные ионы (**анионы**) - к положительно заряженному электроду - **аноду**.

### Подвижность ионов

**Скорость перемещения иона**  $v$  под действием электрического поля в направлении соответствующего электрода зависит от действующей на него силы, т.е. **напряженности электрического поля**  $E$ , и от способности иона преодолевать сопротивление среды, которая характеризуется его **подвижностью**  $u$ :

$$v = uE$$

где  $v$  - скорость движения иона, м/с;  $E$  - напряженность электрического поля, В/м;  $u$  - подвижность иона, м<sup>2</sup>/(В·с).

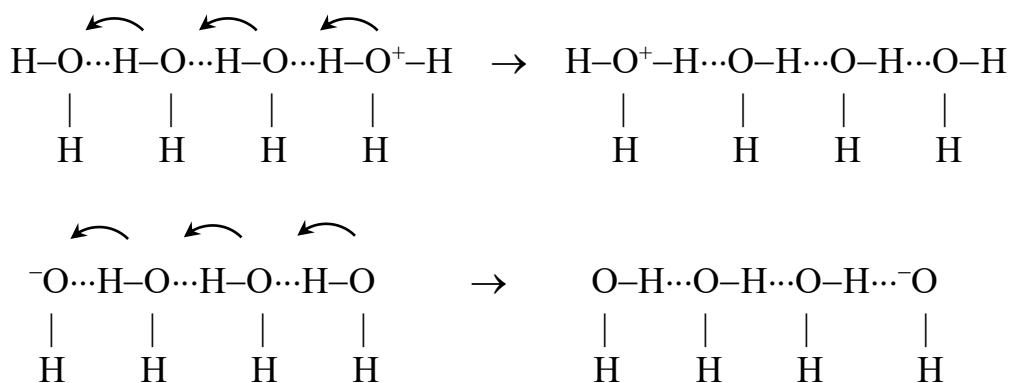
Скорость направленного перемещения ионов зависит от различных факторов, в частности, от природы ионов и растворителя, температуры раствора, концентрации ионов данного вида и посторонних ионов. В очень разбавленных растворах подвижность любого вида ионов достигает максимального значения, которое называется **предельной подвижностью**. Ее величина используется для сравнительной оценки скорости перемещения

различных ионов.

**Предельной подвижностью** иона  $u^0$  называется средняя скорость его направленного движения в бесконечно разбавленном растворе в однородном электрическом поле напряженностью  $1 \text{ В/м}$ . Она измеряется в  $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ .

Чем больше заряд иона и чем меньше его радиус, тем сильнее он гидратирован; при этом увеличивается размер его гидратной оболочки и снижается подвижность. Например, в ряду однозарядных катионов щелочных металлов предельная подвижность в водных растворах увеличивается от  $\text{Li}^+$  к  $\text{Cs}^+$  (таблица 1).

В водных растворах большинство ионов имеют близкие значения предельной подвижности, находящиеся в пределах  $(3\div 8)\cdot 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ . Существенно больше только подвижности ионов  $\text{H}^+$  ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) и  $\text{OH}^-$ , составляющие соответственно  $3,63\cdot 10^{-7}$  и  $2,06\cdot 10^{-7} \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ . Высокая подвижность этих ионов объясняется особым «эстафетным» механизмом перемещения заряда.



### Электрическая проводимость растворов

Для количественной оценки способности растворов проводить электрический ток используется величина **электрической проводимости (электропроводности)**.

**Электрической проводимостью раствора**  $\omega$  называется величина, обратная электрическому сопротивлению:

$$\omega = 1/R$$

Согласно закону Ома, электрическое сопротивление проводника прямо пропорционально его длине  $l$  и обратно пропорционально площади

поперечного сечения  $S$ :

$$R = \rho \cdot l / S$$

где  $\rho$  - удельное сопротивление, характеризующее природу проводника и выражаемое в Ом·м.

$$\text{Поэтому } \omega = 1/R = S / \rho \cdot l$$

Единицей электрической проводимости в системе СИ служит Сименс (См).  $1 \text{ См} = 1 \text{ Ом}^{-1}$ .

*Величина, обратная удельному сопротивлению  $\rho$ , называется удельной электрической проводимостью раствора электролита  $\chi$ :*

$$\chi = 1/\rho$$

*Удельная электрическая проводимость раствора электролита равна количеству электричества, которое переносится ионами, содержащимися в нем, через поперечное сечение раствора площадью  $1 \text{ м}^2$  в однородном электрическом поле напряженностью  $1 \text{ В/м}$  за  $1$  секунду.*

Удельная электрическая проводимость в системе СИ измеряется в См/см. По своему физическому смыслу удельная электрическая проводимость, равна проводимости  $1 \text{ см}^3$  раствора, содержащегося между электродами площадью  $1 \text{ см}^2$  каждый, которые расположены на расстоянии  $1 \text{ см}$  друг от друга.

Удельная электрическая проводимость зависит от природы электролита, его концентрации и температуры. Чем полнее диссоциация электролита, тем больше в растворе частиц, переносящих электрические заряды, и тем выше его проводимость. Наибольшей проводимостью обладают сильные кислоты и основания ввиду высокой подвижности ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ . С ростом температуры проводимость увеличивается, что объясняется возрастанием подвижности ионов и степени диссоциации. С ростом концентрации удельная электрическая проводимость проходит через максимум, отчетливо выраженный у сильных электролитов, и пологий у слабых электролитов. Снижение проводимости при повышенных концентрациях объясняется возрастающими межйонными взаимодействиями у сильных электролитов и уменьшением степени диссоциации у слабых электролитов.

Поскольку электрическая проводимость растворов обусловлена свойствами растворенного вещества, часто используют величину, называемую **молярной электрической проводимостью**  $\lambda$ .

*Молярная электрическая проводимость электролита  $\lambda$  равна удельной электрической проводимости его раствора с концентрацией 1 моль/м<sup>3</sup> и выражается в См·м<sup>2</sup>/моль.*

Значения молярной и удельной электропроводностей связаны через концентрацию электролита:

$$\lambda = \frac{\chi}{1000C}$$

где  $\lambda$  - молярная электрическая проводимость, См·м<sup>2</sup>/моль;  $\chi$  - удельная электрическая проводимость, См/м;  $C$ -молярная концентрация растворенного вещества, моль/л;

или

$$\lambda = \frac{1000\chi}{C}$$

если  $\lambda$  измеряется в См·см<sup>2</sup>/моль, а  $\chi$  - в См/см.

*Предельной молярной электрической проводимостью электролита  $\lambda^0$  называется значение молярной электрической проводимости его бесконечно разбавленного раствора.*

**У сильных электролитов** при уменьшении концентрации снижается межионное взаимодействие, подвижность ионов достигает предельной величины  $u^0$ , поэтому молярная электрическая проводимость  $\lambda^0$  также становится постоянной величиной уже при концентрациях 10<sup>-5</sup>-10<sup>-4</sup> моль/л. Это позволяет экспериментально определить ее величину. Отношение  $\lambda/\lambda^0$  у сильных электролитов характеризует межионные взаимодействия в растворе, которые сопровождаются ассоциацией ионов, и называется **коэффициентом электрической проводимости**  $f_{эл} = \lambda/\lambda^0$ . При бесконечном разбавлении  $f_{эл}$

стремится к 1.

**У слабых электролитов** снижение концентрации сопровождается ростом степени диссоциации; при этом увеличивается число ионов-переносчиков зарядов и соответственно молярная электрическая проводимость раствора. Даже при очень большом разбавлении полной диссоциации слабого электролита не происходит, поэтому экспериментально величину предельной молярной электрической проводимости определить не удастся; она находится расчетными методами (рис.2). Отношение  $\lambda/\lambda^o$  у слабых электролитов характеризует его **степень диссоциации**  $\alpha$  при данной концентрации раствора:

$$\alpha = \lambda/\lambda^o$$

Предельную молярную электрическую проводимость иона можно рассчитать по формуле:

$$\lambda^o_{(\pm)} = u^o_{(\pm)} zF$$

где  $\lambda^o_{(\pm)}$  - предельная проводимость иона,  $\text{См}\cdot\text{м}^2/\text{моль}$ ,  $u^o_{(\pm)}$  - предельная подвижность иона,  $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ ,  $z$  - заряд иона,  $F$ - число Фарадея, равное 96500 Кл/моль.

Значения предельных молярных проводимостей различных ионов в водных растворах находятся в интервале  $30\div 160 \text{ См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}$  (таблица 1). Лишь ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  обладают более высокими значениями предельной проводимости: 349,8 и 199,2  $\text{См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}$  соответственно.

*Закон Кольрауша: предельная молярная электрическая проводимость данного электролита равна сумме предельных молярных проводимостей ионов, входящих в его состав.*

Если электролит  $\text{Kt}_n\text{An}_m$  диссоциирует по уравнению



то согласно закону Кольрауша

$$\lambda^o(\text{Kt}_n\text{An}_m) = n\lambda^o(\text{Kt}^{m+}) + m\lambda^o(\text{An}^{n-})$$

Экспериментальное определение величины молярной проводимости раствора позволяет рассчитать:

$$\alpha^2 C \quad (\lambda/\lambda^o)^2 C$$

константу диссоциации  $K = \frac{\lambda}{1 - \alpha} = \frac{\lambda}{1 - \lambda/\lambda^0}$

### Кондуктометрия

Зависимость электрической проводимости от природы и концентрации электролита можно использовать для количественного определения многих веществ. Метод анализа, основанный на определении электрической проводимости жидких сред, называется **кондуктометрией**. Различают прямую кондуктометрию и кондуктометрическое титрование.

**При прямой кондуктометрии** проводят измерение электрической проводимости анализируемого раствора и с помощью калибровочного графика (зависимости проводимости от концентрации) определяют содержание растворенного вещества.

**При кондуктометрическом титровании** измерение электрической проводимости используют для определения точки эквивалентности в ходе реакции между анализируемым веществом и титрантом.

Кондуктометрическое титрование позволяет определять концентрации нескольких растворенных веществ при их совместном присутствии в растворе.

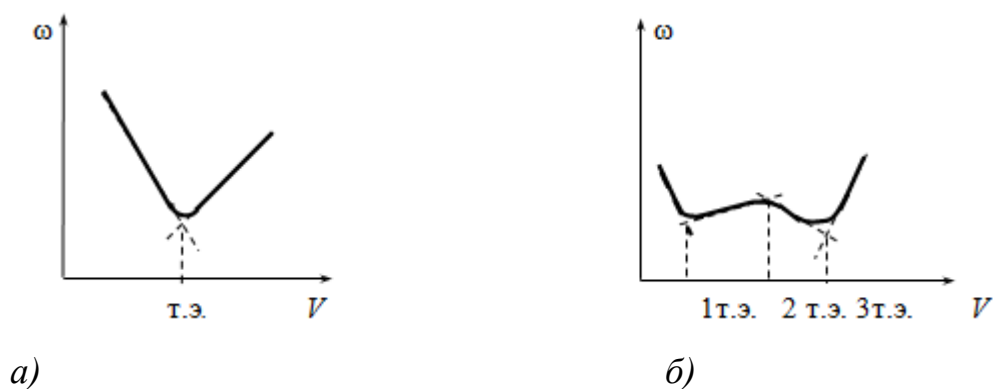
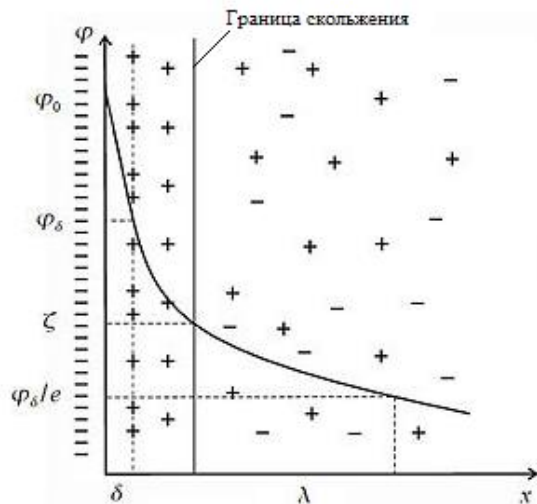


Рис.3. Кривые кондуктометрического титрования: а) соляной кислоты раствором гидроксида натрия; б) смеси  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  раствором  $\text{NaOH}$

## Электрические явления на границе раздела фаз

Границы раздела фаз, содержащих заряженные частицы (ионы, электроны), отличаются по своему составу и свойствам от объема фазы. При соприкосновении двух различных фаз вследствие стремления системы к максимуму энтропии заряженные частицы начинают двигаться из одной фазы в

другую. Спустя некоторое время в процессе обмена заряженными частицами наступает равновесие. На границе раздела фаз возникают два противоположно заряженных слоя частиц, которые удерживаются силами электростатического притяжения. Такое упорядоченное распределение противоположно заряженных частиц на межфазной



границе называется **двойным электрическим слоем (ДЭС)**.

Система, состоящая из контактирующих проводников первого рода (металл) и второго рода (раствор электролита), на межфазной границе которых возникает двойной электрический слой, называется **электродом**.

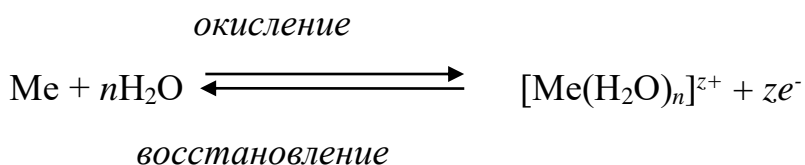
В зависимости от природы соприкасающихся фаз различают следующие виды электрических потенциалов:

- **электродный потенциал**, возникающий на границе металл - раствор в результате протекания на межфазной границе окислительно-восстановительных реакций, связанных с переходом через нее катионов металла;
- **окислительно-восстановительный потенциал**, возникающий на границе инертный электрический проводник - раствор в результате протекания на межфазной границе окислительно-восстановительных реакций, связанных с переходом через нее электронов;
- **диффузионный потенциал**, возникающий на границе раздела двух различных растворов вследствие направленного перехода ионов через нее;

- **мембранный потенциал**, возникающей на *мембране с избирательной проницаемостью*, разделяющей два различных раствора, вследствие направленного перехода ионов через мембрану.

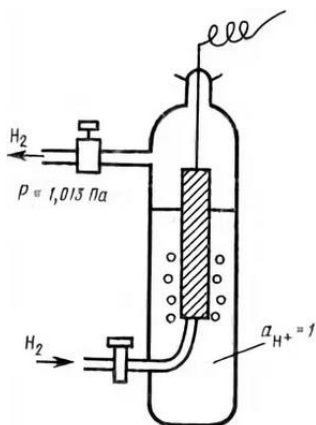
### Электродный потенциал

При погружении металла в воду или в водный раствор соли этого металла между катионами металла, находящимися в поверхностном слое металлической кристаллической решетки, и диполями воды возникают силы притяжения, способствующие тому, что катионы отрываются от поверхности металла и переходят в раствор в гидратированном виде. Одновременно происходит и обратный процесс - переход катионов металла из раствора на поверхность решетки.



Через некоторое время в системе сформируется равновесный двойной электрический слой, который определяет возникновение электродного потенциала  $\phi(\text{Me}^{z+}/\text{Me})$ . Его величина зависит от природы металла, эффективной концентрации (активности) потенциалопределяющих ионов в растворе и температуры.

*Потенциал, возникающий на границе металл - раствор при активности потенциалопределяющих ионов в растворе 1 моль/л и температуре 298 К, называется **стандартным электродным потенциалом***. Его значение зависит только от природы металла.

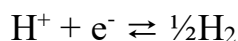


Абсолютное значение стандартного электродного потенциала невозможно ни измерить, ни рассчитать. Его можно определить только по отношению к какому-либо электроду, выбранному в качестве эталона. Таким эталоном служит *стандартный водородный электрод*, значение потенциала которого условно принято равным нулю.



**Стандартный водородный электрод** представляет собой пластинку из платины, покрытую платиновой чернью и опущенную в раствор кислоты с активностью ионов водорода 1 моль/л; пластинка обдувается потоком газообразного водорода под давлением 1 атм (101325 Па) (рис.1).

На водородном электроде протекает обратимый процесс:



*Рис.1. Стандартный водородный электрод.*

Стандартные электродные потенциалы некоторых металлов представлены в приложении таблице 2.

*Чем отрицательнее значение стандартного электродного потенциала металла, тем выше его восстановительную способность и ниже окислительная способность его катионов.*

Равновесное значение электродного потенциала, возникающего на границе раздела металл - раствор, можно рассчитать по **уравнению Нернста**:

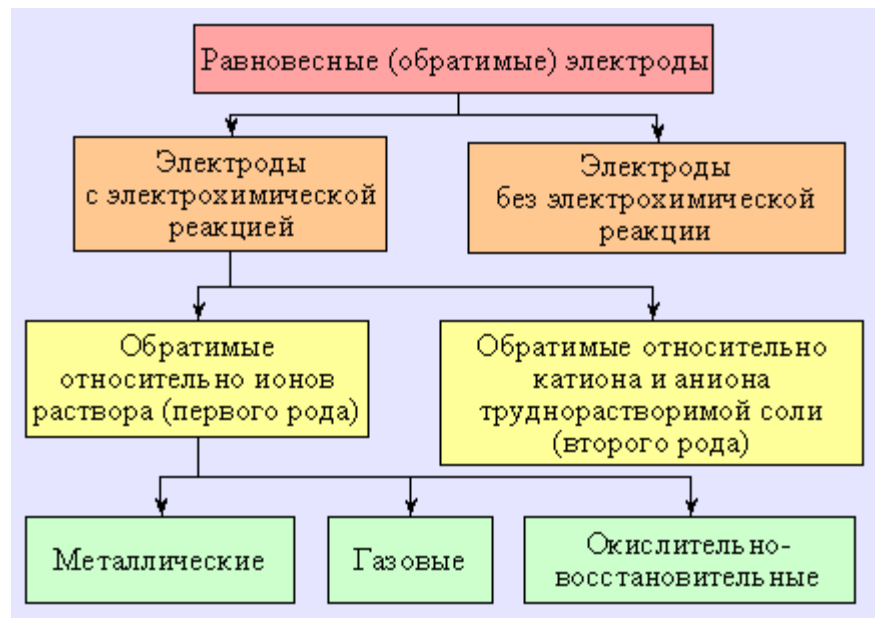
$$\varphi(\text{Me}^{z+}/\text{Me}) = \varphi^\circ(\text{Me}^{z+}/\text{Me}) + \frac{RT}{zF} \ln a(\text{Me}^{z+})$$

где  $\varphi^\circ$  - стандартный электродный потенциал;  $R$  - универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль·К);  $T$  - абсолютная температура, К;  $z$  - заряд потенциалопределяющих ионов металла;  $F$  - число Фарадея = 96500 Кл;  $a(\text{Me}^{z+})$  - активность потенциалопределяющих ионов металла в растворе, моль/л.

Уравнение Нернста для водородного электрода:  $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0.059 \cdot \text{pH}$ .

### **Классификация электродов**

По типу потенциалопределяющей реакции (окислительно-восстановительного электродного процесса) электроды делят на электроды первого рода, второго рода (электроды с электрохимической реакцией) и ионоселективные (без электрохимической реакции).



### Окислительно-восстановительный (редокс) потенциал

*Окислительно-восстановитель потенциалом называется потенциал, возникающий в системе, состоящей из инертного проводника первого рода и раствора, содержащего сопряженную окислительно-восстановительную пару.*

Окислительно-восстановительный потенциал зависит от природы окислительно-восстановительной реакции, соотношения активностей окисленной и восстановленной форм в растворе и температуры. Равновесное значение окислительно-восстановительного потенциала можно рассчитать по **уравнению Нернста-Петерса**:

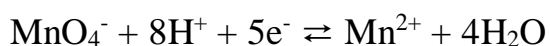
$$\varphi_{\text{окисл/восст}} = \varphi^{\circ}_{\text{окисл/восст}} + \frac{2,3RT}{zF} \lg \frac{a_{\text{окисл}}}{a_{\text{восст}}}$$

где  $\varphi^{\circ}_{\text{окисл/восст}}$  - *стандартный окислительно-восстановительный потенциал*, т.е. потенциал окислительно-восстановительного электрода при температуре 298 К, давлении 101,325 кПа и активностях окисленной и восстановленной форм, равных 1 моль/л;  $z$  - число электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе;  $a_{\text{окисл}}$  и  $a_{\text{восст}}$  - активности окисленной и восстановленной форм в растворе.

В разбавленных растворах вместо активностей можно использовать концентрации окисленной и восстановленной форм:

$$\varphi_{\text{окисл/восст}} = \varphi_{\text{окисл/восст}}^{\circ} + \frac{2 \cdot 10^{-4} T}{z} \lg \frac{C_{\text{окисл}}}{C_{\text{восст}}}$$

Обратите внимание на то, что, если в реакции участвуют ионы  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ , то окислительно-восстановительный потенциал зависит от их активности (концентрации) в растворе. Например, для протекающей на платине реакции



уравнение Нернста-Петерса приобретает вид:

$$\varphi(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = \varphi^{\circ}(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{2 \cdot 10^{-4} T}{5} \lg \frac{C(\text{MnO}_4^-) \cdot C^8(\text{H}^+)}{C(\text{Mn}^{2+})}$$

Не учитывается в уравнении Нернста-Петерса концентрация воды, если реакция протекает в разбавленном водном растворе, поскольку вода находится в избытке и ее количество вследствие реакции изменяется мало. Если в реакции участвуют твердые вещества, их концентрации принимаются равными 1 и в уравнении Нернста-Петерса также не учитываются.

***Диффузионным потенциалом** называется потенциал, возникающий на границе раздела двух растворов, содержащих один и тот же электролит в разной концентрации, или двух растворов разных электролитов, содержащих ионы с различной подвижностью.*

***Мембранным потенциалом** называется потенциал, возникающий между сторонами мембраны с избирательной проницаемостью, разделяющей два раствора различного состава.*

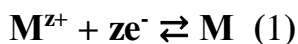
В отличие от диффузионного потенциала, величина которого постепенно снижается из-за выравнивания концентраций, значение мембранного потенциала стабильно во времени и может достигать 1 В и более.

Мембранный потенциал биологических клеток служит источником энергии для всех видов работ, характерных для живых систем. Его величина является важнейшей характеристикой работы сердца, мозга, мышц и используется при диагностике различных заболеваний. Электрические потенциалы, возникающие

при работе сердца, регистрируют на электрокардиограмме, биоэлектрические потенциалы мозга - на электроэнцефалограмме, и т.д.

### Вывод уравнения Нернста

Имеем электрод  $M^{z+} | M$ , на котором протекает реакция



При постоянном давлении и температуре убыль энергии Гиббса данной реакции соответствует электрической работе:

$$- \Delta G = zF\phi \quad (2)$$

где  $z$ - число электронов, участвующих в электродной реакции;

$F$ - число Фарадея;

$\phi$  - электродный потенциал.

Из термодинамики известно, что  $\Delta G$  равно алгебраической сумме химических потенциалов  $\mu_i$  участников реакции (1). Пусть химический потенциал ионов в растворе  $\mu_1$ , а химический потенциал ионов в металле  $\mu_2$ . Тогда (2) можно представить

$$zF\phi = \mu_1 - \mu_2 \quad (3)$$

В свою очередь:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln a_{M^{z+}} \quad (4)$$

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_M, \quad (4a)$$

где  $\mu_1^0$  и  $\mu_2^0$  - стандартные химические потенциалы (при  $a_i = 1$ ).

Подставив (4) и (4a) в (3), получим

$$zF\phi = \mu_1^0 - RT \ln a_{M^{z+}} - \mu_2^0 - RT \ln a_M.$$

Откуда

$$\phi = \frac{\mu_1^0 - \mu_2^0}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_M} \quad (5)$$

Дробь  $\frac{\mu_1^0 - \mu_2^0}{zF}$  есть функция температуры, а так как  $T = \text{const}$ , то и дробь величина постоянная, обозначим ее  $\phi^0$ . Тогда

$$\phi = \phi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_M}, \quad (6)$$

где  $\phi^0$  - стандартный электродный потенциал – это потенциал электрода при активностях потенциалопределяющих ионов, равных единице.

Или в общем случае можно записать

$$\phi = \phi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{окисл}}}{a_{\text{восст}}}, \quad (7)$$

где  $a_{\text{окисл}}$  – активность окисленной формы потенциалопределяющих ионов;  $a_{\text{восст}}$  – тоже для восстановленной формы.

Уравнение (6) можно написать в другом виде. Так как активность самого металла равна единице  $a_M = 1$ , то

$$\phi = \phi^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}. \quad (8)$$

Подставив в уравнение (8) численные значения  $R = 8,314$  Дж/моль·К,  $F = 96500$  Кл/моль и, заменив натуральный логарифм десятичным, получим для  $T = 298$  К ( $25^\circ\text{C}$ )

$$\phi = \phi^0 + \frac{0,059}{z} \lg a_{M^{z+}}. \quad (9)$$

Уравнения (6)-(9) называются *уравнениями Нернста для электродного потенциала*.

### Гальванические элементы

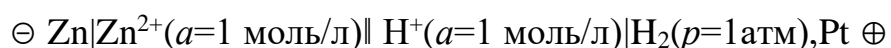
Для измерения электродного или окислительно-восстановительного потенциалов составляют *гальваническую цепь (элемент)* из двух электродов: исследуемого электрода и электрода сравнения с заранее известным потенциалом (например, стандартного водородного электрода).

В гальванической цепи различают *анод* и *катод*. **Анодом** в электрохимии называется электрод, на котором протекает реакция окисления, т.е. отдача электронов. **Катодом** в электрохимии называют электрод, на котором протекает реакция восстановления, т.е. присоединение электронов. В гальваническом элементе анод заряжен отрицательно (от него электроны поступают во внешнюю цепь); катод заряжен положительно (он получает

электроны из внешней цепи). В гальванической цепи происходит превращение химической энергии процессов окисления и восстановления в электрическую энергию. При замыкании такой цепи начинается направленное движение электронов от электрода, на котором происходит реакция окисления (анод) по металлическому проводнику к электроду, получающему электроны для реакции восстановления (катод), что позволяет использовать гальванические элементы как химические источники тока.

Следует помнить, что при электролизе, когда электрическая энергия источника тока превращается в химическую, характер процессов, протекающих на аноде и катоде, сохраняется, но их знаки меняются на противоположные: при электролизе катод отрицателен, а анод - положителен.

Анод записывается слева, а катод справа. Граница раздела между электродом и раствором, в который он погружен, обозначается вертикальной чертой, а электролитический мостик, соединяющий растворы, обозначается двумя вертикальными чертами. Например, цепь, состоящую из цинковой пластинки, опущенной в раствор соли цинка с активностью ионов цинка 1 моль/л, и стандартного водородного электрода, разделенных солевым мостиком, можно условно обозначить следующим образом:



Для характеристики гальванической цепи используется понятие *электродвижущей силы (ЭДС)*. *ЭДС гальванической цепи представляет собой разность потенциалов катода и анода:  $E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}}$ .*

В самопроизвольно работающей гальванической цепи потенциал анода всегда меньше потенциала катода, а ее ЭДС является положительной величиной ( $E > 0$ ). Так, для описанной выше цепи  $E = \varphi^{\circ}(\text{H}^{+}/\frac{1}{2}\text{H}_2) - \varphi^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0,76 \text{ В}$ . Так как  $\varphi^{\circ}(\text{H}^{+}/\frac{1}{2}\text{H}_2) = 0 \text{ В}$ , то  $\varphi^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = \varphi^{\circ}(\text{H}^{+}/\frac{1}{2}\text{H}_2) - E = 0 - 0,76 = -0,76 \text{ В}$ .

Таким образом, по экспериментальной величине ЭДС легко найти потенциал исследуемого электрода:

$$\varphi_{\text{катода}} = E + \varphi_{\text{анода}}$$

$$\varphi_{\text{анода}} = \varphi_{\text{катода}} - E$$

Примером может служить гальванический элемент Даниэля – Якоби:



На отрицательном электроде протекает реакция  $\text{Zn} - 2e^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ , вследствие чего во внешнюю цепь поступают электроны. На положительном электроде за счет приходящих из внешней цепи электронов происходит реакция  $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$ .

ЭДС биметаллического электрода рассчитывается как разность электродных потенциалов положительного и отрицательного электродов:

$$E = \varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \varphi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) =$$

$$2 \cdot 10^{-4} T \qquad \qquad \qquad 2 \cdot 10^{-4} T$$

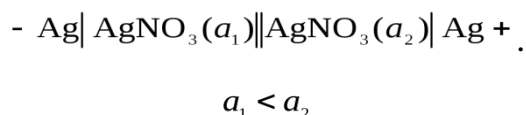
$$= [\varphi^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{\quad}{z_1} \lg C(\text{Cu}^{2+})] - [\varphi^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{\quad}{z_2} \lg C(\text{Zn}^{2+})]$$

Гальванические элементы классифицируют по характеру суммарного процесса, лежащего в основе действия гальванического элемента. Это или химическая реакция, или процесс выравнивания концентраций двух растворов одного и того же электролита.

### Концентрационные цепи

Концентрационные электрохимические цепи состоят из электродов с одинаковыми потенциалопределяющими реакциями. Физические и химические свойства материала электродов одинаковы, но активности одного (или нескольких) участников реакции на каждом из электродов различны.

Примером концентрационной цепи может служить следующий гальванический элемент:



ЭДС цепи определяется следующим образом:

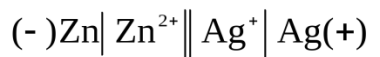
$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_2)}{(a_1)}$$

В уравнение Нернста для ЭДС цепи не входят стандартные электродные потенциалы, так как они одинаковы. По результатам измерений ЭДС такой цепи и известной активности компонента в одном электроде можно рассчитать активность компонента в другом электроде.

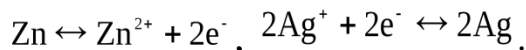
### Химические цепи

*Химические цепи* состоят из электродов, потенциалопределяющие реакции которых различны. Электроды в таких системах отличаются и по физическим, и по химическим свойствам.

Электрическая энергия возникает за счет энергии суммарной химической реакции. Химические цепи разнообразны по природе и свойствам электродов, из которых они состоят. Примером такой цепи может служить серебряно-цинковый элемент:



Уравнения потенциалопределяющих электродных реакций:



Суммарная реакция в цепи



ЭДС элемента по уравнению Нернста равна

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} \\ E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ag}^+}^2; \\ E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} &= E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} \\ E &= E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+}^2}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \\ E^0 &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0. \end{aligned}$$

Важным частным случаем химических цепей являются цепи, в которых хотя бы один из электродов является *окислительно-восстановительным*. Электрический ток в таких цепях возникает за счет



реакций окисления и восстановления, протекающих в растворе. Примером такой цепи является цепь, составленная из стандартного водородного электрода и железного окислительно–восстановительного (редокс) электрода:



### Потенциометрия

Измерение ЭДС гальванического элемента можно использовать для определения активности (концентрации) ионов в растворе. На практике широко применяется метод анализа, основанный на измерении ЭДС, который называется *потенциометрией*.

**Потенциометрия** - физико-химический метод анализа, основанный на измерении ЭДС гальванического элемента, состоящего из электрода сравнения и электрода определения, погруженных в исследуемый раствор.

**Электродом сравнения** называется электрод, потенциал которого практически постоянен, легко воспроизводим и не зависит от протекания побочных реакций. В качестве электрода сравнения

можно использовать стандартный водородный электрод, потенциал которого принят за ноль при любой температуре. Однако этот электрод неудобен в работе, поэтому чаще используют хлорсеребряный электрод (рис.2).

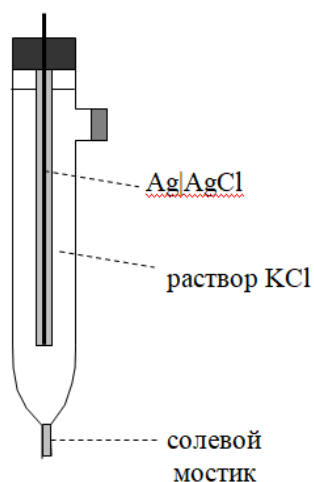
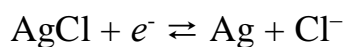


Рис.2. Хлорсеребряный электрод сравнения

Хлорсеребряный электрод представляет собой серебряную проволоку, покрытую слоем

малорастворимого хлорида серебра  $\text{AgCl}$  и опущенную в насыщенный раствор хлорида калия  $\text{KCl}$ . Контакт внутреннего раствора с исследуемым обеспечивается

солевым мостиком. На межфазной границе устанавливается равновесие:



Согласно уравнению Нернста в данном случае потенциал определяется только активностью хлорид-ионов:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{2,3RT}{F} \lg \frac{a(\text{AgCl})}{a(\text{Ag}) \cdot a(\text{Cl}^{-})} = \varphi^{\circ} - \frac{2,3RT}{F} \lg a(\text{Cl}^{-})$$

При температуре 25°C равновесный потенциал насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения составляет +0,197 В.

**Электродом определения** называется электрод, потенциал которого зависит только от активности (концентрации) анализируемых ионов.

Электродами определения, как правило, служат ионоселективные электроды. Наиболее часто используемым ионоселективным электродом является **стеклянный электрод** (рис.3). Он представляет собой трубку, заканчивающуюся тонкостенной стеклянной мембраной в виде шарика.

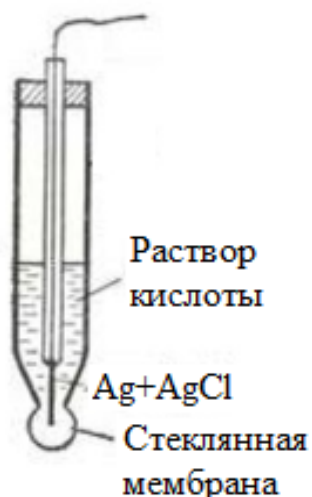


Рис.3. Конструкция  
стеклянного  
электрода  
для измерения рН

Мембрана чувствительна к определенному виду ионов. Внутри трубки находится раствор, содержащий данный вид ионов, в который погружен внутренний электрод сравнения.

Разность потенциалов на поверхностях мембраны зависит от активности ионов  $\text{H}^{+}$  в исследуемом растворе, поскольку внутренний раствор имеет постоянную активность этих ионов. ЭДС гальванического элемента,

составленного из стеклянного электрода и электрода сравнения, также является функцией рН:

$$E = \varphi_{\text{эл.сравн.}} - \varphi_{\text{стекл.эл.}} = \text{const} + 2 \cdot 10^{-4} T \cdot \text{pH}$$

### Потенциометрическое титрование

**Потенциометрическое титрование** - метод объемного анализа, в котором точка эквивалентности определяется по изменению в ходе титрования ЭДС гальванической цепи, включающей анализируемый раствор (рис.4).

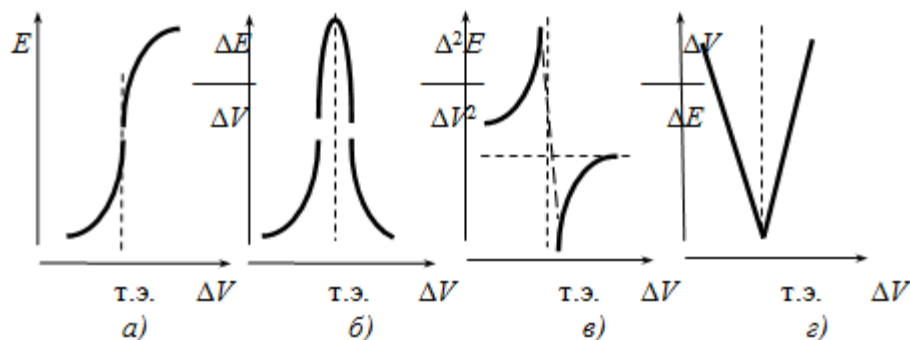


Рис.4 Графическое определение точки эквивалентности:

- а) кривая титрования; б) дифференциальная кривая по первой производной; в) дифференциальная кривая по второй производной; г) в системе координат  $\Delta V/\Delta E - V$ .

**Определение pH.** Водородным показателем (pH) называется отрицательный десятичный логарифм активности ионов водорода. Измерение pH заключается в сравнении потенциала индикаторного электрода, погруженного в испытуемый раствор, с потенциалом того же электрода в стандартном буферном растворе с известным значением pH.

Потенциометрическое определение pH заключается в измерении ЭДС элемента, состоящего из двух электродов: *индикаторного*, потенциал которого зависит от активности ионов водорода, и *электрода сравнения* - стандартного электрода с известной величиной потенциала.

В качестве индикаторных электродов для измерения pH на практике применяют стеклянный и хингидронный электроды. В отдельных случаях в качестве индикаторного электрода можно использовать водородный электрод.

Для измерения pH применяют высокоомные потенциометры различных систем или pH-метры, шкала которых градуирована в милливольты или непосредственно в единицах pH. Калибровка и проверка pH-метров проводится по стандартным буферным растворам.

При измерении pH контролируемых растворов отсчет величины pH по шкале прибора производят после того, как показания прибора примут установившееся значение. Время установления показаний определяется буферными свойствами и температурой раствора (обычно время установления показаний не превышает 2 мин).

Определение рН проводят при  $25 \pm 2^\circ \text{C}$ , в противном случае необходимо сделать соответствующие поправки.

При измерении рН сильно кислых и сильно щелочных растворов при температурах близких к  $0^\circ \text{C}$ , или при измерении рН растворов с очень малой буферной емкостью (например, дистиллированной воды) время установления показаний может достигать нескольких минут.

При измерении рН в неводных и смешанных растворителях, а также в некоторых коллоидных системах следует иметь в виду, что полученные значения рН являются условными.