

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»
(ДГТУ)

кафедра "Химические технологии нефтегазового
комплекса"

КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ
по дисциплине
"Физическая химия"

(Часть 3)

для обучающихся бакалавриата заочной формы обучения
18.03.01 Химическая технология

г. Ростов-на-Дону
2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

<u>3 ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ</u>	3
<u>3.1 ОБРАЗОВАНИЕ РАСТВОРОВ. РАСТВОРИМОСТЬ</u>	4
<u>3.1.1 Растворимость газов в газах</u>	5
<u>3.1.2 Растворимость газов в жидкостях</u>	6
<u>3.1.3 Взаимная растворимость жидкостей</u>	7
<u>3.1.4 Растворимость твердых веществ в жидкостях</u>	8
<u>3.2 РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ</u>	8
<u>3.2.1 Давление насыщенного пара разбавленных растворов</u>	8
<u>3.2.2 Давление пара идеальных и реальных растворов</u>	9
<u>3.2.3 Температура кристаллизации разбавленных растворов</u>	10
<u>3.2.4 Температура кипения разбавленных растворов</u>	11
<u>3.2.5 Осмотическое давление разбавленных растворов</u>	13
<u>3.2.6 Понятие активности растворенного вещества</u>	13
<u>3.3 РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ</u>	14
<u>3.3.1 Теория электролитической диссоциации</u>	14
<u>3.3.2 Слабые электролиты. Константа диссоциации</u>	15
<u>3.3.3 Сильные электролиты</u>	16
<u>3.4 ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ</u>	18
<u>3.4.1 Удельная электропроводность растворов электролитов</u>	18
<u>3.4.2 Молярная электропроводность растворов электролитов</u>	20
<u>3.5 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ</u>	21
<u>3.5.1 Электрические потенциалы на фазовых границах</u>	21
<u>3.5.2 Гальванический элемент. ЭДС гальванического элемента</u>	23
<u>3.5.3 Электродный потенциал. Уравнение Нернста</u>	24
<u>3.5.4 Классификация электродов</u>	26
<u>3.5.5 Окислительно-восстановительные электроды</u>	30

3 ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ

Существование абсолютно чистых веществ невозможно – всякое вещество обязательно содержит примеси, или, иными словами, всякая гомогенная система многокомпонентна. Если имеющиеся в веществе примеси в пределах точности описания системы не оказывают влияния на изучаемые свойства, можно считать систему однокомпонентной; в противном случае гомогенную систему считают раствором.

Раствор – гомогенная система, состоящая из двух или более компонентов, состав которой может непрерывно изменяться в некоторых пределах без скачкообразного изменения её свойств.

Раствор может иметь любое агрегатное состояние; соответственно их разделяют на твердые, жидкие и газообразные (последние обычно называют газовыми смесями). Обычно компоненты раствора разделяют на растворитель и растворенное вещество. Как правило, растворителем считают компонент, присутствующий в растворе в преобладающем количестве либо компонент, кристаллизующийся первым при охлаждении раствора; если одним из компонентов раствора является жидкое в чистом виде вещество, а остальными – твердые вещества либо газы, то растворителем считают жидкость. С термодинамической точки зрения это деление компонентов раствора не имеет смысла и носит поэтому условный характер.

Одной из важнейших характеристик раствора является его состав, описываемый с помощью понятия концентрация раствора. Ниже дается определение наиболее распространенных способов выражения концентрации и формулы для пересчета одних концентраций в другие, где индексы А и В относятся соответственно к растворителю и растворенному веществу.

Молярная концентрация C – число молей ν_B растворенного вещества в одном литре раствора.

Нормальная концентрация N – число молей эквивалентов растворенного вещества (равное числу молей ν_B , умноженному на фактор эквивалентности f) в одном литре раствора.

Моляльная концентрация m – число молей растворенного вещества в одном килограмме растворителя.

Процентная концентрация ω – число граммов растворенного вещества в 100 граммах раствора.

$$C = \frac{v_B}{V} = \frac{10\rho\omega}{M_B} = \frac{N}{f} \quad (\text{III.1})$$

$$N = \frac{fv_B}{V} = fC = \frac{10f\rho\omega}{M_B} \quad (\text{III.2})$$

$$\omega = \frac{100g_B}{(g_A + g_B)} = \frac{CM_B}{10\rho} = \frac{CM_B}{10f\rho} \quad (\text{III.3})$$

Еще одним способом выражения концентрации является *молярная доля* X – отношение числа молей данного компонента к общему числу молей всех компонентов в системе.

$$X_B = \frac{v_B}{v_A + v_B} = \frac{v_B}{\sum v_i} \quad (\text{III.4})$$

3.1 ОБРАЗОВАНИЕ РАСТВОРОВ. РАСТВОРИМОСТЬ

Концентрация компонента в растворе может изменяться от нуля до некоторого максимального значения, называемого растворимостью компонента. Растворимость S – концентрация компонента в насыщенном растворе. Насыщенный раствор – раствор, находящийся в равновесии с растворенным веществом. Величина растворимости характеризует равновесие между двумя фазами, поэтому на неё влияют все факторы, смещающие это равновесие (в соответствии с принципом Ле Шателье – Брауна).

Образование раствора является сложным физико-химическим процессом. Процесс растворения всегда сопровождается увеличением энтропии системы; при образовании растворов часто имеет место выделение либо поглощение теплоты. Теория растворов должна объяснять все эти явления. Исторически сложились два подхода к образованию растворов – физическая теория, основы которой были заложены в XIX веке, и химическая, основоположником которой был Д.И. Менделеев. *Физическая теория растворов* рассматривает процесс растворения как распределение частиц растворенного вещества между частицами растворителя, предполагая отсутствие какого-либо взаимодействия между ними. Единственной движущей силой такого процесса является увеличение энтропии системы ΔS ; какие-либо тепловые или объемные эффекты при растворении отсутствуют ($\Delta H = 0$, $\Delta V =$

0; такие растворы принято называть идеальными). *Химическая теория* рассматривает процесс растворения как образование смеси неустойчивых химических соединений переменного состава, сопровождающееся тепловым эффектом и изменением объема системы (контракцией), что часто приводит к резкому изменению свойств растворенного вещества (так, растворение бесцветного сульфата меди CuSO_4 в воде приводит к образованию окрашенного раствора, из которого выделяется не CuSO_4 , а голубой кристаллогидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Современная термодинамика растворов основана на синтезе этих двух подходов.

В общем случае при растворении происходит изменение свойств и растворителя, и растворенного вещества, что обусловлено взаимодействием частиц между собой по различным типам взаимодействия: Ван-дер-Ваальсового (во всех случаях), ион-дипольного (в растворах электролитов в полярных растворителях), специфических взаимодействий (образование водородных или донорно-акцепторных связей). Учет всех этих взаимодействий представляет собой очень сложную задачу. Очевидно, что чем больше концентрация раствора, тем интенсивнее взаимодействие частиц, тем сложнее структура раствора. Поэтому количественная теория разработана только для идеальных растворов, к которым можно отнести газовые растворы и растворы неполярных жидкостей, в которых энергия взаимодействия разнородных частиц E_{A-B} близка к энергиям взаимодействия одинаковых частиц E_{A-A} и E_{B-B} . Идеальными можно считать также бесконечно разбавленные растворы, в которых можно пренебречь взаимодействием частиц растворителя и растворенного вещества между собой. Свойства таких растворов зависят только от концентрации растворенного вещества, но не зависят от его природы.

3.1.1 Растворимость газов в газах

Газообразное состояние вещества характеризуется слабым взаимодействием между частицами и большими расстояниями между ними. Поэтому газы смешиваются в любых соотношениях (при очень высоких давлениях, когда плотность газов приближается к плотности жидкостей, может наблюдаться ограниченная растворимость). Газовые смеси описываются законом Дальтона:

Общее давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений всех входящих в неё газов.

$$P_{\text{общ}} = \sum P_i = \frac{RT}{V} \sum v_i \quad (\text{III.5})$$

$$P_i = \frac{P v_i}{\sum v_i} = X_i P \quad (\text{III.6})$$

3.1.2 Растворимость газов в жидкостях

Растворимость газов в жидкостях зависит от ряда факторов: природы газа и жидкости, давления, температуры, концентрации растворенных в жидкости веществ (особенно сильно влияет на растворимость газов концентрация электролитов).

Наибольшее влияние на растворимость газов в жидкостях оказывает природа веществ. Так, в 1 литре воды при $t = 18^\circ\text{C}$ и $P = 1$ атм. растворяется 0.017 л. азота, 748.8 л. аммиака или 427.8 л. хлороводорода. Аномально высокая растворимость газов в жидкостях обычно обуславливается их специфическим взаимодействием с растворителем – образованием химического соединения (для аммиака) или диссоциацией в растворе на ионы (для хлороводорода). Газы, молекулы которых неполярны, растворяются, как правило, лучше в неполярных жидкостях – и наоборот. Зависимость растворимости газов от давления выражается законом Генри - Дальтона:

Растворимость газа в жидкости прямо пропорциональна его давлению над жидкостью.

$$C = kP \quad (\text{III.7})$$

Здесь C – концентрация раствора газа в жидкости, k – коэффициент пропорциональности, зависящий от природы газа. Закон Генри - Дальтона справедлив только для разбавленных растворов при малых давлениях, когда газы можно считать идеальными. Газы, способные к специфическому взаимодействию с растворителем, данному закону не подчиняются.

Растворимость газов в жидкостях существенно зависит от температуры; количественно данная зависимость определяется уравнением Клапейрона – Клаузиуса (здесь X – мольная доля газа в растворе, λ – тепловой эффект растворения 1 моля газа в его насыщенном растворе):

$$\frac{X_1}{X_2} = \frac{\lambda}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\text{III.8})$$

Как правило, при растворении газа в жидкости выделяется теплота ($\lambda < 0$), поэтому с повышением температуры растворимость уменьшается. Растворимость газов в жидкости сильно зависит от концентрации других растворенных веществ. Зависимость растворимости газов от концентрации электролитов в жидкости выражается формулой Сеченова (X и X_0 – растворимость газа в чистом растворителе и растворе электролита с концентрацией C):

$$\frac{X_0}{X} = kC \quad (\text{III.9})$$

3.1.3 Взаимная растворимость жидкостей

В зависимости от природы жидкости могут смешиваться в любых соотношениях (в этом случае говорят о неограниченной взаимной растворимости), быть практически нерастворимыми друг в друге либо обладать ограниченной растворимостью. Рассмотрим последний случай на примере системы анилин-вода. Если смешать примерно равные количества воды и анилина, система будет состоять из двух слоев жидкости; верхний слой – раствор анилина в воде, нижний – раствор воды в анилине. Для каждой температуры оба раствора имеют строго определенный равновесный состав, не зависящий от количества каждого из компонентов.

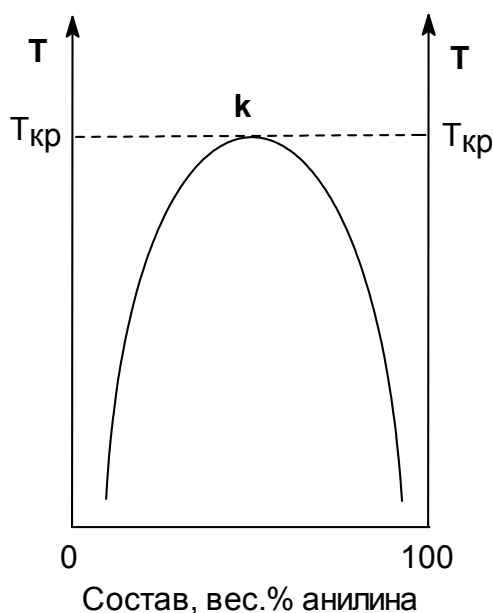


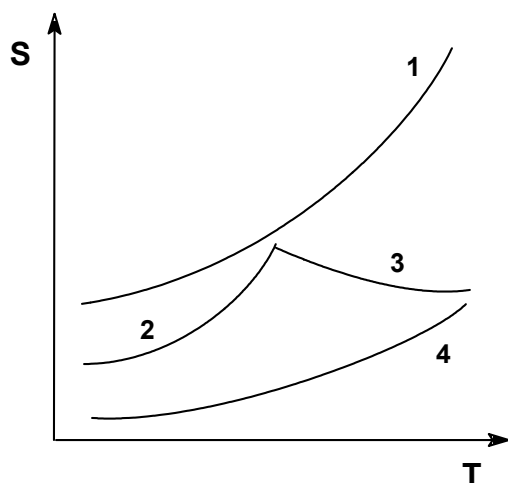
Рис. 3.1 Диаграмма растворимости системы анилин - вода.

Зависимость концентрации растворов от температуры принято изображать графически с помощью диаграммы взаимной растворимости. Эта диаграмма для системы анилин-вода приведена на рис. 3.1. Область под кривой – это область

расслаивания жидкостей. Повышение температуры приводит к увеличению концентрации каждого из растворов (увеличению взаимной растворимости), и при некоторой температуре, называемой критической температурой расслоения ($T_{кр}$ на рис. 3.1) взаимная растворимость воды и анилина становится неограниченной. Система анилин-вода относится к т.н. системам с верхней критической температурой расслоения; существуют также и системы, для которых повышение температуры приводит к уменьшению взаимной растворимости компонентов.

3.1.4 Растворимость твердых веществ в жидкостях

Растворимость твердых веществ в жидкостях определяется природой веществ и, как правило, существенно зависит от температуры; сведения о растворимости твердых тел целиком основаны на опытных данных. Качественным обобщением экспериментальных данных по растворимости является принцип "подобное в подобном": полярные растворители хорошо растворяют полярные вещества и плохо – неполярные, и наоборот.



1 - KNO_3 , 2 - $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,
3 - Na_2SO_4 , 4 - $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

Рис. 3.2 Кривые растворимости некоторых солей в воде.

Зависимость растворимости S от температуры обычно изображают графически в виде кривых растворимости (рис. 3.2). Поскольку теплота растворения твердых веществ в жидкостях может быть как положительной, так и отрицательной, растворимость при увеличении температуры может увеличиваться либо уменьшаться (согласно принципу Ле Шателье - Брауна).

3.2 РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

3.2.1 Давление насыщенного пара разбавленных растворов

Представим, что в равновесную систему жидкость А – пар введено некоторое вещество В. При образовании раствора мольная доля растворителя X_A становится

меньше единицы; равновесие в соответствии с принципом Ле Шателье - Брауна смещается в сторону конденсации вещества А, т.е. в сторону уменьшения давления насыщенного пара P_A . Очевидно, что, чем меньше мольная доля компонента А в растворе, тем меньше парциальное давление его насыщенных паров над раствором. Для некоторых растворов выполняется следующая закономерность, называемая первым законом Рауля:

Парциальное давление насыщенного пара компонента раствора прямо пропорционально его мольной доле в растворе, причем коэффициент пропорциональности равен давлению насыщенного пара над чистым компонентом.

$$P_i = P_i^\circ X_i \quad (\text{III.10})$$

Поскольку сумма мольных долей всех компонентов раствора равна единице, для бинарного раствора, состоящего из компонентов А и В легко получить следующее соотношение, также являющееся формулировкой первого закона Рауля:

$$\frac{(P_A^\circ - P_A)}{P_A^\circ} = X_B \quad (\text{III.11})$$

Относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества и не зависит от природы растворенного вещества.

Растворы, для которых выполняется закон Рауля, называют *идеальными растворами*. Идеальными при любых концентрациях являются растворы, компоненты которых близки по физическим и химическим свойствам (оптические изомеры, гомологи и т.п.) и образование которых не сопровождается объёмными и тепловыми эффектами. В этом случае силы межмолекулярного взаимодействия между однородными и разнородными частицами примерно одинаковы, и образование раствора обусловлено лишь энтропийным фактором. Растворы, компоненты которых существенно различаются по физическим и химическим свойствам, подчиняются закону Рауля лишь в области бесконечно малых концентраций.

3.2.2 Давление пара идеальных и реальных растворов

Если компоненты бинарного (состоящего из двух компонентов) раствора летучи, то пар над раствором будет содержать оба компонента (относительное

содержание компонентов в парах будет, как правило, отличаться от содержания их в растворе – пар относительно богаче компонентом, температура кипения которого ниже). Рассмотрим бинарный раствор, состоящий из компонентов А и В, неограниченно растворимых друг в друге. Общее давление пара, согласно первому закону Рауля, равно

$$P = P_A^{\circ} X_A + P_B^{\circ} X_B = P_B^{\circ} X_B + P_A^{\circ} (1 - X_B) = P_A^{\circ} - X_B (P_A^{\circ} - P_B^{\circ}) \quad (\text{III.12})$$

Таким образом, для идеальных бинарных растворов зависимость общего и парциального давления насыщенного пара от состава раствора, выраженного в мольных долях компонента В, является линейной при любых концентрациях (рис.3.3). К таким системам относятся, например, системы бензол – толуол, гексан – гептан, смеси изомерных углеводородов и др.

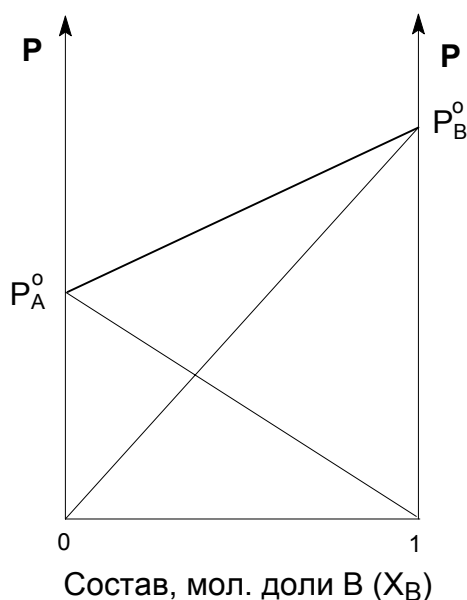


Рис. 3.3 Зависимость парциальных и общего давлений пара идеального раствора от концентрации

Для реальных растворов данные зависимости являются криволинейными. Если молекулы данного компонента взаимодействуют друг с другом сильнее, чем с молекулами другого компонента, то истинные парциальные давления паров над смесью будут больше, чем вычисленные по первому закону Рауля (положительные отклонения). Если же однородные частицы взаимодействуют друг с другом слабее, чем разнородные, парциальные давления паров компонентов будут меньше вычисленных (отрицательные отклонения). Реальные растворы с положительными отклонениями давления пара образуются из чистых компонентов с поглощением теплоты ($\Delta H_{\text{раств}} > 0$), растворы с отрицательными отклонениями образуются с выделением теплоты ($\Delta H_{\text{раств}} < 0$).

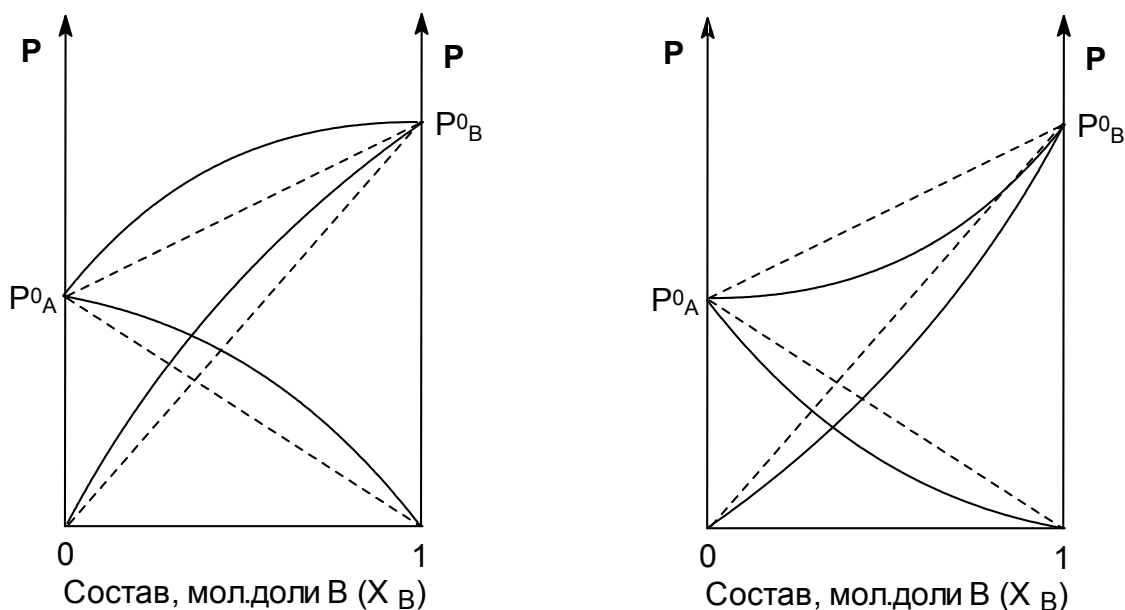


Рис. 3.4 Зависимость парциальных и общего давлений пара идеальных (штриховая линия) и реальных (сплошная линия) бинарных растворов от состава при положительных (слева) и отрицательных (справа) отклонениях от закона Рауля.

3.2.3 Температура кристаллизации разбавленных растворов

Раствор в отличие от чистой жидкости не отвердевает целиком при постоянной температуре; при некоторой температуре, называемой температурой начала кристаллизации, начинают выделяться кристаллы растворителя и по мере кристаллизации температура раствора понижается (поэтому под температурой замерзания раствора всегда понимают именно температуру начала кристаллизации). Замерзание растворов можно охарактеризовать величиной понижения температуры замерзания ΔT_3 , равной разности между температурой замерзания чистого растворителя T_3^0 и температурой начала кристаллизации раствора T_3 :

$$\Delta T_3 = T_3^0 - T_3 \quad (\text{III.13})$$

Рассмотрим $P - T$ диаграмму состояния растворителя и растворов различной концентрации (рис. 3.5), на которой кривая OF есть зависимость давления пара над твердым растворителем, а кривые OA, BC, DE – зависимости давления пара над чистым растворителем и растворами с возрастающими концентрациями соответственно. Кристаллы растворителя будут находиться в равновесии с раствором только тогда, когда давление насыщенного пара над кристаллами и над раствором одинаково. Поскольку давление пара растворителя над раствором всегда

ниже, чем над чистым растворителем, температура, отвечающая этому условию, всегда будет более низкой, чем температура замерзания чистого растворителя. При этом понижение температуры замерзания раствора ΔT_3 не зависит от природы растворенного вещества и определяется лишь соотношением числа частиц растворителя и растворенного вещества.

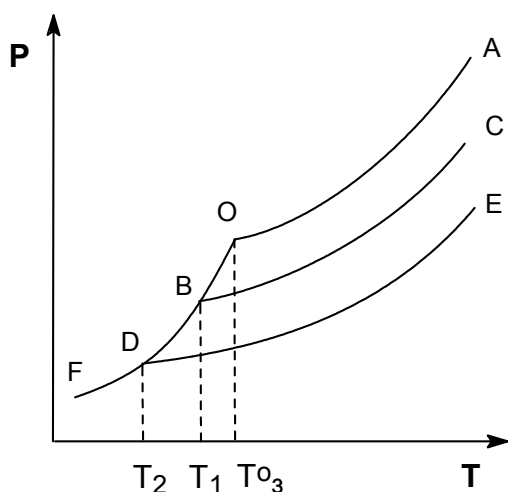


Рис. 3.5 Понижение температуры замерзания разбавленных растворов

Можно показать, что понижение температуры замерзания раствора ΔT_3 прямо пропорционально моляльной концентрации раствора:

$$\Delta T_3 = K m \quad (\text{III.14})$$

Уравнение (III.14) называют *вторым законом Рауля*. Коэффициент пропорциональности K – криоскопическая постоянная растворителя - определяется природой растворителя.

3.2.4 Температура кипения разбавленных растворов

Температура кипения растворов нелетучего вещества всегда выше, чем температура кипения чистого растворителя при том же давлении. Рассмотрим $P - T$ диаграмму состояния растворителя и растворов различной концентрации (рис.3.5). Любая жидкость – растворитель или раствор – кипит при той температуре, при которой давление насыщенного пара становится равным внешнему давлению. Соответственно температуры, при которых изобара $P = 1$ атм. пересечет кривые OA, BC и DE, представляющие собой зависимости давления пара над чистым растворителем и растворами с возрастающими концентрациями соответственно, будут температурами кипения этих жидкостей (рис. 3.6).

Повышение температуры кипения растворов нелетучих веществ $\Delta T_k = T_k - T_k^\circ$ пропорционально понижению давления насыщенного пара и, следовательно, прямо

пропорционально моляльной концентрации раствора. Коэффициент пропорциональности E есть эбуллиоскопическая постоянная растворителя, не зависящая от природы растворенного вещества.

$$\Delta T_K = Em \quad (\text{III.15})$$

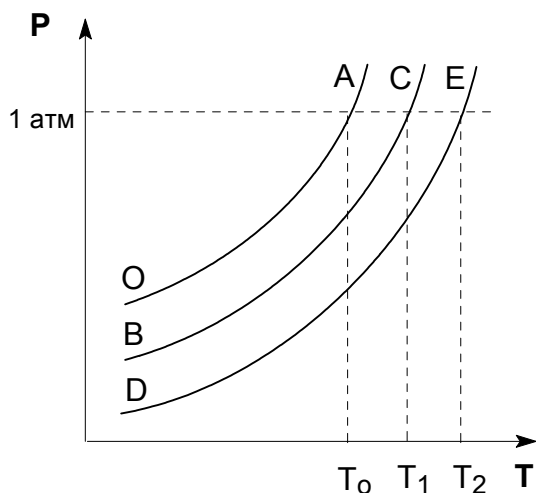


Рис. 3.6 Повышение температуры кипения разбавленных растворов.

Т.о., второй закон Рауля можно в наиболее общем виде сформулировать следующим образом:

Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения разбавленного раствора нелетучего вещества прямо пропорционально моляльной концентрации раствора и не зависит от природы растворенного вещества.

Второй закон Рауля является следствием из первого; данный закон справедлив только для бесконечно разбавленных растворов. Коэффициенты пропорциональности в уравнениях (III.14–III.15) – эбуллиоскопическая и криоскопическая константы – имеют физический смысл соответственно повышения температуры кипения и понижения температуры замерзания растворов с моляльной концентрацией m , равной 1 моль/кг. Однако, поскольку такие растворы не являются бесконечно разбавленными, эбуллиоскопическая и криоскопическая константы не могут быть непосредственно определены и относятся поэтому к числу т.н. экстраполяционных констант.

3.2.5 Осмотическое давление разбавленных растворов

Если разделить два раствора с различной концентрацией полупроницаемой перегородкой, пропускающей молекулы растворителя, но препятствующей переходу

частиц растворённого вещества, будет наблюдаться явление самопроизвольного перехода растворителя через мембрану из менее концентрированного раствора в более концентрированный – осмос. Осмотические свойства раствора по количественно характеризуются величиной осмотического давления. Давление, которое необходимо приложить к раствору, чтобы предотвратить перемещение растворителя в раствор через мембрану, разделяющую раствор и чистый растворитель, есть осмотическое давление π . Осмотическое давление идеальных растворов линейно зависит от температуры и молярной концентрации раствора C и может быть рассчитано по уравнению (III.16):

$$\pi = CRT \quad (III.16)$$

Уравнение (III.16) есть т.н. принцип Вант-Гоффа: осмотическое давление идеального раствора равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, если бы оно, находясь в газообразном состоянии при той же температуре, занимало бы тот же объем, который занимает раствор.

Осмос играет важнейшую роль в процессах жизнедеятельности животных и растений, поскольку клеточная плазматическая мембрана является полупроницаемой. Осмос обуславливает поднятие воды по стеблю растений, рост клетки и многие другие явления.

Рассмотрим роль осмоса в водном режиме растительной клетки. Осмотическое давление жидкости, контактирующей с клеткой, может быть больше, меньше либо равно осмотическому давлению внутриклеточной жидкости. Соответственно выделяют гипертонические, гипотонические и изотонические растворы. Если клетка находится в контакте с гипертоническим раствором, вода выходит из неё путём осмоса через плазматическую мембрану. Протопласт (живое содержимое клетки) при этом уменьшается в объёме, сморщивается и в конце концов отстаёт от клеточной стенки. Этот процесс называют плазмолизом. Процесс плазмолиза обычно обратим. Если клетку поместить в чистую воду или гипотонический раствор, вода путём осмоса поступает в клетку; протопласт при этом увеличивается в объёме и оказывает давление на сравнительно жёсткую клеточную стенку. Этот процесс называется тургором. Тургорное давление препятствует дальнейшему поступлению воды в клетку. Именно тургорное давление поддерживает стебли растений в вертикальном положении, придаёт растениям прочность и устойчивость.

Изотонические растворы не оказывают влияния на водный режим клетки.

У животных клеток нет клеточной стенки, поэтому они более чувствительны к осмотическому давлению жидкости, в которой находятся. Животные клетки имеют систему защиты, основанную на осморегуляции; организм животного стремится поддерживать осмотическое давление всех тканевых жидкостей на постоянном уровне. Например, осмотическое давление крови человека - 800 000 Н/м². Такое же осмотическое давление имеет 0,9 %-ный раствор хлорида натрия. Физиологический раствор, изотоничный крови, широко применяется в медицине.

3.2.6 Понятие активности растворенного вещества

Если концентрация растворенного вещества не превышает 0.1 моль/л, раствор неэлектролита обычно считают разбавленным. В таких растворах взаимодействие между молекулами растворителя существенно преобладает над взаимодействием между молекулами растворителя и растворенного вещества, поэтому последним обычно можно пренебречь. В случае более концентрированных растворов такое приближение неправомерно и для формального учета взаимодействия частиц растворителя и растворенного вещества, а также частиц растворенного вещества между собой, вводится эмпирическая величина, заменяющая концентрацию – активность (эффективная концентрация) a , связанная с концентрацией через коэффициент активности f , который является мерой отклонения свойств реального раствора от идеального:

$$a = fC \quad (\text{III.17})$$

Как правило, коэффициент активности меньше единицы (при малых концентрациях считают $f = 1$ и $a = C$). Необходимо отметить, что активность компонента не прямо пропорциональна его концентрации - коэффициент активности уменьшается с увеличением концентрации.

3.3 РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

3.3.1 Теория электролитической диссоциации

Законы Рауля и принцип Вант-Гоффа не выполняются для растворов (даже бесконечно разбавленных), которые проводят электрический ток – растворов электролитов. Обобщая экспериментальные данные, Вант-Гофф пришел к выводу, что растворы электролитов всегда ведут себя так, будто они содержат больше частиц растворенного вещества, чем следует из аналитической концентрации:

повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания, осмотическое давление для них всегда больше, чем вычисленные. Для учета этих отклонений Вант-Гофф внес в уравнение (III.16) для растворов электролитов поправку – изотонический коэффициент:

$$\pi = iCRT \quad (\text{III.18})$$

Аналогичная поправка вносится в законы Рауля и изотонический коэффициент определяется следующим образом:

$$i = \frac{\pi_{\text{эксп}}}{\pi_{\text{теор}}} = \frac{\Delta T_{\text{к}}^{\text{эксп}}}{\Delta T_{\text{к}}^{\text{теор}}} = \frac{\Delta T_3^{\text{эксп}}}{\Delta T_3^{\text{теор}}} \quad (\text{III.19})$$

Изотонический коэффициент для растворов электролитов всегда больше единицы, причем с разбавлением раствора i возрастает до некоторого целочисленного значения.

Для объяснения особенностей свойств растворов электролитов С.Аррениус предложил теорию электролитической диссоциации, основывающуюся на следующих постулатах:

1. Электролиты в растворах распадаются на ионы - диссоциируют;
2. Диссоциация является обратимым равновесным процессом;
3. Силы взаимодействия ионов с молекулами растворителя и друг с другом малы (т.е. растворы являются идеальными).

Диссоциация электролитов в растворе происходит под действием полярных молекул растворителя; наличие ионов в растворе предопределяет его электропроводность. Для оценки полноты диссоциации в теории электролитической диссоциации вводится понятие *степень диссоциации* α , которая равна отношению числа молекул n , распавшихся на ионы, к общему числу молекул N :

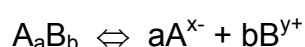
$$\alpha = \frac{n}{N} \quad (\text{III.20})$$

Величина степени диссоциации зависит от природы растворителя и растворенного вещества, концентрации раствора и температуры. По величине степени диссоциации электролиты подразделяются на три группы: сильные ($\alpha \geq 0.7$), средней силы ($0.3 < \alpha < 0.7$) и слабые ($\alpha \leq 0.3$). К сильным электролитам относятся почти все соли (кроме $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, HgCl_2 , CdCl_2), большинство неорганических кислот и щелочей; к слабым – все органические кислоты, вода, NH_4OH , H_2S и т.д.

Электролитами средней силы являются некоторые неорганические кислоты: HF, HCN, H₃PO₄.

3.3.2 Слабые электролиты. Константа диссоциации

Процесс диссоциации слабых электролитов является обратимым и в системе существует динамическое равновесие, которое может быть описано константой равновесия, выраженной через концентрации образующихся ионов и непродиссоциировавших молекул, называемой константой диссоциации. Для некоторого электролита, распадающегося в растворе на ионы в соответствии с уравнением:



константа диссоциации выразится следующим соотношением:

$$K = \frac{[A^{x-}]^a [B^{y+}]^b}{[AB]} \quad (III.21)$$

Для бинарного (распадающегося на два иона) электролита выражение (III.21) можно переписать в виде (III.21a):

$$K = \frac{[A^{x-}][B^{y+}]}{[AB]} \quad (III.21a)$$

Поскольку концентрация каждого иона для бинарного электролита равна произведению степени диссоциации α на общую концентрацию электролита C_0 , выражение (III.21a) в этом случае можно переписать следующим образом:

$$K = \frac{\alpha^2 C_0^2}{(1-\alpha)C_0} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} C_0 \quad (III.22)$$

Для разбавленных растворов можно считать, что $(1-\alpha) = 1$. Тогда получаем:

$$K = \alpha^2 C_0 \quad (III.23) \quad \alpha = \sqrt{\frac{K}{C_0}} \quad (III.24)$$

Т.о., степень диссоциации слабого электролита обратно пропорциональна концентрации и прямо пропорциональна разбавлению раствора; выражение (III.24) называют законом разбавления Оствальда. Степень диссоциации слабого электролита можно связать с изотоническим коэффициентом. Будем считать, что из N молекул электролита продиссоциировало n молекул, образовав vp ионов (v – число ионов, на которое диссоциирует молекула). Поскольку изотонический

коэффициент показывает, во сколько раз общее число молекул и ионов в растворе больше числа молекул до диссоциации, получаем:

$$i = N + \frac{n(v-1)}{N} = 1 + \frac{n}{N}(v-1) \quad (\text{III.25})$$

$$i = 1 + \alpha(v-1) \quad (\text{III.26})$$

Соотношение (III.26) дает возможность, экспериментально определив изотонический коэффициент раствора, рассчитать степень диссоциации слабого электролита.

3.3.3 Сильные электролиты

Предположение Аррениуса о том, что в растворе сильного электролита также существует динамическое равновесие между молекулами и ионами, как и у слабых электролитов, оказалось ошибочным. Экспериментальные исследования показали, что, во-первых, величина константы диссоциации сильного электролита зависит от концентрации (т.е. к растворам сильных электролитов неприменим закон действующих масс) и, во-вторых, никакими методами не удалось обнаружить в растворах сильных электролитов непродиссоциировавшие молекулы. Это позволило сделать вывод, что сильные электролиты в растворах любых концентраций полностью диссоциируют на ионы и, следовательно, закономерности, полученные для слабых электролитов, не могут применяться к сильным электролитам без соответствующих поправок.

Качественная теория сильных электролитов была разработана П.Дебаем и Г.Хюккелем (1923). Для сильных электролитов, полностью диссоциирующих на ионы, даже при малых концентрациях растворов энергия электростатического взаимодействия между ионами достаточно велика, и пренебречь этим взаимодействием нельзя. Взаимодействие противоположно и одноименно заряженных ионов (соответственно притяжение и отталкивание) приводит к тому, что вблизи каждого иона находятся преимущественно ионы с противоположным зарядом, образующие т.н. ионную атмосферу. Радиус ионной атмосферы сравнительно велик, поэтому ионные атмосферы соседних ионов пересекаются; кроме того, каждый ион окружен дипольными молекулами растворителя - сольватной оболочкой. Т.о., в растворе сильного электролита возникает подобие пространственной структуры, что ограничивает свободу перемещения ионов и приводит к изменению свойств раствора в том же направлении, как действовало бы

уменьшение степени диссоциации. Поэтому, определяя степень диссоциации раствора сильного электролита, получают т.н. кажущуюся степень диссоциации, т.е. величину α с поправкой на межионное взаимодействие. Чем выше концентрация раствора, тем сильнее взаимодействие ионов, тем меньше и кажущаяся степень диссоциации сильного электролита.

Количественные расчеты характеристик растворов сильных электролитов осуществляют с помощью понятий активности электролита a_{\pm} и активностей катионов и анионов a_+ и a_- соответственно, которые равны произведению коэффициента активности на концентрацию:

$$a_{\pm} = fC; \quad a_+ = f_+C_+; \quad a_- = f_-C_- \quad (\text{III.27})$$

Для бинарного электролита средняя активность электролита связана с активностями ионов соотношением (III.28); подобным же образом связан средний коэффициент активности с ионными:

$$a = (a_+ a_-)^{1/2} \quad (\text{III.28})$$

$$f = (f_+ f_-)^{1/2} \quad (\text{III.29})$$

Дебаем и Хюккелем был разработан метод расчета среднего коэффициента активности сильного электролита. Для бинарного электролита уравнение имеет следующий вид:

$$\lg f = -0.51 z^2 I^{1/2} \quad (\text{III.30})$$

Здесь z - заряд иона, для которого рассчитывается коэффициент активности, I – т.н. ионная сила раствора – некоторый параметр, который одновременно учитывает молярную концентрацию и заряд всех имеющихся в растворе ионов. Ионная сила раствора равна полусумме концентраций всех ионов, умноженных на квадрат их заряда:

$$I = 0.5 \sum (C_i z_i^2) \quad (\text{III.31})$$

Теория Дебая-Хюккеля применима только при концентрациях, не превышающих 0.05 моль/л. Для более концентрированных растворов сильных электролитов количественной теории не существует.

3.4 ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

3.4.1 Удельная электропроводность растворов электролитов

Электрический ток есть упорядоченное перемещение заряженных частиц. Растворы электролитов обладают ионной проводимостью (являются т.н. проводниками второго рода), т.е. электропроводность растворов электролитов обусловлена перемещением ионов в электрическом поле (в отличие от электронной проводимости проводников первого рода).

Величина преимущественного передвижения иона в направлении одного из электродов при прохождении тока через раствор отнесённая к градиенту потенциала 1 В/см, есть абсолютная скорость движения иона. Абсолютные скорости движения ионов имеют величины порядка 0,0005 – 0,003 см²/(В·с). Абсолютные скорости движения катионов U_+ и анионов U_- различаются; это приводит к тому, что ионы разных знаков переносят разные количества электричества.

Всякий проводник, по которому течет ток, представляет для него определенное сопротивление R , которое, согласно закону Ома, прямо пропорционально длине проводника l и обратно пропорционально площади сечения S ; коэффициентом пропорциональности является удельное сопротивление материала ρ – сопротивление проводника, имеющего длину 1 см и сечение 1 см²:

$$R = \frac{\rho l}{S}, \text{ Ом} \quad (\text{III.32})$$

В качестве количественной меры способности раствора электролита проводить электрический ток используют обычно удельную электропроводность κ (каппа) – величину, обратную удельному сопротивлению (т.е. величину, обратную сопротивлению столба раствора между электродами площадью 1 см², находящимися на расстоянии 1 см):

$$\kappa = \frac{1}{\rho}, \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1} \quad (\text{III.33})$$

Величина удельной электропроводности электролита зависит от ряда факторов: природы электролита, температуры, концентрации раствора. Удельная электропроводность растворов электролитов (в отличие от электропроводности проводников первого рода) с увеличением температуры возрастает, что вызвано увеличением скорости движения ионов за счет понижения вязкости раствора и

уменьшения сольватированности ионов. Зависимость удельной электропроводности от концентрации раствора представлена на рис. 3.7.

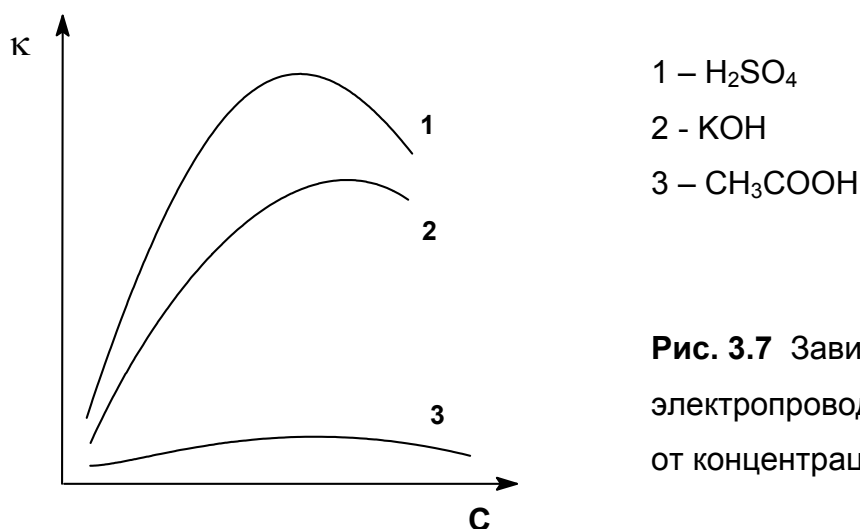


Рис. 3.7 Зависимость удельной электропроводности электролитов от концентрации.

Как видно из рисунка, с увеличением концентрации удельная электропроводность растворов сначала возрастает, достигая некоторого максимального значения, затем начинает уменьшаться. Эта зависимость очень четко выражена для сильных электролитов и значительно хуже для слабых. Наличие максимума на кривых объясняется тем, что в разбавленных растворах сильных электролитов скорость движения ионов мало зависит от концентрации, и κ сначала растет почти прямо пропорционально числу ионов; с ростом концентрации усиливается взаимодействие ионов, что уменьшает скорость их движения. Для слабых электролитов наличие максимума на кривой обусловлено тем, что с ростом концентрации уменьшается степень диссоциации, и при достижении определенной концентрации число ионов в растворе начинает увеличиваться медленнее, чем концентрация. Для учета влияния на электрическую проводимость растворов электролитов их концентрации и взаимодействия между ионами введено понятие молярной электропроводности раствора.

3.4.2 Молярная электропроводность растворов электролитов

Молярная электропроводность раствора λ есть величина, обратная сопротивлению раствора, содержащего 1 моль растворенного вещества и помещенного между электродами, расположенными на расстоянии 1 см друг от

друга. С удельной электропроводностью κ и молярной концентрацией раствора C молярная электропроводность связана следующим соотношением:

$$\lambda = \frac{1000\kappa}{C}, \quad \text{Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1} \quad (\text{III.34})$$

Молярная электропроводность как сильных, так и слабых электролитов увеличивается с уменьшением концентрации (т.е. увеличением разведения раствора $V = 1/C$), достигая некоторого предельного значения λ_0 , называемого молярной электропроводностью при бесконечном разведении (рис. 3.8-3.9).

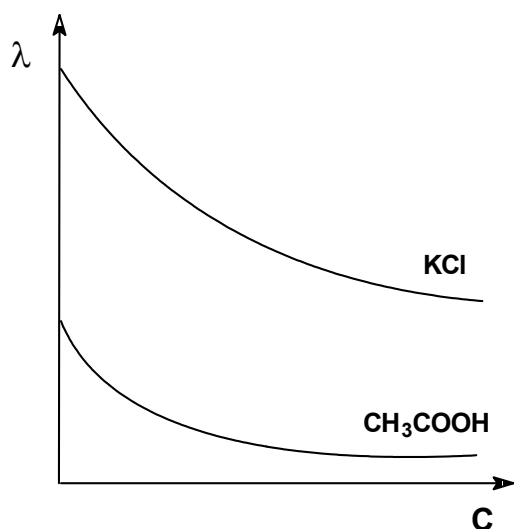


Рис. 3.8 Зависимость молярной электропроводности от концентрации.

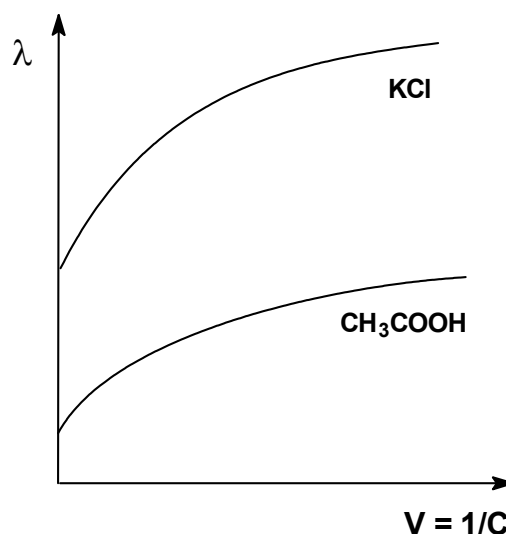


Рис. 3.9 Зависимость молярной электропроводности от разведения.

Для слабого электролита такая зависимость молярной электропроводности от концентрации обусловлена в основном увеличением степени диссоциации с разбавлением раствора. В случае сильного электролита с уменьшением концентрации ослабляется взаимодействие ионов между собой, что увеличивает скорость их движения и, следовательно, молярную электропроводность раствора. Последнюю связывает с абсолютными скоростями движения катионов и анионов U_+ и U_- уравнение Аррениуса (III.35):

$$\lambda = \alpha F(U_+ + U_-) \quad (\text{III.35})$$

Ф.Кольрауш показал, что в молярную электропроводность бесконечно разбавленных растворов электролитов каждый из ионов вносит свой независимый

вклад, и λ_0 является суммой молярных электропроводностей катиона и аниона λ_+ и λ_- (т.н. подвижностей ионов), и сформулировал закон независимости движения ионов:

Молярная электропроводность при бесконечном разведении равна сумме электролитических подвижностей катиона и аниона данного электролита.

$$\lambda_0 = \lambda_+ + \lambda_- \quad (\text{III.36})$$

Подставив в это выражение уравнение Аррениуса (III.35) и приняв, что при бесконечном разведении степень диссоциации α равна единице, получим:

$$\lambda_0 = F(\mathbf{U}_+ + \mathbf{U}_-) = F\mathbf{U}_+ + F\mathbf{U}_- \quad (\text{III.37})$$

Отсюда

$$\lambda_+ = F\mathbf{U}_+; \quad \lambda_- = F\mathbf{U}_- \quad (\text{III.38})$$

Электролитическая подвижность является важнейшей характеристикой иона, отражающей его участие в электропроводности раствора.

3.5 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

3.5.1 Электрические потенциалы на фазовых границах

При соприкосновении проводника первого рода (электрода) с полярным растворителем (водой) либо раствором электролита на границе электрод-жидкость возникает т.н. двойной электрический слой (ДЭС). В качестве примера рассмотрим медный электрод, погруженный в воду либо в раствор сульфата меди.

При погружении медного электрода в воду часть ионов меди, находящихся в узлах кристаллической решетки, в результате взаимодействия с диполями воды будет переходить в раствор. Возникающий при этом на электроде отрицательный заряд будет удерживать перешедшие в раствор ионы в приэлектродном пространстве – образуется двойной электрический слой (рис. 3.10а). Отрицательный заряд на электроде будет препятствовать дальнейшему переходу ионов меди в раствор, и через некоторое время установится динамическое равновесие, которое можно однозначно охарактеризовать потенциалом электрического поля ДЭС ϕ , зависящего от заряда на электроде, или некоторой равновесной концентрацией

ионов в приэлектродном слое C_0 . При погружении медного электрода в раствор CuSO_4 , содержащий ионы меди в концентрации C возможны три случая:

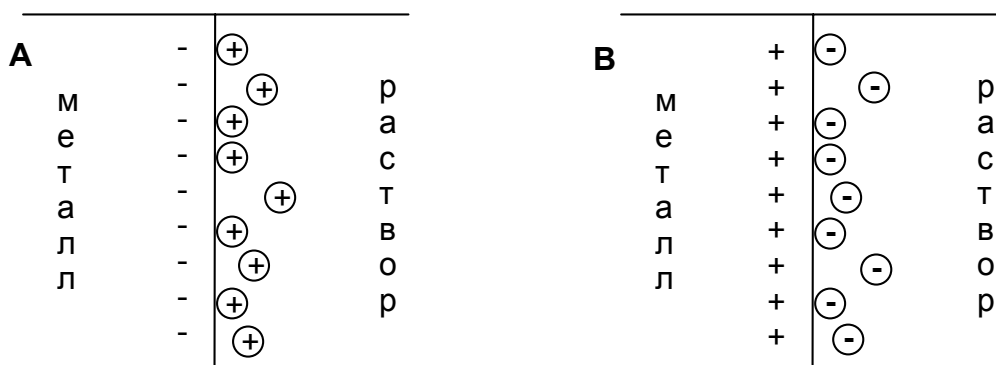


Рис. 3.10 Схема двойного электрического слоя на границе электрод-раствор.

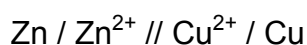
1. $C < C_0$. Поскольку концентрация ионов меди в поверхностном слое меньше равновесной, начнется переход ионов из электрода в раствор; электрод заряжается отрицательно, в поверхностном слое раствора катионов будет больше, чем анионов (рис. 3.9а).

2. $C > C_0$. Поскольку концентрация ионов меди в поверхностном слое больше равновесной, начнется переход ионов из раствора в электрод; на электроде возникает положительный заряд и в поверхностном слое преобладают анионы SO_4^{2-} (рис. 3.9б).

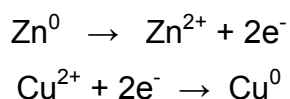
3. $C = C_0$. Поскольку концентрация ионов меди в поверхностном слое равна равновесной (такие растворы называют нулевыми), заряд на электроде не возникает, двойной электрический слой не образуется.

3.5.2 Гальванический элемент. ЭДС гальванического элемента

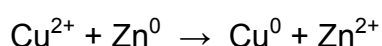
Рассмотрим простейший гальванический элемент Даниэля-Якоби, состоящий из двух полуэлементов – цинковой и медной пластин, помещенных в растворы сульфатов цинка и меди соответственно, которые соединены между собой посредством электролитического ключа – например, полоски бумаги, смоченной раствором какого-либо электролита. Схематически данный элемент изображается следующим образом:



На поверхности каждого из электродов имеет место динамическое равновесие перехода ионов металла из электрода в раствор и обратно, характеризуемое потенциалом ДЭС (зарядом на электроде q). Если соединить медный и цинковый электроды металлическим проводником, немедленно произойдет перераспределение зарядов - электроны начнут перемещаться с электрода с более отрицательным зарядом (в нашем случае – цинкового) на электрод с более положительным зарядом (медный), т.е. в проводнике возникнет электрический ток. Изменение величины заряда каждого из электродов нарушает равновесие – на цинковом электроде начнется процесс перехода ионов из электрода в раствор (окисление металла), на медном – из раствора в электрод (восстановление металла); при этом протекание процесса на одном электроде обуславливает одновременное протекание противоположного процесса на другом:



Электрод, на котором при работе гальванического элемента протекает процесс окисления, называется *анодом*, электрод, на котором идет процесс восстановления – *катодом*. При схематическом изображении гальванических элементов слева записывают анод, справа – катод (стандартный водородный электрод всегда записывают слева). Суммарный окислительно-восстановительный процесс, происходящий в гальваническом элементе, выражается следующим уравнением:



Т.о., гальванический элемент можно определить как прибор для преобразования химической энергии окислительно-восстановительной реакции в электрическую за счет пространственного разделения процессов окисления и восстановления. Работа, которую может совершить электрический ток, вырабатываемый гальваническим элементом, определяется разностью электрических потенциалов между электродами (называемой обычно просто разностью потенциалов) $\Delta\phi$ и количеством прошедшего по цепи электричества q :

$$dA = \Delta\phi dq \quad (\text{III.39})$$

Работа тока гальванического элемента (и, следовательно, разность потенциалов), будет максимальна при его обратимой работе, когда процессы на

электродах протекают бесконечно медленно и сила тока в цепи бесконечно мала. Максимальная разность потенциалов, возникающая при обратимой работе гальванического элемента, есть электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента.

3.5.3 Электродный потенциал. Уравнение Нернста

ЭДС гальванического элемента E удобно представлять в виде разности некоторых величин, характеризующих каждый из электродов – электродных потенциалов; однако для точного определения этих величин необходима точка отсчета – точно известный электродный потенциал какого-либо электрода. Электродным потенциалом электрода ε называется ЭДС элемента, составленного из данного электрода и стандартного водородного электрода (см. ниже), электродный потенциал которого принят равным нулю. При этом знак электродного потенциала считают положительным, если в таком гальваническом элементе испытуемый электрод является катодом, и отрицательным, если испытуемый электрод является анодом. Необходимо отметить, что иногда электродный потенциал определяют как "разность потенциалов на границе электрод-раствор", т.е. считают его тождественным потенциалу ДЭС, что не вполне правильно (хотя эти величины пропорциональны).

Величина электродного потенциала металлического электрода зависит от температуры и активности (концентрации) иона металла в растворе, в который опущен электрод; математически эта зависимость выражается уравнением Нернста (здесь F – постоянная Фарадея, z – заряд иона):

$$\varepsilon = \varepsilon_M^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^+} \approx \varepsilon_M^0 + \frac{RT}{zF} \ln [M^{z+}] \quad (\text{III.40})$$

В уравнении Нернста ε^0 – стандартный электродный потенциал, равный потенциалу электрода при активности иона металла, равной 1 моль/л. Стандартные электродные потенциалы электродов в водных растворах составляют ряд напряжений. Величина ε^0 есть мера способности окисленной формы элемента или иона принимать электроны, т.е. восстанавливаться. Иногда различием между концентрацией и активностью иона в растворе пренебрегают, и в уравнении Нернста под знаком логарифма фигурирует концентрация ионов в растворе. Величина электродного потенциала определяет направление процесса, протекающего на

электроде при работе гальванического элемента. На полуэлементе, электродный потенциал которого имеет большее (иногда говорят – более положительное) значение, будет протекать процесс восстановления, т.е. данный электрод будет являться катодом.

Рассмотрим расчет ЭДС элемента Даниэля-Якоби с помощью уравнения Нернста. ЭДС всегда является положительной величиной и равна разности электродных потенциалов катода и анода:

$$E = \varepsilon_{\text{Cu}} - \varepsilon_{\text{Zn}} \quad (\text{III.41})$$

$$\varepsilon_{\text{Cu}} = \varepsilon_{\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Cu}^{2+}] \quad (\text{III.42})$$

$$\varepsilon_{\text{Zn}} = \varepsilon_{\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Zn}^{2+}] \quad (\text{III.43})$$

$$E = \varepsilon_{\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Cu}^{2+}] - \varepsilon_{\text{Zn}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln [\text{Zn}^{2+}] \quad (\text{III.44})$$

$$E = \varepsilon_{\text{Cu}}^0 - \varepsilon_{\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} \quad (\text{III.45})$$

Как видно из уравнения (III.45), ЭДС элемента Даниэля-Якоби зависит от концентрации (точнее говоря, активности) ионов меди и цинка; при их равных концентрациях ЭДС элемента будет равна разности стандартных электродных потенциалов:

$$E = \varepsilon_{\text{Cu}}^0 - \varepsilon_{\text{Zn}}^0 \quad (\text{III.46})$$

Анализируя уравнение (III.45), можно определить предел необратимой работы гальванического элемента. Поскольку на аноде идет процесс окисления цинка, концентрация ионов цинка при необратимой работе гальванического элемента постоянно увеличивается; концентрация ионов меди, напротив, уменьшается. Отношение концентраций ионов меди и цинка постоянно уменьшается и логарифм этого отношения при $[\text{Cu}^{2+}] < [\text{Zn}^{2+}]$ становится отрицательным. Т.о., разность потенциалов при необратимой работе гальванического элемента непрерывно уменьшается; при $E = 0$ (т.е. $\varepsilon_{\text{к}} = \varepsilon_{\text{а}}$) гальванический элемент не может совершать работу (необратимая работа гальванического элемента может прекратиться также и в результате полного растворения цинкового анода).

Уравнение (III.45) объясняет также и работоспособность т.н. концентрационных цепей – гальванических элементов, состоящих из двух одинаковых металлических электродов, опущенных в растворы соли этого металла с различными активностями $a_1 > a_2$. Катодом в этом случае будет являться электрод с большей концентрацией, т.к. стандартные электродные потенциалы обоих электродов равны; для ЭДС концентрационного гальванического элемента получаем:

$$E = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (\text{III.47})$$

Единственным результатом работы концентрационного элемента является перенос ионов металла из более концентрированного раствора в менее концентрированный. Т.о., работа электрического тока в концентрационном гальваническом элементе – это работа диффузионного процесса, который проводится обратимо в результате пространственного разделения его на два противоположных по направлению обратимых электродных процесса.

3.5.4 Классификация электродов

По типу электродной реакции все электроды можно разделить на две группы (в отдельную группу выделяются окислительно-восстановительные электроды, которые будут рассмотрены особо).

Электроды первого рода

К электродам первого рода относятся электроды, состоящие из металлической пластинки, погруженной в раствор соли того же металла. При обратимой работе элемента, в который включен электрод, на металлической пластинке идет процесс перехода катионов из металла в раствор либо из раствора в металл. Т.о., электроды первого рода обратимы по катиону и их потенциал связан уравнением Нернста (III.40) с концентрацией катиона (к электродам первого рода относят также и водородный электрод).

Электроды второго рода

Электродами второго рода являются электроды, в которых металл покрыт малорастворимой солью этого металла и находится в растворе, содержащем другую растворимую соль с тем же анионом. Электроды этого типа обратимы относительно

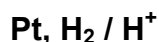
аниона и зависимость их электродного потенциала от температуры и концентрации аниона может быть записана в следующем виде:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{zF} \ln [A^z] \quad (\text{III.48})$$

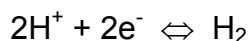
Электроды сравнения

Для определения электродного потенциала элемента необходимо измерить ЭДС гальванического элемента, составленного из испытуемого электрода и электрода с точно известным потенциалом – электрода сравнения. В качестве примеров рассмотрим водородный, каломельный и хлорсеребряный электроды.

Водородный электрод представляет собой платиновую пластинку, омываемую газообразным водородом, погруженную в раствор, содержащий ионы водорода. Адсорбируемый платиной водород находится в равновесии с газообразным водородом; схематически электрод изображают следующим образом:



Электрохимическое равновесие на электроде можно рассматривать в следующем виде:



Потенциал водородного электрода зависит от активности ионов H^+ в растворе и давления водорода; потенциал стандартного водородного электрода (с активностью ионов H^+ 1 моль/л и давлением водорода 101.3 кПа) принят равным нулю. Поэтому для электродного потенциала нестандартного водородного электрода можно записать:

$$\varepsilon_{\text{H}} = \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+] + \frac{RT}{2F} \ln P_{\text{H}_2} \quad (\text{III.49})$$

Каломельный электрод. Работа с водородным электродом довольно неудобна, поэтому в качестве электрода сравнения часто используется более простой в обращении каломельный электрод, величина электродного потенциала которого относительно стандартного водородного электрода точно известна и зависит только от температуры. Каломельный электрод состоит из ртутного электрода, помещенного в раствор KCl определенной концентрации и насыщенный каломелью Hg_2Cl_2 :

Hg / Hg₂Cl₂, KCl

Каломельный электрод обратим относительно анионов хлора и уравнение Нернста для него имеет вид:

$$\varepsilon_{\text{ккм}} = \varepsilon_{\text{ккм}}^0 - \frac{RT}{F} \ln [\text{Cl}^-] \quad (\text{III.50})$$

Хлорсеребряный электрод. В качестве электрода сравнения используют также другой электрод второго рода – *хлорсеребряный*, который также обратим относительно анионов хлора:

Ag / AgCl, KCl

Величина потенциала хлорсеребряного электрода зависит от активности ионов хлора; данная зависимость имеет следующий вид:

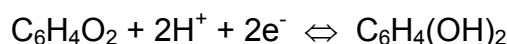
$$\varepsilon_{\text{хс}} = \varepsilon_{\text{хс}}^0 - \frac{RT}{F} \ln [\text{Cl}^-] \quad (\text{III.51})$$

Чаще всего в качестве электрода сравнения используется насыщенный хлорсеребряный электрод, потенциал которого зависит только от температуры.

Индикаторные электроды.

Электроды, обратимые относительно иона водорода, используются на практике для определения активности этих ионов в растворе (и, следовательно, pH раствора) потенциометрическим методом, основанном на определении потенциала электрода в растворе с неизвестным pH и последующим расчетом pH по уравнению Нернста. В качестве индикаторного электрода может использоваться и водородный электрод, однако работа с ним неудобна и на практике чаще применяются хингидронный и стеклянный электроды.

Хингидронный электрод, относящийся к классу окислительно-восстановительных электродов (см. ниже), представляет собой платиновую проволоку, опущенную в сосуд с исследуемым раствором, в который предварительно помещают избыточное количество хингидрона C₆H₄O₂•C₆H₄(OH)₂ - соединения хинона C₆H₄O₂ и гидрохинона C₆H₄(OH)₂, способных к взаимопревращению в равновесном окислительно-восстановительном процессе, в котором участвуют ионы водорода:



Хингидронный электрод является т.н. окислительно-восстановительным электродом (см. разд. 3.5.5); зависимость его потенциала от активности ионов водорода имеет следующий вид:

$$\varepsilon_{\text{ХГ}} = \varepsilon_{\text{ХГ}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+] = \varepsilon_{\text{ХГ}}^{\circ} - 2.3 \frac{RT}{F} \text{pH} \quad (\text{III.52})$$

Стеклянный электрод, являющийся наиболее распространенным индикаторным электродом, относится к т.н. ионоселективным или мембранным электродам. В основе работы таких электродов лежат ионообменные реакции, протекающие на границах мембран с растворами электролитов; ионоселективные электроды могут быть обратимы как по катиону, так и по аниону.

Принцип действия мембранного электрода заключается в следующем. Мембрана, селективная по отношению к некоторому иону (т.е. способная обмениваться этим ионом с раствором), разделяет два раствора с различной активностью этого иона. Разность потенциалов, устанавливающаяся между двумя сторонами мембраны, измеряется с помощью двух электродов. При соответствующем составе и строении мембраны её потенциал зависит только от активности иона, по отношению к которому мембрана селективна, по обе стороны мембраны.

Наиболее часто употребляется стеклянный электрод в виде трубки, оканчивающейся тонкостенным стеклянным шариком. Шарик заполняется раствором HCl с определенной активностью ионов водорода; в раствор погружен вспомогательный электрод (обычно хлорсеребряный). Потенциал стеклянного электрода с водородной функцией (т.е. обратимого по отношению к иону H^+) выражается уравнением

$$\varepsilon_{\text{СТ}} = \varepsilon_{\text{СТ}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+] = \varepsilon_{\text{СТ}}^{\circ} - 2.3 \frac{RT}{F} \text{pH} \quad (\text{III.53})$$

Необходимо отметить, что стандартный потенциал $\varepsilon_{\text{СТ}}^{\circ}$ для каждого электрода имеет свою величину, которая со временем изменяется; поэтому стеклянный электрод перед каждым измерением pH калибруется по стандартным буферным растворам с точно известным pH.

3.5.5 Окислительно-восстановительные электроды

В отличие от описанных электродных процессов в случае окислительно-восстановительных электродов процессы получения и отдачи электронов атомами

или ионами происходят не на поверхности электрода, а только в растворе электролита. Если опустить платиновый (или другой инертный) электрод в раствор, содержащий двух- и трехзарядные ионы железа и соединить этот электрод проводником с другим электродом, то возможно либо восстановление ионов Fe^{3+} до Fe^{2+} за счет электронов, полученных от платины, либо окисление ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} с передачей электронов платине. Сама платина в электродном процессе не участвует, являясь лишь переносчиком электронов. Такой электрод, состоящий из инертного проводника 1-го рода, помещенного в раствор электролита, содержащего один элемент в различных степенях окисления, называется *окислительно-восстановительным* или *редокс-электродом*. Потенциал окислительно-восстановительного электрода также определяют относительно стандартного водородного электрода:

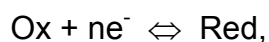


Зависимость потенциала редокс-электрода ε_{RO} от концентрации (активности) окисленной $[\text{Ox}]$ и восстановленной форм $[\text{Red}]$ для окислительно-восстановительной реакции, в которой не участвуют никакие другие частицы, кроме окислителя и восстановителя, имеет следующий вид (здесь n – число электронов, участвующих в элементарном акте окислительно-восстановительной реакции):

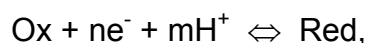
$$\varepsilon_{\text{RO}} = \varepsilon_{\text{RO}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (\text{III.54})$$

Из данного выражения следует уравнение для потенциала металлического электрода (III.40), т.к. активность атомов металла (восстановленной формы) в материале электрода равна единице.

В случае более сложных систем в выражении для окислительно-восстановительного потенциала фигурируют концентрации всех участвующих в реакции соединений, т.е. под окисленной формой следует понимать все соединения в левой части уравнения реакции



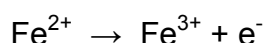
а под восстановленной – все соединения в правой части уравнения. Так, для окислительно-восстановительных реакций, протекающих с участием ионов водорода



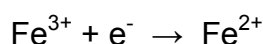
уравнение Нернста будет записываться следующим образом:

$$\varepsilon_{\text{RO}} = \varepsilon_{\text{RO}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}][\text{H}^+]^m}{[\text{Red}]} \quad (\text{III.55})$$

При составлении гальванических элементов с участием редокс-электрода электродная реакция на последнем в зависимости от природы второго электрода может быть либо окислительной, либо восстановительной. Например, если составить гальванический элемент из электрода Pt / Fe³⁺, Fe²⁺ и второго электрода, имеющего более положительный электродный потенциал, то при работе элемента редокс-электрод будет являться анодом, т.е. на нем будет протекать процесс окисления:



Если потенциал второго электрода будет меньше, чем потенциал электрода Pt / Fe³⁺, Fe²⁺, то на последнем будет протекать реакция восстановления и он будет являться катодом:



Знание величин электродных потенциалов позволяет определить возможность и направление самопроизвольного протекания любой окислительно-восстановительной реакции при одновременном наличии в растворе двух или более окислительно-восстановительных пар. Восстановленная форма любого элемента или иона будет восстанавливать окисленную форму другого элемента или иона, имеющего более положительный электродный потенциал.