

ЭЛЕКТРОХИМИЯ



ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОННЫХ СИСТЕМ

Пла

Н

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

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

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

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

Специфические электрохимические методы:

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

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



Преимущества электрохимических методов анализа и разделения перед классическими химическими методами:

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

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



Различают следующие виды электролитов: бинарные, тернарные и квартернарные :

а) бинарные – это электролиты, которые при диссоциации распадаются на два иона. Если оба иона одновалентны, как NaCl , то такой электролит называют одно-однозарядным и обозначают как 1–1 электролит; если ионы 2-х зарядны (CuSO_4), то это 2–2 электролит; (AlPO_4) - называют 3-3 зарядный электролит. Бинарные электролиты симметричны

б) тернарные электролиты в растворе диссоциируют на три иона. К ним относят одно – двухзарядные (Na_2SO_4) и двух-однозарядные (CaCl_2) электролиты. Обозначают 1-2 и 2-1 электролиты.

в) квартернарные электролиты – молекулы которых диссоциируют на 4 иона. Относятся: 1 -3 (K_3PO_4) и 3 – 1 (AlCl_3) электролиты.



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

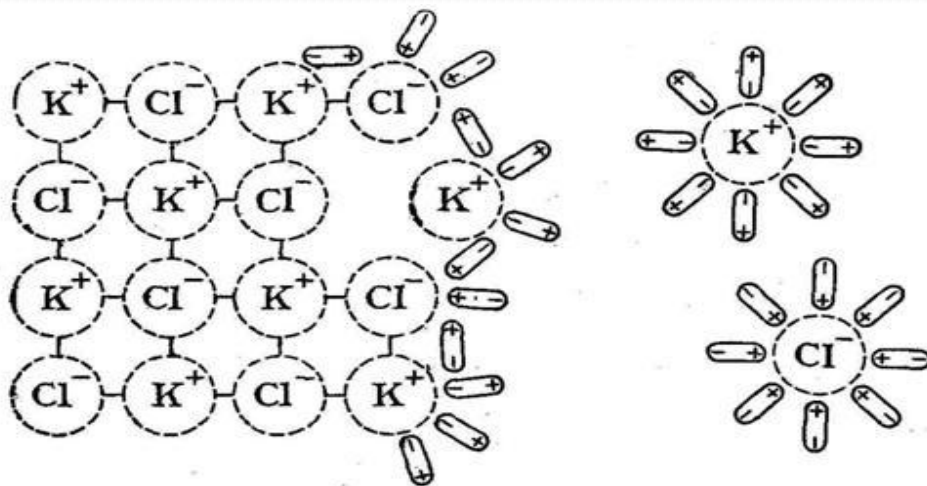
Позже, в 1883-1887 годах первую количественную теорию растворов выдвинул Сванте Аррениус.

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

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

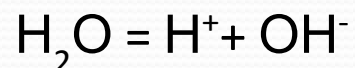
Современная теория водных растворов электролитов.

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

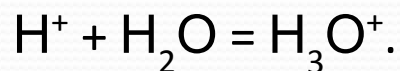


Теория электролитической диссоциации Аррениуса, дополненная положениями Менделеева и Каблукова, применима только для растворов слабых электролитов, т.е. таких, которые диссоциируют лишь частично.

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



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



Дальше ион гидроксония гидратируется молекулами воды вплоть до образования ассоциатов общей формулы H_9O_4^+ . Современная теория представляет гидратированный ион водорода в виде протона, окруженного с четырех сторон молекулами воды

Равновесие диссоциации воды сильно сдвинуто влево.

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

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

В чистой воде содержится одинаковое число ионов H⁺ и OH⁻, т.е.

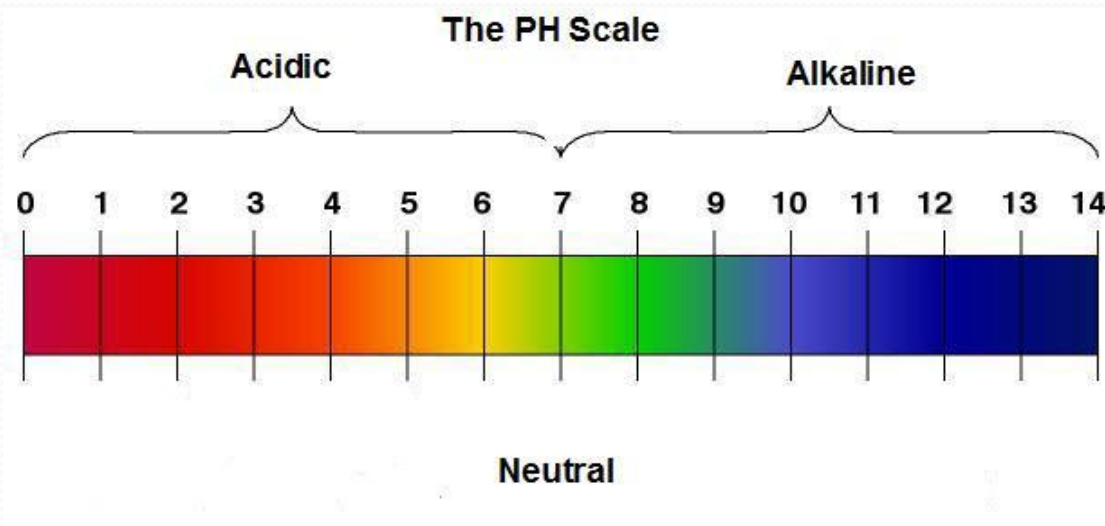
$C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-}$, поэтому концентрация водородных ионов будет равна корню квадратному из ионного произведения воды и составит 10^{-7}

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

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

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

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



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

Сильные электролиты

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

$$a = cf$$

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

Определить активность или коэффициент активности отдельного иона невозможно.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

В стандартных условиях:

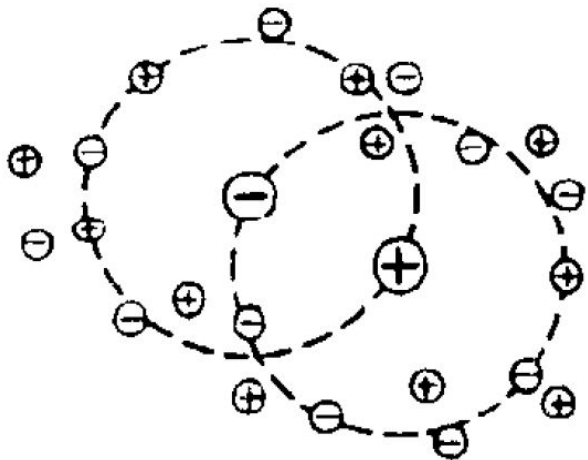
$$a_{+} = a_{-} = a_{\text{M}} = 1; \lg 1 = 0$$

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

Теория сильных электролитов

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

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



Модель ионной атмосферы по Дебаю-Хюккелю

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

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

где:

K – константа Больцмана,

e - заряд электрона,

D – диэлектрическая
проницаемость раствора

n – заряд иона

T - температура

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

ЭНЕРГИЯ ИОННОЙ АТМОСФЕРЫ:

$$g = kT \ln f$$

ЭНЕРГИЯ ЗАРЯЖЕНИЯ ЦЕНТРАЛЬНОГО ИОНА:

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

СОПОСТАВЛЯЯ ОБА УРАВНЕНИЯ ПОЛУЧИМ:

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

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

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

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

Правило Льюиса:

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

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

При 25°C для 1-1 электролита справедливо первое приближение теории Дебая-Хюккеля:

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

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

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

Получим Второе приближение *теории Дебая-Хюккеля*:

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

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

Относятся: твердые соли, растворы электролитов, расплавы.

Пять особенностей переноса электричества проводниками второго рода:

1. В растворах и расплавах электролитов ток переносят катионы и анионы.

2. В растворе существует притяжение и столкновение между ионами.

3. Каждый ион сольватирован или гидратирован. Это сказывается на скорости движения ионов. Ионы, имеющие одинаковый заряд, с увеличением размеров атомов уменьшают степень гидратации, т.к. уменьшается плотность заряда. Это ведет к росту подвижности.

С повышением температуры гидратация уменьшается, и скорость ионов растет.

Многочargedные ионы более гидратированы и движутся медленнее. Самые быстрые ионы H^+ и OH^- , т.к. эстафетный механизм.

4. Каждый ион образует ионную атмосферу, которая тормозит движение «центрального иона».

5. В бесконечно разбавленном растворе катионы и анионы исчезающе мало влияют друг на друга и переносят электричество независимо.

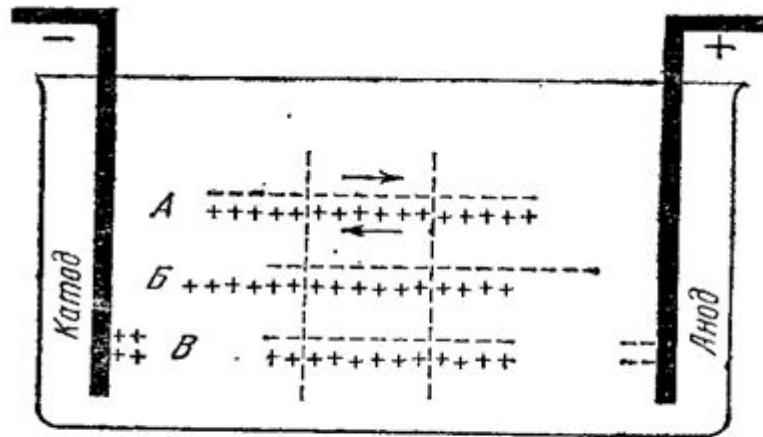


Схема для определения чисел переноса.

Количество эл

неодинаковое (см. рис.3

Доля электричества, переносимая одним сортом ионов называется числом переноса.

Обозначается n_a и n_k .

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

Подвижность иона:

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

Сумма скоростей катионов и анионов обуславливает электропроводность.

и анионами

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

L - величина, обратная сопротивлению проводника:

$$L = 1/R \text{ ом}^{-1}$$

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

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

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

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

Величина, обратная удельному сопротивлению, называется удельной электропроводностью:

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

Удельной электропроводностью называется электропроводность 1 м³ электролита, или электропроводность электролита, заключенного между электродами площадью 1 м² и находящиеся на расстоянии 1 м.

κ зависит от концентрации, температуры, α , подвижности ионов:

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

Зависимость κ от концентрации для сильных и слабых электролитов различна:

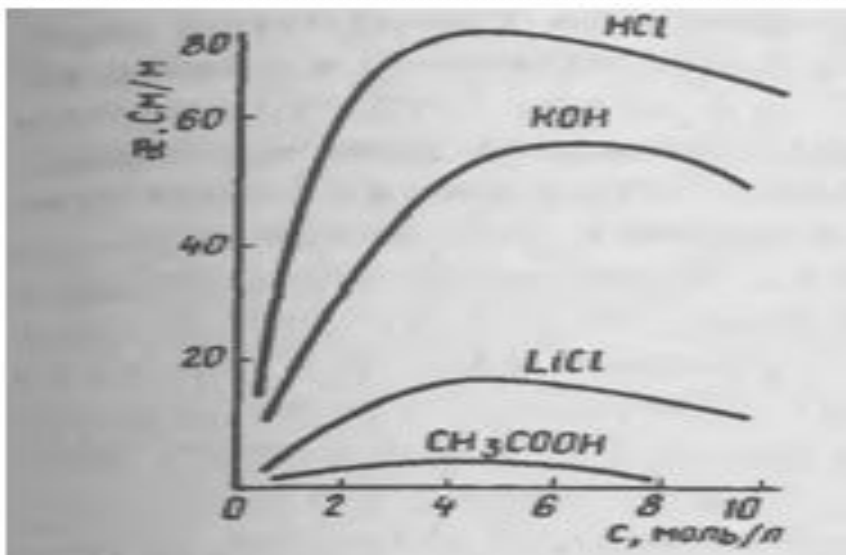


Рис 4. Зависимость удельной электропроводности от концентрации для сильных и слабых электролитов

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

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

При увеличении температуры на 1°C удельная электропроводность в среднем возрастает на 1-2%, т.к. уменьшается вязкость растворителя η .

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

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

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

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

$$V = 1/C$$

где C – концентрация электролита в моль/ m^3 , если в моль/л, то:

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

λ_V - для сильных электролитов зависит от электростатического, т.е. межмолекулярного взаимодействия.

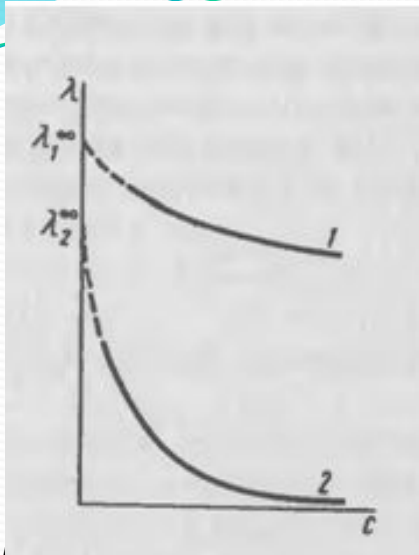


Рис 5. зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации для сильных электролитов (1), для слабых электролитов (2)

Для слабых электролитов λ_v зависит от α , а α зависит от концентрации, поэтому при увеличении концентрации λ_v резко уменьшается.

Особенности неводных растворителей:

Электрическая проводимость неводных растворов значительно ниже, т.к. диэлектрическая проницаемость «Д» меньше. ($D_{H_2O} = 78,3$ при $25^\circ C$, а у пиридина $D = 12,3$)

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

Увеличена вязкость η (обычно у органических веществ η больше чем у воды. Это снижает подвижность ионов.

Писаржевский показал, что $\lambda_\infty \cdot \eta_\infty = const$, т.е. чем больше η , тем меньше λ_∞ .

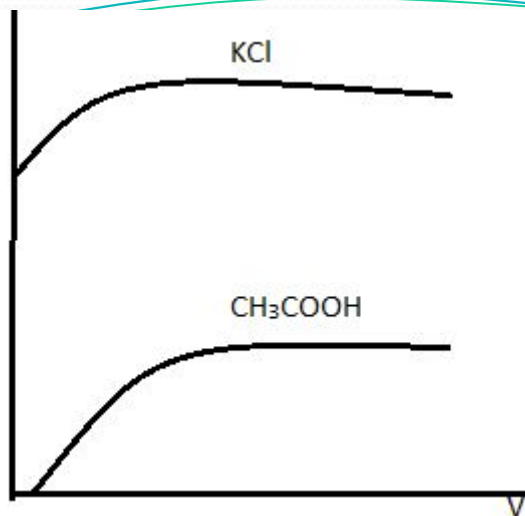


Рис 6. Зависимость эквивалентной электропроводности от разведения для сильного (KCl) и слабого (CH₃COOH) электролитов

Если в (4) поставить (3), то получим:

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

т.е. не зависит от концентрации.

В предельном разбавлении сильные и слабые электролиты ведут себя одинаково.

Кольрауш проделал серию опытов, и доказал, что:

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

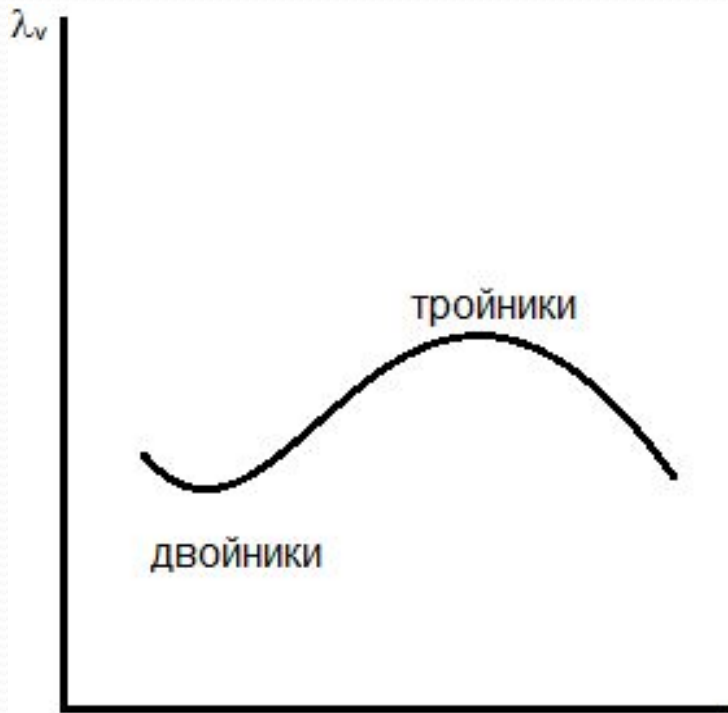
Справедливо для всех электролитов и выражает закон Кольрауша: При бесконечном разведении электропроводность складывается из независимых друг от друга подвижностей катиона и аниона

Электропроводность неводных растворов

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

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

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



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

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

Механизм действия природы растворителя на эквивалентную электропроводность объясняется природой связей, т.е. строением:

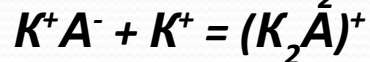
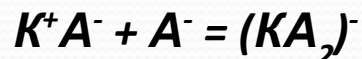
Если вещество в «чистом» виде имеет кристаллическую решетку, построенную из отдельных ионов, то недиссоциированных молекул не будет. Эти вещества называют ионофорами.

В воде это будут сильные электролиты, а в неводных растворителях с низким «Д» превалирует ассоциация с образованием ионных двойников :

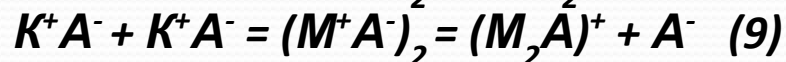
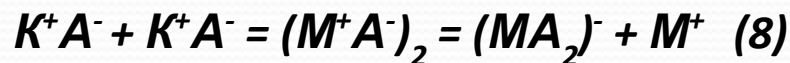
$K^+ + Cl^- = KCl$ – равновесие сместится вправо, электропроводность уменьшится.

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

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



Возможна ассоциация 2-х ионных пар с последующей ионизацией:



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

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

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

Характером взаимодействия вещества и растворителя.
Вязкостью раствора.

Диэлектрической постоянной «Д» растворителя.

Лекция2

Электрохимия

КОНДУКТОМЕТРИЯ.

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ.



КОНДУКТОМЕТРИЯ. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ.

ПЛАН:

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

Кондуктометрия – это метод определения заданной величины по электропроводности.

Кондуктометрия позволяет решить ряд задач:

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

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

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

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

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

Постоянную сосуда определяют по стандартному электролиту:

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

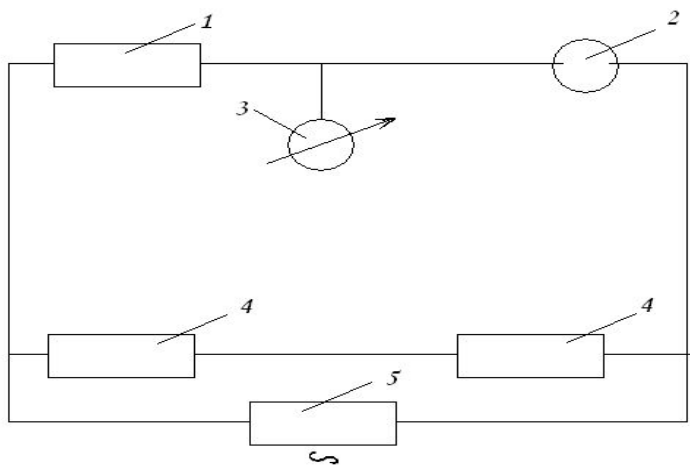


Рис. 8. Принципиальная схема моста Кольрауша

1.Магазин сопротивления;

2.Сосуд для измерения сопротивления раствора;

3.Осциллограф;

4.Реохорд;

5.Генератор звуковой

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

2. Определение коэффициента электропроводности сильного электролита.

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

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

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

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

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

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

Онзагер учел электрофоретический и релаксационный эффекты при определении эквивалентной электропроводности:

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

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

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

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

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

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

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

Применение кондуктометрических методов анализа.

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

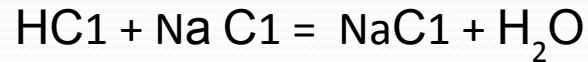
Кондуктометрическое титрование - это метод химического анализа, в котором концентрация электролита определяется путем измерения электропроводности. Можно титровать любое вещество, которое при титровании образует слабодиссоциированное соединение: на основании реакций нейтрализации осаждения, комплексообразования.

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

Рассмотрим наиболее типичные примеры:

Титрование сильной кислоты сильным основанием.

При титровании сильной кислоты щелочью идет реакция нейтрализации:



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

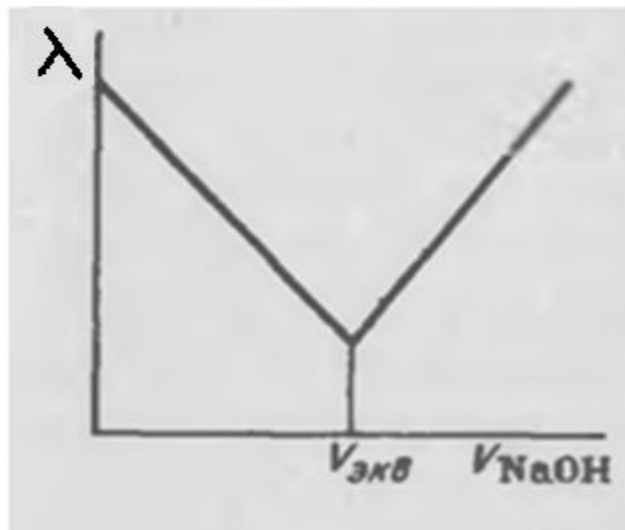


Рис.1 Графическая зависимость эквивалентной электропроводности сильной кислоты от объема прилитой щелочи.

Титрование сильного основания слабой кислотой.

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

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

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

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

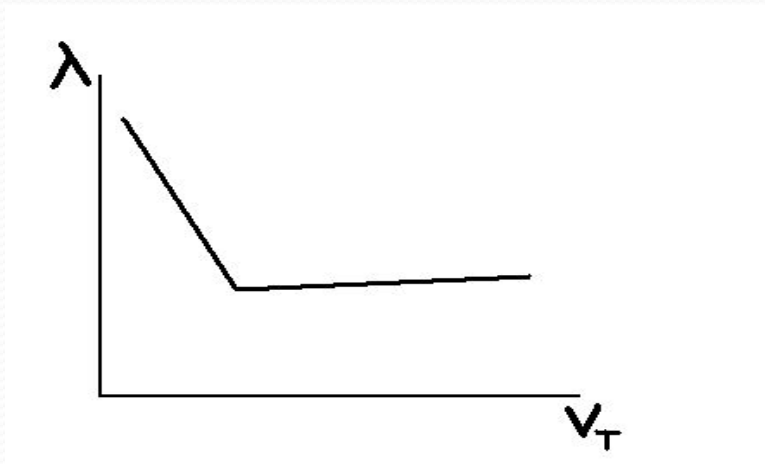


Рис.2 Кривая титрования сильного основания слабой кислотой.

Определение солей.

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

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

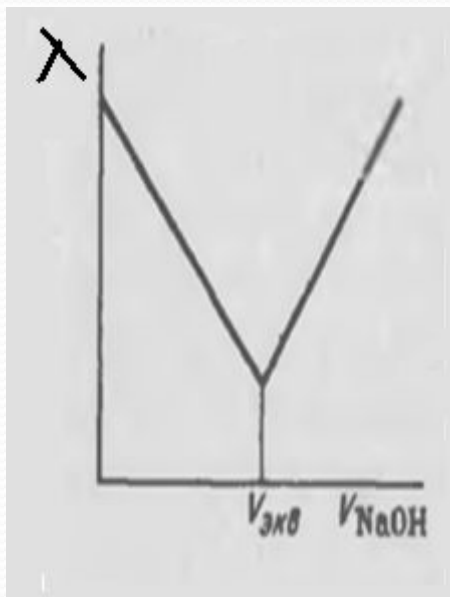
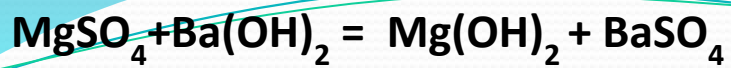


Рис. 3 Графическая зависимость эквивалентной электропроводности от объема титранта.

б) Оба продукта реакции мало растворимы:



осадок осадок

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

Кондуктометрический метод широко применяется для определения концентрации электролитов в растворах. При прямых кондуктометрических измерениях предварительно строится градуировочный график, выражающий зависимость электропроводимости от концентрации $L = f(c)$, по которому затем проводится определение концентрации электролитов в исследуемых растворах. В косвенных кондуктометрических методах измерение электропроводимости используют в качестве вспомогательного инструмента, например, для обнаружения точки эквивалентности в титриметрических методах (кондуктометрическое титрование) «в основе кондуктометрического титрования могут лежать реакция осаждения, комплексообразования, окислительно-восстановительные реакции, реакции между кислотами и основаниями. Кисотно-основное кондуктометрическое титрование основано на аномально высокой подвижности ионов H_3O^+ и OH^- . На рис.4 приведены кривые кондуктометрического титрования различных кислот сильным основанием.

Особенности электрохимических реакций

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

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

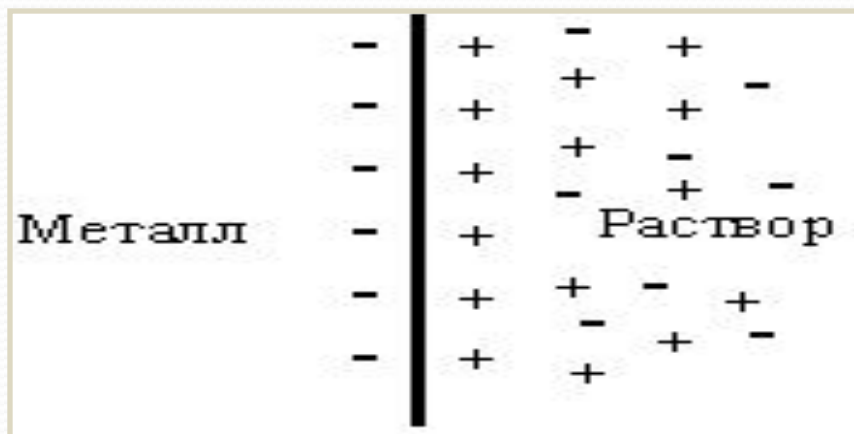
По механизму возникновения различают:

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

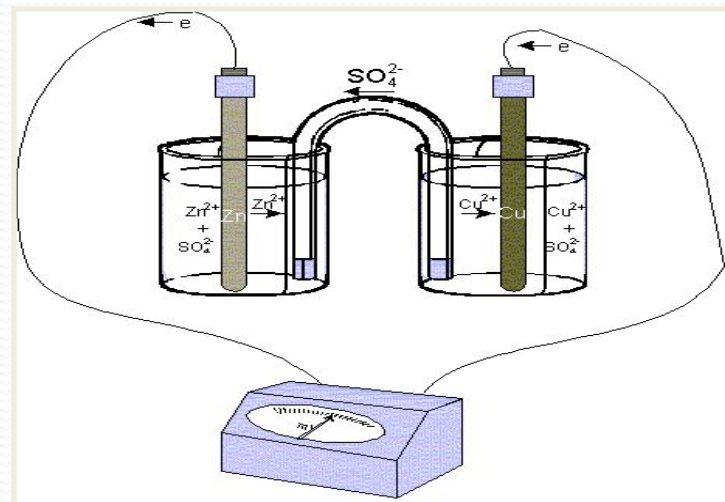
Резюме: величина электродного потенциала зависит от: прочности связи в металле и от энергии гидратации ионов; от природы растворителя; концентрации соли; характера взаимодействия частиц ДЭС.

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

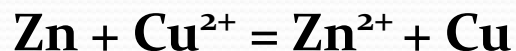
Величина электродного потенциала рассчитывается по уравнению Нернста. Она выводится из термодинамики, через работу гальванического элемента.

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

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



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



На цинковом электроде протекает процесс окисления:



А на медном процесс восстановления



Электроны накапливаются на цинковом электроде, и он заряжен отрицательно.

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

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

Где E – ЭДС;

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

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

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

$$A_{\text{хим}} = -\Delta G$$

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

$$A_{\text{эд}} = nFE$$

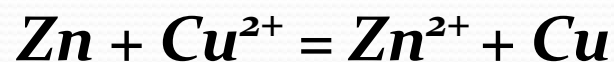
Где n – количество электронов, F – число Фарадея, E – ЭДС.

Для обратимо протекающей реакции можно записать:

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

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

Для окислительно-восстановительного процесса в элементе Якоби – Даниэля:



Изобарно – изотермический потенциал будет определяться выражением:

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

А ЭДС гальванического элемента будет равна:

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

Обозначим:

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

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

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

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

Для электродных потенциалов уравнение Нернста записывается следующим образом:

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

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

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

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

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

Для расчета значений электродного потенциала при разных температурах пользуются уравнением

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