

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ВЫСШЕЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ
“УКРАИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ”

КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ

ДЛЯ ИНОСТРАННЫХ СТУДЕНТОВ-БАКАЛАВРОВ
НАПРАВЛЕНИЯ ПОДГОТОВКИ
6.051301 – «ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ИНЖЕНЕРИЯ».
ДИСЦИПЛИНА «ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ».

РАЗДЕЛЫ: «РАСТВОРЫ»,
«ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ»,
«ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ», «АДСОРБЦИЯ»

ЧАСТЬ - 2

Утверждено на заседании
кафедры физической химии.
Протокол № ____ от _____.

Днепропетровск ГВУЗ УГХТУ 2017

КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ для иностранных студентов-бакалавров направления подготовки 6.051301 – «Химическая технология и инженерия». дисциплина «Физическая химия». Разделы: «Растворы», «Электрохимия», «Поверхностные явления», «Адсорбция». Часть - 2. / Сост.: Д.В. Гиренко, Д.А. Сухомлин. – Днепропетровск: ГВУЗ УГХТУ, 2017. – 83 с.

Составители: Д.В. Гиренко, канд. хим. наук
Д.А. Сухомлин, канд. хим. наук

Ответственный за выпуск А.Б. Величенко, доктор химических наук

Учебное издание

Конспект лекций для иностранных студентов-бакалавров направления подготовки 6.051301 – «Химическая технология и инженерия». дисциплина «Физическая химия». Разделы: «Растворы», «Гальванический элемент», «Поверхностные явления», «Адсорбция». Часть - 2.

Составители: ГИРЕНКО Дмитрий Вадимович
СУХОМЛИН Дмитрий Андреевич

Редактор Л.М. Тонкошкур
Корректор Л.Я. Гоцуцова

Подписано к печати 05.09.16. Формат 60×84 1/16. Бумага ксерокс. Печать ризограф. Услов.-печ. лист. 2,09. Учет.-изд. лист. 2,14. Тираж 100 экз. Зак. № 65. Свидетельство ДК № 303 от 27.12.2000.

ГВУЗ УГХТУ, 49005, г. Днепропетровск-5, просп. Гагарина, 8.

Издательско-полиграфический комплекс ИнКомЦентра

СОДЕРЖАНИЕ

1.1. Способы выражения концентраций растворов.	5
1.2. Закон Рауля.	6
1.3. Криво- и эбулиоскопические эффекты.	8
1.4. Растворимость газов в жидкостях. Закон Генри.	11
1.5. Осмос.	13
1.6. Закон распределения. Экстракция.	16
2. АНАЛИЗ ДИАГРАММ КИПЕНИЯ. ПЕРЕГОНКА.	19
2.1. Отклонения от закона Рауля.	19
2.2. Диаграмма кипения жидкостей неограниченно растворимых друг в друге без азеотропа.	21
2.3. Диаграмма кипения жидкостей неограниченно растворимых друг в друге с азеотропом.	25
2.4. Диаграмма кипения нерастворимых друг в друге жидкостей.	25
2.5. Диаграмма кипения ограниченно растворимых друг в друге жидкостей.	27
2.6. Перегонка.	29
3. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.	32
3.1. Электролит.	32
3.2. Теория электролитической диссоциации Аррениуса.	34
3.3. Недостатки теории электролитической диссоциации Аррениуса.	36
3.4. Причины электролитической диссоциации.	37
3.5. Ионная сила раствора.	39
3.6. Ионное произведение воды. рН.	41
3.7. Ион-ионное взаимодействие в растворах электролитов.	42
3.8. Теория сильных электролитов Дебая-Гюккеля.	44
3.9. Скорость движения ионов. Числа переноса.	46
3.10. Удельная электропроводность.	50
3.11. Молярная (эквивалентная) электропроводность.	52
4. ЭЛЕКТРОХИМИЯ.	57
4.1. Электрохимический потенциал.	57
4.2. Электрохимические цепи.	61
4.3. Контактная разность потенциалов.	62
4.4. Гальванические цепи.	63
4.5. Равновесный электродный потенциал. Причины возникновения ДЭС. ..	66
4.6. Строение ДЭС.	67
4.7. Стандартный электродный потенциал.	68
4.8. Гальванический элемент.	71
4.9. Термодинамика гальванического элемента.	74
4.10. Классификация электродов.	76
4.11. Методы определения рН.	79
4.12. Законы электролиза.	82
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА.	83

1. ЖИДКИЕ РАСТВОРЫ.

Истинным раствором называется однофазная система, образованная не менее, чем двумя компонентами. Состав раствора можно изменять непрерывно в определённых пределах. Истинный раствор отличается от коллоидного и механической смеси тем, что последние представляют собой многокомпонентные гетерогенные системы. Растворы могут существовать в трёх агрегатных состояниях: газообразные (смесь газов), твёрдые (твёрдые растворы) и в жидком. В жидких растворах различают растворитель и растворенное вещество. **Растворитель**- жидкий компонент раствора, который **имеется в избытке** по сравнению с другими компонентами, находящимися в растворе в меньшем количестве и называемыми **растворёнными веществами**. Растворяемые вещества могут быть в твёрдом, жидком и газообразном состояниях. Жидкости и жидкие растворы обладают элементами кристаллической структуры, имеют промежуточное строение между газом и твёрдым веществом. Молекулы жидкости находятся в хаотическом тепловом движении, каждая молекула окружена другими молекулами на некоторых преимущественных расстояниях, сохраняется так называемый **ближний порядок**, имеющий статистический характер.

Между частицами (атомами, молекулами, ионами) в жидкости и в растворе действуют физические (ван-дер-ваальсовы) и химические силы. Частицы растворённого вещества, находящиеся в растворе, взаимодействуют друг с другом и с молекулами растворителя. Под действием этих сил происходит диссоциация и ассоциация частиц, образование химических соединений различной прочности и состава. Так, например, в процессе растворения ионного кристаллического вещества в воде происходит сближение ионов с диполями воды, потенциальная энергия системы при этом уменьшается и выделяется теплота. Растворение сопровождается сжатием, которое рассматривается как уплотнение растворителя вокруг ионов и образование около каждого иона слоя тесно связанных с ионом молекул растворителя. Взаимодействие между молекулами растворителя и растворяющегося вещества- сольватация. Различают **первичную сольватную оболочку** – воздействие иона на ближайшие молекулы растворителя, которые при этом теряют независимое движение и перемещаются вместе с ионом и **вторичную сольватную оболочку**, когда происходит воздействие на более удалённые молекулы растворителя, влияющие на макроскопические свойства раствора. Свойства раствора существенно зависят от его состава. Важнейшая характеристика- **концентрация компонентов**.

1.1. Способы выражения концентраций растворов.

Введем следующие обозначения: индекс 1 относится к растворителю; индекс 2 – к растворенному веществу.

Моляльная концентрация или моляльность.

Моляльность - это количество вещества (в моль), растворенного в 1 кг растворителя.

$$m_2 = \frac{n_2 [\text{моль}]}{g_1 [\text{кг}]}.$$

$$\text{Размерность } [m] = \frac{\text{моль}}{\text{кг}}.$$

Моляльная концентрация не зависит от температуры.

Молярная концентрация или молярность.

Молярность – количество вещества (в моль), растворенного в единице объема раствора.

$$C_2 = \frac{n_2}{V_{\text{раствора}}}$$

$$\text{Размерность } [C] = \frac{\text{моль}}{\text{л}} \text{ или } \frac{\text{моль}}{\text{м}^3}; 1 \frac{\text{моль}}{\text{л}} = 1000 \frac{\text{моль}}{\text{м}^3}.$$

Моляльная концентрация зависит от температуры.

Мольная доля

Мольная доля – это отношение количества данного компонента (в моль) к общему количеству веществ в системе.

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}.$$

Если система двухкомпонентная, то

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \text{ и } x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}.$$

Мольная доля безразмерная. Сумма мольных долей всех компонентов в растворе (системе) равна единице:

$$\sum x_i = 1.$$

Процентная концентрация.

Бывает массовой, молярной, объемной.

Массовая процентная концентрация: $\omega = \frac{g_i}{\sum g_i} \cdot 100\%$; $[\omega] = \text{мас.}\%$.

Молярная процентная концентрация: $\omega = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot 100\%$; $[\omega] = \text{мол.}\%$.

Объемная процентная концентрация: $\omega = \frac{V_i}{V_{\text{раствора}}} \cdot 100\%$; $[\omega] = \text{об.}\%$.

1.2. Закон Рауля.

Любая жидкость характеризуется равновесной концентрацией паров над ее поверхностью при данной температуре, которая выражается в виде давления насыщенного пара.

Величина давления насыщенного пара определяется природой жидкости (ее молекулярной массой и энергией межмолекулярного взаимодействия) и температурой. Чем меньше молекулярная масса и слабее сила межмолекулярного взаимодействия, тем жидкость более летучая и, следовательно, она характеризуется более высоким давлением насыщенного пара.

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ ЖИДКОСТЕЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ($P_{0,1}$, мм.рт.ст.)

№ п/п	Жидкость	Температура, °C											
		20	30	40	50	60	70	80	90	100	120	130	150
1	Вода	17,5	31,9	55,4	92,6	149,5	233	355	526	760	1489	2025	3568
ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ													
2	Пентан	422	612	864	1191	1605	2121	2754	3518	4429	6750	8189	11693
3	Гексан	120	186	278	403	570	787	1064	1410	1838	2981	3719	5587
4	Гептан	35	58	92	141	209	302	426	587	792	1369	1757	2779
5	Октан	10,4	18,3	30,9	50	78	118	174	250	350	645	853	1422
АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ													
6	Бензол	74,7	118	181	269	389	547	754	1016	1344	2238	2825	4347
7	Толуол	25,5	39,5	64	98	147	204	299	408	571	973	1350	2058
8	Хлорбензол	8,8	15,5	26	42	65,5	97,9	145	208	293	543	719	1211
9	м-Ксилол	6,1	11,0	18,8	30,9	49,1	75,4	113	164	232	440	589	1006
СПИРТЫ И ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ													
10	Бутиловый спирт	4,4	9,5	18,6	33,7	59,2	112	165	255	386	833	1150	2140
11	Изопропиловый спирт	32,4	59,1	106	177	289	455	692	1021	1460	2790	3800	6906
12	Метиловый спирт	96	160	261	406	625	927	1341	1897	2621	4751	6242	10486
13	Муравьиная кислота	33,1	52,2	82,6	126	190	280	398	552	753	1310	1699	2749
14	Уксусная кислота	11,7	20,6	34,8	56,6	88,9	136	202	294	417	784	1068	1844
15	Этиловый спирт	43,9	78,8	135	222	353	543	813	1187	1692	3223	4320	7601
ЭФИРЫ, КЕТОНЫ, СЕРО- И ХЛОРСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ													
16	Ацетон	185	283	422	613	861	1190	1611	2142	2797	4547	5670	8558
17	Дихлорэтан	60,5	97,7	152	229	338	480	664	906	1220	2050	2580	4122
18	Диэтиловый эфир	437	641	914	1271	1728	2301	3009	3870	4901	7550	9205	13260
19	Хлороформ	106	246	366	526	740	1019	1403	1865	2429	3926	4885	6747

Если раствор состоит из нескольких летучих компонентов, то каждый из них вносит свой вклад в общее давление насыщенных паров. Общее давление

газов складывается из парциальных давлений паров.

Закон Рауля: парциальное давление паров летучего компонента прямо пропорционально его мольной доле в растворе.

$$P_i = P_{0,i} \cdot x_i$$

Если в растворе два летучих компонента А и В, то $x_A + x_B = 1$ и закон Рауля будет выглядеть:

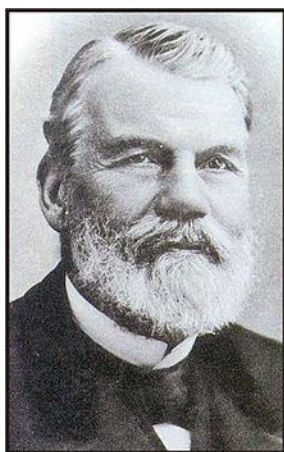
$$P_A = P_{0,A} \cdot x_A \text{ и } P_B = P_{0,B} \cdot x_B.$$

$$P_A = P_{0,A} \cdot (1 - x_B)$$

Если в летучем растворителе (1) растворено нелетучее вещество (2), то давление насыщенного пара растворителя будет также пропорционально мольной доле растворителя в растворе:

$$P_1 = P_{0,1} \cdot (1 - x_2)$$

$$P_1 = P_{0,1} - P_{0,1} \cdot x_2$$



Франсуа Мари Рауль (1830-1901) — французский химик и физик, член-корреспондент Парижской академии наук. Научная деятельность Рауля началась в 1863 г.; его первые исследования относились к переходу химической энергии в энергию электрического тока. В своих исследованиях Рауль пытался объяснить различие между количеством теплоты, выделенным в гальваническом элементе и вычисленным по закону Джоуля-Ленца, различными вторичными процессами. Главной заслугой Рауля стали выполненные им исследования понижения температуры замерзания и понижения упругости пара (повышения температуры кипения) растворителя при введении в него растворенного вещества. Первая часть этих исследований была опубликована в 1882 г., и принадлежит к одним из первых блестящих исследований в области физической химии растворов. Рауль провёл многочисленные измерения температур замерзания и кипения водных и неводных растворов различных веществ и пришёл к выводу: количества различных веществ, которые вызывают одинаковое (по сравнению с чистым растворителем) понижение температуры замерзания или повышение температуры кипения, зависят только от

их молекулярных масс. Законы Рауля дали возможность определять молекулярные массы по понижению температуры замерзания или по повышению температуры кипения разбавленных растворов. Рауль ввёл в химию термин "криоскопия"; сконструировал газовую горелку для газового анализа (1876), усовершенствованную позже Р. В. Бунзеном. Открыл закон понижения сжимаемости растворов с увеличением их концентрации, обнаружил тиофен в техническом бензоле.

Относительное понижение давления насыщенного пара над раствором нелетучего компонента равно его мольной доле в растворе:

$$\frac{P_{0,1} - P_1}{P_{0,1}} = x_2.$$

Растворы, для которых выполняется закон Рауля, называются **идеальными**. Свойства растворов, которые зависят от числа частиц растворенного вещества, но не зависят от их природы, называются **коллигативными свойствами**.

1.3. Криво- и эбулиоскопические эффекты.

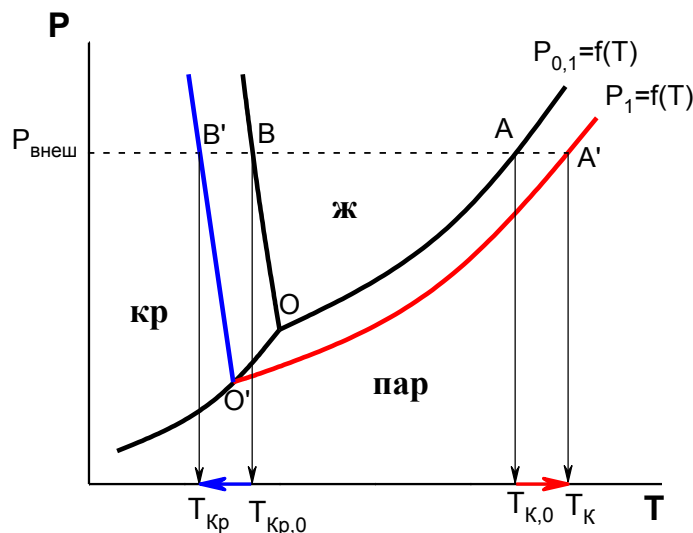
При введении в летучий растворитель нелетучего вещества (например, при растворении глюкозы в воде) согласно закону Рауля, давление насыщенного пара уменьшится пропорционально уменьшению мольной доли растворителя при образовании раствора.

На диаграмме состояния линия зависимости давления насыщенного пара от температуры для чистого растворителя (линия ОА) смещается вниз (линия О'А'), давление насыщенного пара над раствором во всем диапазоне температур уменьшается. При внешнем давлении $P_{\text{внеш}}$ температура кипения чистого растворителя составляет $T_{K,0}$. При температуре $T_{K,0}$ раствор кипеть не будет, т.к. перестает выполняться условие кипения жидкости ($P_{\text{нас.пара}} = P_{\text{внеш}}$). Для того, чтобы раствор закипел необходимо его нагреть до температуры T_K . При температуре T_K давление насыщенного пара становится равным внешнему давлению (выполняется условие кипения жидкости), раствор начинает кипеть.

Эбулиоскопический эффект (от лат. *ebullio* — «кипеть» и др.-греч. *σκοπέω* — «наблюдаю») – это эффект повышения температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя.

Величина эбулиоскопического эффекта равна разности между температурой кипения раствора и температурой кипения чистого растворителя при данном давлении:

$$\Delta T_{Kun} = T_K - T_{K,0}$$



Как следует из рисунка, при образовании раствора происходит смещение тройной точки и линии плавления (ОВ). Температура кристаллизации раствора (T_{Kp}) при внешнем давлении $P_{\text{внеш}}$ смещается в отрицательную область по сравнению с температурой кристаллизации чистого растворителя ($T_{Kp,0}$).

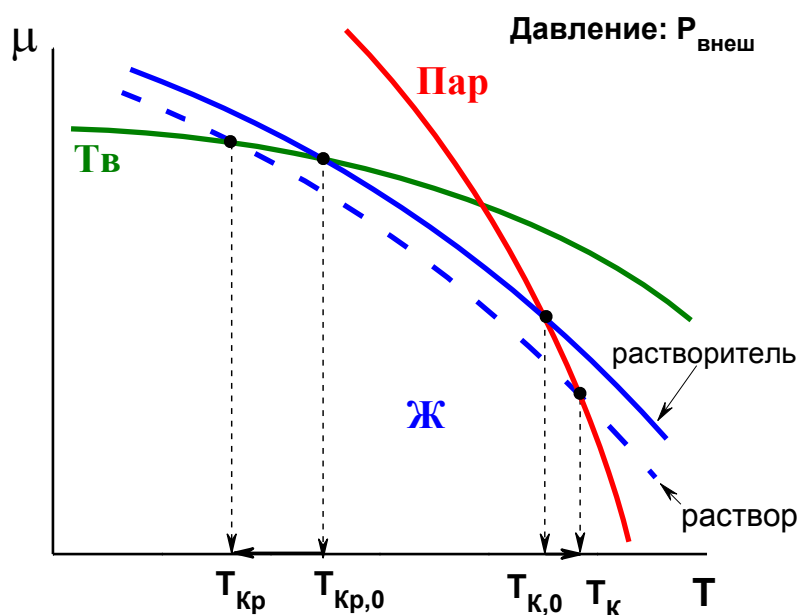
Криоскопический эффект (от греч. *κρύο* — «холод» и *σκοπέω* — «наблюдаю») – это эффект понижения температуры кристаллизации раствора по сравнению с температурой кристаллизации чистого растворителя.

сравнению с температурой кристаллизации чистого растворителя.

Величина криоскопического эффекта равна разности между температурой кристаллизации чистого растворителя и температурой кристаллизации раствора при данном давлении:

$$\Delta T_{кр} = T_{кр} - T_{кр,0}$$

При введении постороннего вещества в растворитель происходит уменьшение химического потенциала растворителя в растворе. Линия зависимости химического потенциала растворителя от температуры смещается вниз:



Величина крио- и эбулиоскопических эффектов прямо пропорциональна моляльной концентрации растворенного нелетучего компонента:

$$\Delta T_{кр} = K \cdot m_2;$$

$$\Delta T_{кун} = E \cdot m_2,$$

где m_2 – моляльная концентрация растворенного компонента, моль/кг; K – криоскопическая постоянная; E – эбулиоскопическая постоянная.

Криоскопическая постоянная численно равна понижению температуры кристаллизации одномоляльного раствора по сравнению с температурой кристаллизации чистого растворителя.

Эбулиоскопическая постоянная численно равна повышению температуры кипения одномоляльного раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя.

Размерность криоскопической и эбулиоскопической постоянных:

$$[K; E] = \frac{\text{кг} \cdot \text{К}}{\text{моль}}.$$

Криоскопическая и эбулиоскопическая постоянные не зависят от природы растворенного вещества (коллигативное свойство), а зависят только от природы растворителя. Эти константы могут быть рассчитаны теоретически:

$$K = \frac{R \cdot T_{кр,0}^2 \cdot M_1}{\Delta H_{кр} \cdot 1000},$$

где, $T_{кр,0}$ – температура кристаллизации чистого растворителя, К; $\Delta H_{кр}$ – молярная теплота кристаллизации чистого растворителя, Дж/моль; M_1 – молекулярная масса растворителя, г/моль;

$$E = \frac{R \cdot T_{кип,0}^2 \cdot M_1}{\Delta H_{исп} \cdot 1000},$$

где, $T_{кип,0}$ – температура кипения чистого растворителя, К; $\Delta H_{исп}$ – молярная теплота испарения чистого растворителя, Дж/моль; M_1 – молекулярная масса растворителя, г/моль.

Для воды: $K=1,86$; $E=0,512$ кг·К/моль.

На основании описанных эффектов разработаны методы изучения растворов – криоскопия и эбулиоскопия.

Криоскопия – метод исследования растворов, в основе которого лежит измерение понижения температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя.

Эбулиоскопия – метод исследования растворов, основанный на измерении повышения их температуры кипения по сравнению с чистым растворителем.

Эти методы используются для определения молекулярной массы растворенного вещества, активности растворителя, степени диссоциации и изотонического коэффициента.

Зная, например, криоскопическую постоянную растворителя можно найти молекулярную массу неизвестного вещества (неэлектролита):

$$M_2 = \frac{1000 \cdot K \cdot g_2}{g_1 \cdot \Delta T_{кр}},$$

где, M_2 – молекулярная масса неизвестного вещества, г/моль; K – криоскопическая постоянная растворителя; g_2 – масса навески неизвестного вещества, г; g_1 – масса растворителя, г; $\Delta T_{кр}$ – величина криоскопического эффекта.

1.4. Растворимость газов в жидкостях. Закон Генри.

Растворимостью газа в жидкости называется его концентрация в насыщенном растворе, находящемся в равновесии с газовой фазой.

Если растворенное вещество характеризуется большим давлением насыщенного пара по сравнению с давлением насыщенного пара растворителя ($P_B \gg P_A$) и при этом оба компонента раствора химически инертны, то растворение такого газообразного вещества в жидкости подчиняется **закону Генри**.

Закон Генри: при постоянной температуре давление летучего (газообразного) компонента P_B прямо пропорционально его мольной доле x_B в растворе:

$$P_B = K_H \cdot x_B,$$

где, K_H – постоянная Генри.

Значения констант некоторых газов для водных растворах при 298К, приведены в таблице:

Газ	H ₂	He	Ar	N ₂	O ₂	CO ₂
K_H	1311	2649	662	1610	773	29,3

Другая формулировка закона Генри: при постоянной температуре и не высоком давлении растворимость газа в данной жидкости прямо пропорциональна давлению этого газа над раствором.

$$x_B = \frac{P_B}{K_H}.$$

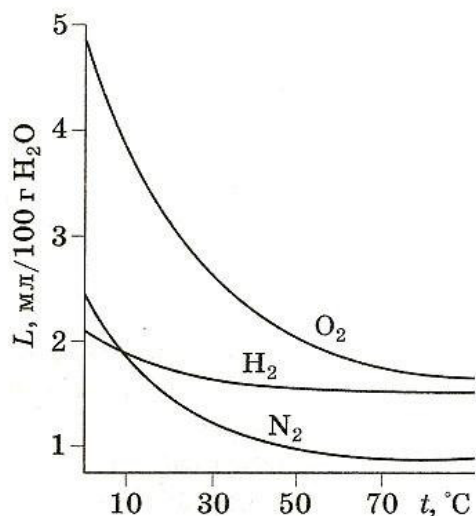
Уильям Генри (1774 – 1836) — британский химик. Родился в Манчестере, Англия. Уильям Генри был отдан в обучение Томасу Персивалю, а затем работал с Джоном Ферриаром в больнице Манчестера. Он начал изучать медицину в Эдинбурге в 1795 году, став врачом в 1807 году, но из-за плохого здоровья прервал свою практику в качестве врача и посвятил всё свое время главным образом химическим исследованиям, особенно связанным с газами. Одна из его самых известных работ (опубликовано в Философских трудах королевского общества, 1803 год) описывает эксперименты с количеством газов, поглощаемых водой при различных температурах и при различных давлениях. Его результаты известны сегодня как закон Генри. Его другие исследования были связаны с анализом газов, огнеупорным газом, светильным газом, изучением состава соляной кислоты и аммиака и дезинфекцией посредством высоких температур. Его сочинение *Elements of Experimental Chemistry* (1799) пользовалось большой популярностью в его время, выдержав одиннадцать изданий в течение 30 лет. Он был одним из основателей Института механики, который впоследствии стал Университетом Манчестерского института науки и технологии.



Растворение смеси газов в жидкостях подчиняется закону Дальтона:

Закон Дальтона: При растворении смеси газов в жидкости растворимость каждого компонента пропорциональна его парциальному давлению.

Для абсолютного большинства газов растворение в воде является экзотермическим процессом. При повышении температуры константа Генри растет, а растворимость газов в жидкостях уменьшается.



Газ	ΔH , кДж/моль
O ₂	-12,1
H ₂	-3,8
N ₂	-10,5

Аномально высокая растворимость газов в жидкостях обычно обуславливается их специфическим взаимодействием с растворителем – образованием химического соединения (для NH₃) или диссоциацией в растворе на ионы (для HCl). Газы, молекулы которых неполярны, растворяются, как правило, лучше в неполярных жидкостях – и наоборот.

Количество объемов газа V_Г, растворяющегося в одном объеме воды при температуре 293 К и давлении 1 атм (1,01·10⁵ Па):

Газ	He	N ₂	H ₂	O ₂	H ₂ S	NH ₃
V _Г	0,0088	0,0157	0,0182	0,0310	0,282	702

Растворимость газов в растворах электролитов меньше, чем в чистом растворителе (эффект высаливания). Для водных растворов была эмпирически установлена следующая закономерность, называемая уравнением Сеченова:

$$\lg \frac{x_0}{x_c} = K \cdot C,$$

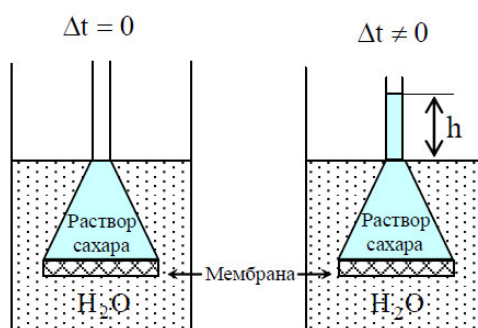
где, x₀ – растворимость газа в чистом растворителе; x_с – растворимость газа в растворе электролита, концентрацией С; К – постоянная, зависящая от природы газа и температуры.

Явление «высаливания» связано с тем, что ионы, образовавшиеся при диссоциации электролита, взаимодействуют с полярными молекулами воды и не взаимодействуют с неполярными молекулами газа, что и приводит к уменьшению растворимости газа. Высаливающее действие иона повышается с ростом заряда и уменьшается с увеличением радиуса иона.

1.5. Осмос.

Осмос – это явление самопроизвольного проникновения растворителя в раствор, отделенный от него полупроницаемой перегородкой (мембраной), через которую может проникать растворитель, но не может проходить растворенное вещество.

Осмотическое давление впервые исследовал в 1748 году французский физик Нолле в опыте с полупроницаемой перегородкой из бычьего пузыря. Пузырь затыкивал нижний конец воронки с водным раствором сахара, погружённой в сосуд с чистой водой. Молекулы воды могут проходить через стенки пузыря, а большие по размеру молекулы сахара – нет. Вследствие различия концентраций молекул воды в воронке и вне её, они диффундируют через мембрану внутрь воронки. В результате уровень раствора в ней повышается до значения h :



Осмос количественно характеризуется величиной **осмотического давления**.

Осмотическое давление (π) равно избыточному внешнему давлению, которое нужно приложить к раствору, чтобы прекратился осмос, и в системе установилось равновесие.

Величина осмотического давления для идеальных растворов рассчитывается по уравнению Вант-Гоффа:

$$\pi = C \cdot R \cdot T,$$

где, π – осмотическое давление, Па; C – молярная концентрация, моль/м³; T – температура, К.

Если мембраной разделить два раствора глюкозы с разной концентрацией, то через мембрану в обоих направлениях будут проходить только молекулы воды. В результате в более разбавленном растворе концентрация глюкозы повысится, а в более концентрированном, наоборот, понизится. Когда концентрация глюкозы в обоих растворах станет одинаковой, наступит равновесие.

Осмос, направленный внутрь ограниченного объёма жидкости, называется **эндосмосом**, наружу – **экзосмосом**.

Явление осмоса играет важную роль во многих химических и

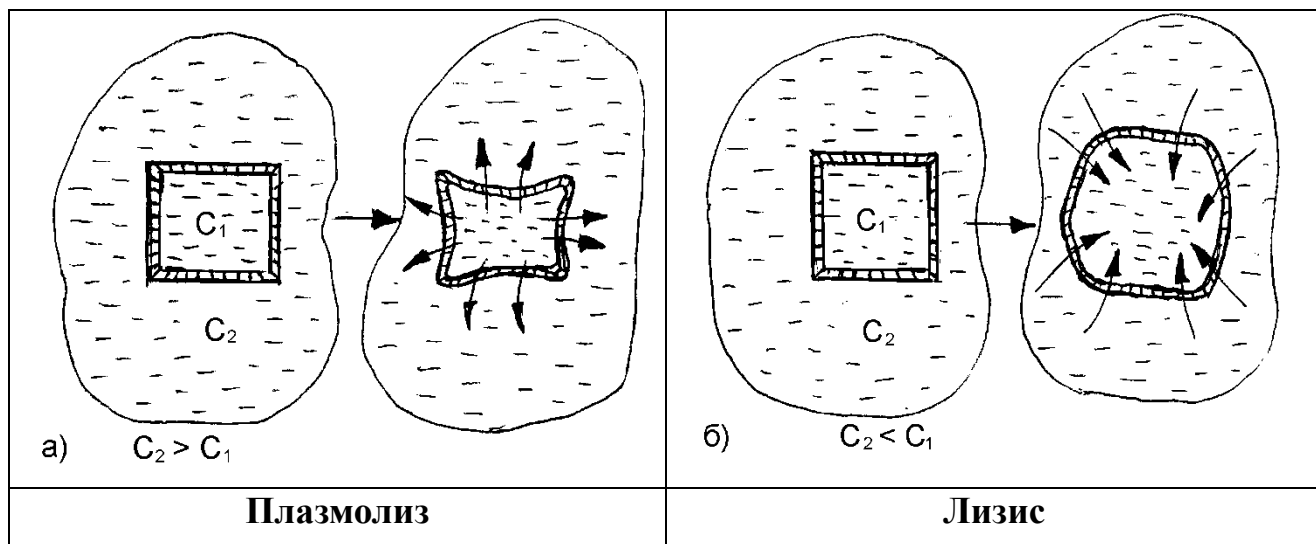
биологических системах. Благодаря осмосу регулируется поступление воды в клетки и межклеточные структуры. Упругость клеток (**тургор**), обеспечивающая эластичность тканей и сохранение определенной формы органов, обусловлена осмотическим давлением. Животные и растительные клетки имеют оболочки или поверхностный слой протоплазмы, обладающие свойствами полупроницаемых мембран. При помещении этих клеток в растворы с различной концентрацией наблюдается осмос.

Растворы, имеющие одинаковое осмотическое давление, называются **изотоническими**. Если два раствора имеют различное осмотическое давление, то раствор с большим осмотическим давлением является **гипертоническим** по отношению ко второму, а второй – **гипотоническим** по отношению к первому.

При помещении клеток в изотонический раствор они сохраняют свой размер и нормально функционируют.

При помещении клеток в гипертонический раствор вода из клеток уходит в более концентрированный раствор, и наблюдается сморщивание (высушивание) клеток. Это явление называется **плазмолизом**.

При помещении клеток в гипотонический раствор вода из менее концентрированного внешнего раствора переходит внутрь клеток, что приводит к их набуханию, а затем к разрыву оболочек и вытеканию клеточного содержимого. Такое разрушение клеток называется **лизисом**, в случае эритроцитов этот процесс называется **гемолизом**. Кровь с клеточным содержимым, выходящим наружу при гемолизе, за свой цвет называется лаковой кровью.



Биологические жидкости человека (кровь, лимфа, тканевые жидкости) представляют собой водные растворы низкомолекулярных соединений – NaCl, KCl, CaCl₂, высокомолекулярных соединений – белков, полисахаридов, нуклеиновых кислот и форменных элементов – эритроцитов, лейкоцитов, тромбоцитов. Их суммарным действием определяется осмотическое давление биологических жидкостей.

Осмотическое давление крови человека при 310 К (37⁰С) составляет 780 кПа (7,7 атм). Такое же давление создает и 0,9%-ный водный раствор NaCl (9 г/л или 0,15 моль/л), который, следовательно, изотоничен с кровью (физиологический раствор). Однако в крови кроме ионов Na⁺ и Cl⁻ имеются и другие ионы, а также ВМС и форменные элементы. Поэтому в медицинских целях более правильно использовать растворы, содержащие те же компоненты и в том же количестве, что и входящие в состав крови. Эти растворы применяют в качестве кровезаменителей в хирургии.

Человеческий организм, помимо осмотического давления, характеризуется постоянством (гомеостазом) и других физико-химических показателей крови например кислотности. Допустимые колебания осмотического давления крови весьма незначительны и даже при тяжелой патологии не превышают нескольких десятков кПа.

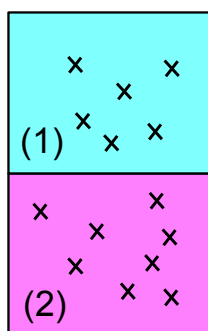
При различных процедурах в кровь человека и животных в больших количествах можно вводить только изотонические растворы.

При больших потерях крови (например, после тяжелых операций, травм) больным вводят по несколько литров изотонического раствора для возмещения потери жидкости с кровью.

Явление осмоса широко используют в медицинской практике. Так, в хирургии применяют гипертонические повязки (марлю, смоченную в гипертоническом 10%-ном растворе NaCl), которые вводят в гнойные раны. По закону осмоса ток жидкости раны через марлю направляется наружу, в результате чего рана постоянно очищается от гноя, микроорганизмов и продуктов распада.

У растений клетки используют осмос для увеличения объема вакуоли. Увеличенный объем вакуоли распирает стенки клетки, тем самым, изменяя тургорное давление. Благодаря этому растение становится более упругим. Хорошая упругость делает растения не только более стойкими к ветру, механическим нагрузкам, но и позволяет многим растениям осуществлять движения и перемещения. Пример движения усов гороха или других лазающих растений известен многим. Все это становится возможным благодаря явлению осмоса. Используя осмос, растения делают в клетках запасы сахарозы. Изменяя концентрацию сахарозы в самой цитоплазме, клетки способны регулировать осмос.

1.6. Закон распределения. Экстракция.



$x \leftarrow 3$

Если взять две практически нерастворимых друг в друге жидкости (растворителя) и вещество, способное растворяться в них, то в системе установится равновесие:

$$\mu_{3(1)} = \mu_{3(2)}$$

Где $\mu_{3(1)}$ - химический потенциал компонента 3 в растворителе (1), а $\mu_{3(2)}$ - химический потенциал компонента 3 в растворителе (2).

$$\mu_{3(1)}^0 + RT \ln a_{3(1)} = \mu_{3(2)}^0 + RT \ln a_{3(2)},$$

где $a_{3(1)}$ и $a_{3(2)}$ - активности компонента (3) в растворителе (1) и (2) соответственно; $\mu_{3(1)}^0$ и $\mu_{3(2)}^0$ - стандартные химические потенциалы.

Преобразуем последнее уравнение:

$$\ln \frac{a_{3(2)}}{a_{3(1)}} = \frac{1}{RT} (\mu_{3(1)}^0 - \mu_{3(2)}^0).$$

$$\frac{a_{3(2)}}{a_{3(1)}} = K$$

K – коэффициент распределения компонента.

Если в одной из фаз происходит ассоциация или диссоциация вещества, то выражение для коэффициента распределения принимает вид:

$$K = \frac{a_{3(2)}}{a_{3(1)}^n} \text{ или } a_{3(2)} = K \cdot a_{3(1)}^n$$

После логарифмирования получим уравнение в линейном виде:

$$\ln a_{3(2)} = \ln K + n \cdot \ln a_{3(1)} \text{ или } \ln C_{3(2)} = \ln K + n \cdot \ln C_{3(1)}.$$

Если построить графическую зависимость $\ln C_{3(2)} - \ln C_{3(1)}$, то можно определить K и n .

Закон распределения: отношение концентраций (активностей) третьего компонента в двух жидких фазах при данной температуре есть величина постоянная и не зависящая от исходной концентрации.

Экстракцией называется извлечение растворенного вещества из раствора при помощи другого растворителя (экстрагента), практически не смешивающегося с первым.

Рассчитаем массу экстрагируемого вещества (g_n), которая остается в растворе 1 после n экстракций одинаковыми порциями экстрагента (V_2), если g_0 – начальная масса экстрагируемого вещества в растворе 1, объемом V_1 .

1-я экстракция:

$$K = \frac{C_2}{C_1} = \frac{g_0 - g_1}{g_1} \cdot \frac{V_1}{V_2}; \quad g_1 = g_0 \cdot \frac{V_1}{V_1 + K \cdot V_2}.$$

2-я экстракция:

$$K = \frac{C_2}{C_1} = \frac{g_1 - g_2}{g_2} \cdot \frac{V_1}{V_2}; \quad g_2 = g_1 \cdot \frac{V_1}{V_1 + K \cdot V_2} = g_0 \left(\frac{V_1}{V_1 + K \cdot V_2} \right)^2.$$

3-я экстракция:

$$g_3 = g_0 \left(\frac{V_1}{V_1 + K \cdot V_2} \right)^3.$$

n -я экстракция:

$$g_n = g_0 \left(\frac{V_1}{V_1 + K \cdot V_2} \right)^n.$$

Если провести экстракцию в один прием одной порцией экстрагента $V=nV_2$, то в исходном растворе останется экстрагируемого компонента:

$$g_1 = g_0 \cdot \frac{V_1}{V_1 + K \cdot nV_2}.$$

При одинаковом объеме затраченного экстрагента $g_n \ll g_1$.

Золотое правило экстракции: для более полного извлечения растворенного вещества из раствора при помощи другого растворителя экстракцию необходимо проводить небольшими порциями экстрагента как можно большее число раз.

ПРИМЕР.

Пусть в 1000 мл воды растворено 0,1 г. I_2 . В качестве экстрагента возьмем сероуглерод (CS_2) общим объемом 10 мл. Коэффициент распределения при $20^\circ C$ составляет $K=590$.

1. Найдем массу йода, которая останется в воде после экстракции в один прием 10 мл сероуглерода.

$$g_1 = g_0 \cdot \frac{V_1}{V_1 + K \cdot V_2} = 0,1 \cdot \frac{1000}{1000 + 590 \cdot 10} = 0,015 \text{ г.}$$

2. Найдем массу йода, которая останется в воде после экстракции в два приема по 5 мл сероуглерода.

$$g_2 = g_0 \cdot \left(\frac{V_1}{V_1 + K \cdot V_2} \right)^2 = 0,1 \left(\frac{1000}{1000 + 590 \cdot 5} \right)^2 = 0,0064 \text{ г}.$$

3. Найдем массу йода, которая останется в воде после экстракции в пять приемов по 2 мл сероуглерода.

$$g_5 = g_0 \cdot \left(\frac{V_1}{V_1 + K \cdot V_2} \right)^5 = 0,1 \left(\frac{1000}{1000 + 590 \cdot 2} \right)^5 = 0,002 \text{ г}.$$

Таким образом, при экстракции в один прием мы можем извлечь $0,1 - 0,015 = 0,085$ (85%) г йода, а в пять приемов $0,1 - 0,002 = 0,098$ г (98%) йода.

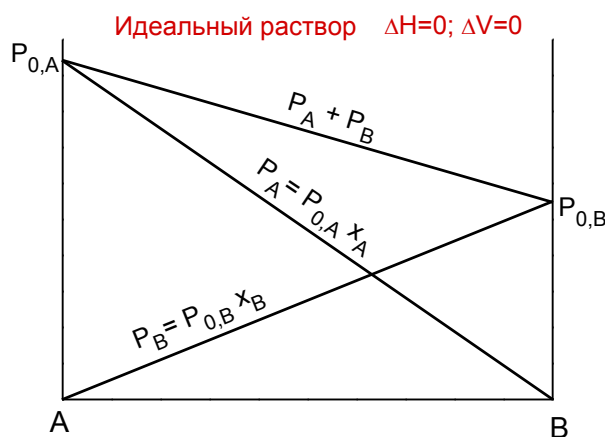
2. АНАЛИЗ ДИАГРАММ КИПЕНИЯ. ПЕРЕГОНКА.

2.1. Отклонения от закона Рауля.

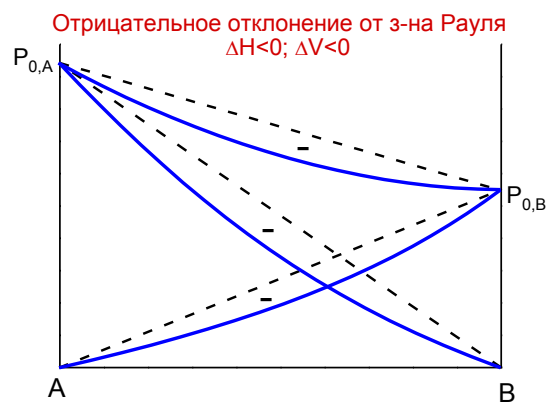
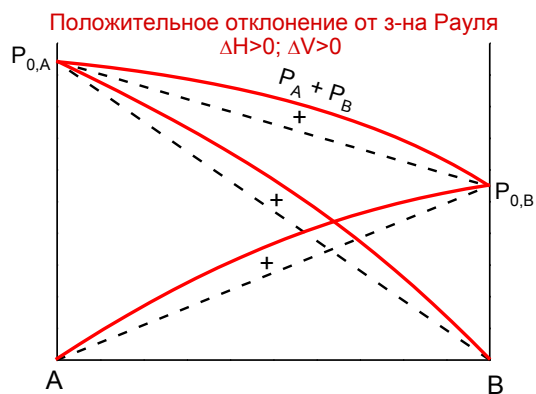
Подчинение всех компонентов раствора закону Рауля во всей области концентраций наблюдается редко, поэтому к идеальным растворам можно отнести лишь небольшое число летучих смесей.

Неидеальные растворы не подчиняются закону Рауля во всем диапазоне составов и проявляют либо *положительные*, либо *отрицательные отклонения* от него.

Если в растворе энергии взаимодействия между однородными молекулами *больше*, чем между разнородными, то образование раствора обычно сопровождается поглощением тепла ($\Delta H > 0$) и увеличением объема $V_{p-ра} > V_A + V_B$. Это облегчает процесс испарения, и экспериментально определенные значения давления пара оказываются выше рассчитанных по закону Рауля – раствор проявляет *положительные отклонения* от закона Рауля. В этом случае температура кипения в этих системах ниже, чем в идеальных. Такие растворы встречаются часто. К их числу относятся, например, смеси этиловый эфир – этанол, ацетон – сероуглерод, бензол – ацетон и др.

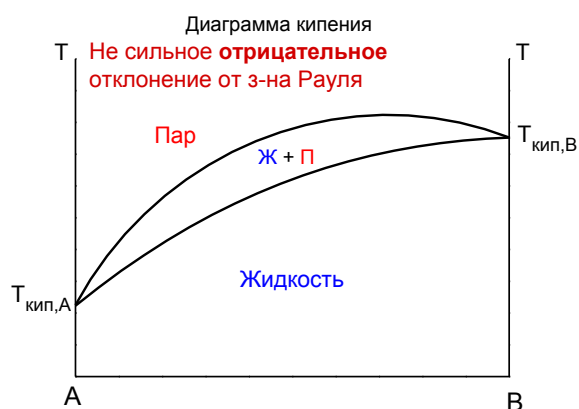
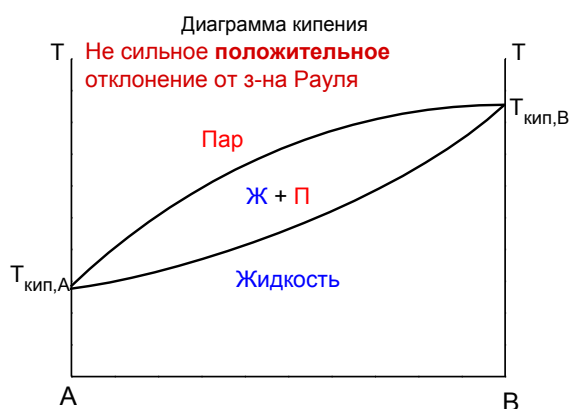
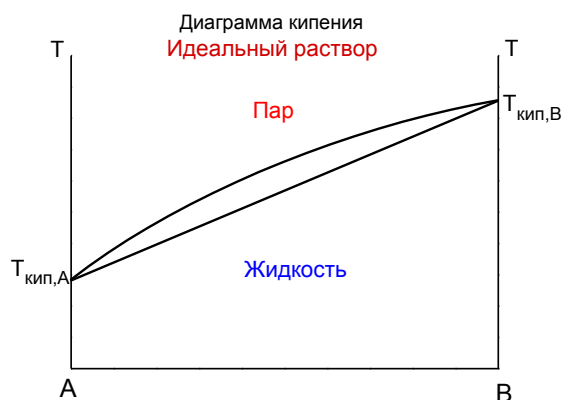


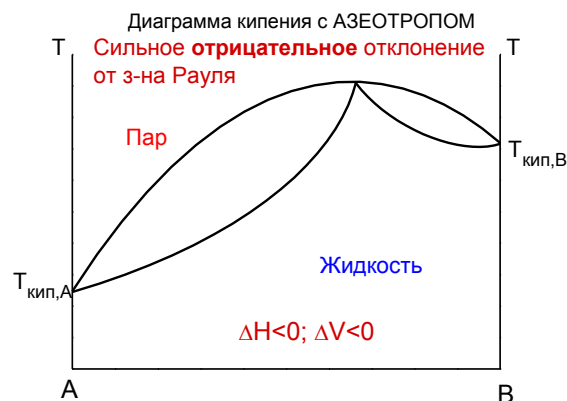
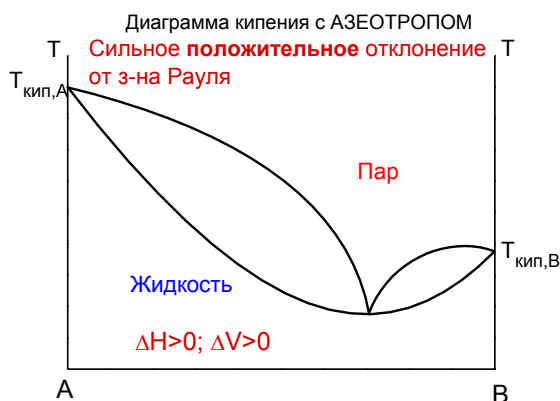
Если в растворе энергии взаимодействия между однородными молекулами *меньше*, чем между разнородными, то образование раствора обычно сопровождается выделением тепла ($\Delta H < 0$) и уменьшением объема $V_{p-ра} < V_A + V_B$. Это затрудняет процесс испарения, и экспериментально определенные значения давления пара оказываются ниже рассчитанных по закону Рауля – раствор проявляет *отрицательные отклонения* от закона Рауля. Температура кипения в этих системах выше, чем в идеальных. Такие растворы встречаются сравнительно редко. К их числу относятся, например, смеси вода – серная кислота, вода – азотная кислота, хлороформ – бензол и др.



Существуют растворы (например, пиридин – вода, ацетонитрил – вода), для которых в различных областях концентраций знак отклонения от закона Рауля различен.

У многих изученных смесей положительные или отрицательные отклонения от закона Рауля настолько велики, что на кривой зависимости давления насыщенного пара от состава раствора появляется экстремальная точка (максимум или минимум соответственно).





Соотношения между составами равновесных растворов и их паров, а также общим давлением пара над раствором были установлены независимо друг от друга Д.П.Коноваловым и Дж.Гиббсом в 1881 г. и носят название их законов.

Первый закон Гиббса - Коновалова: Пар относительно (по сравнению с раствором) богаче тем компонентом, прибавление которого к раствору повышает общее давление пара или при данном давлении пара понижает температуру кипения раствора.

Данный закон описывает процесс фракционной перегонки, когда, многократно испаряя жидкость, можно практически полностью разделить два компонента.

Второй закон Гиббса - Коновалова: В точках экстремумов давлений пара (или температур кипения) составы пара и сосуществующей с ним в равновесии жидкости совпадают.

Смеси, у которых раствор и пар одинаковы по составу, называются азеотропными (постоянно кипящими).

Примерами азеотропных смесей с минимумами на кривых кипения являются растворы, содержащие H_2O и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (96,5%); CHCl_3 и CH_3OH (40%) и др. Примерами растворов с максимумами на кривых кипения являются растворы, содержащие H_2O и HCl (20мас.%), H_2O и HNO_3 (68мас.%), CHCl_3 и CH_3COCH_3 (30мас.%) и др. Разделить азеотропные смеси путем перегонки невозможно, т.к. при кипении состав пара равен составу равновесной с ним жидкости. Азеотропные смеси разделяют обычно или химическим путем, или экстракцией третьим компонентом.

2.2. Диаграмма кипения жидкостей неограниченно растворимых друг в друге без азеотропа.

Диаграммы такого типа образуют вещества не сильно отличающиеся по своим химическим свойствам. Для таких систем характерно не слишком сильное отклонение от закона Рауля, т.е. подобные бинарные растворы ведут себя практически как идеальные.

Построение и анализ плоских диаграмм равновесия состав – свойство для

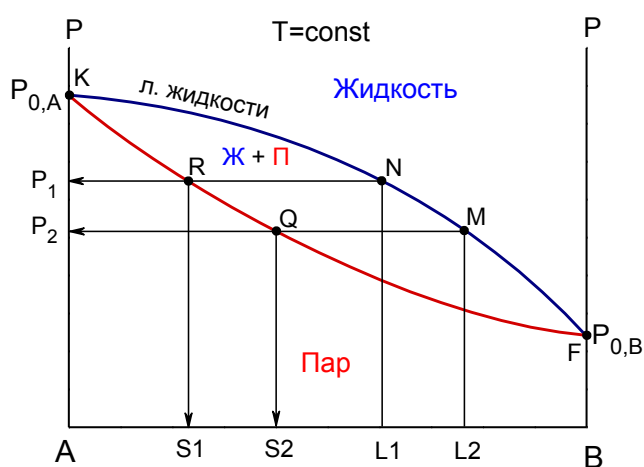
двухкомпонентных гетерогенных систем жидкость–пар базируются на тех же принципах, что и для систем жидкость–твердое. Но вследствие большого влияния давления на процессы испарения и конденсации необходимо, наряду с диаграммами состав–температура, рассматривать еще и диаграммы состав–давление.

Таким образом, диаграммы кипения представляются в виде:

1. Зависимости давление–состав при постоянной температуре;
2. Зависимость температура–состав при постоянном давлении.

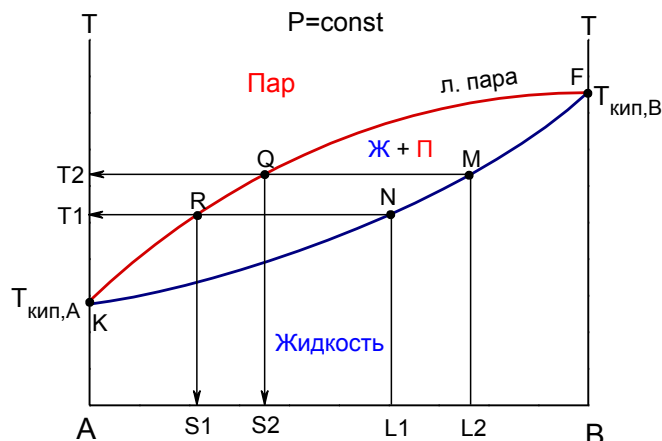
Оба типа диаграмм связывает между собой условие кипения жидкости.

Рассмотрим диаграмму состояния, полученную при постоянной температуре.



Кривая KNMF представляет собой зависимость давления насыщенного пара от состава раствора (**линия жидкости**); над кривой находится область, отвечающая жидкой фазе. Кривая KRQF представляет собой зависимость давления насыщенного пара от состава пара (**линия пара**); под кривой находится область, отвечающая газообразной фазе. Область между кривыми – область гетерогенности системы, здесь в равновесии находится жидкость+пар. Как видно из диаграммы, раствору состава L1 отвечает равновесный пар состава S1 (точки N и R), давление которого равно P_1 , а раствору состава L2 – равновесный пар состава S2 (точки M и Q) давление которого равно P_2 . Таким образом, увеличение концентрации компонента B в жидкой фазе приводит к уменьшению общего давления пара, и в соответствии с 1-м законом Коновалова равновесный пар содержит больше компонента A, чем раствор.

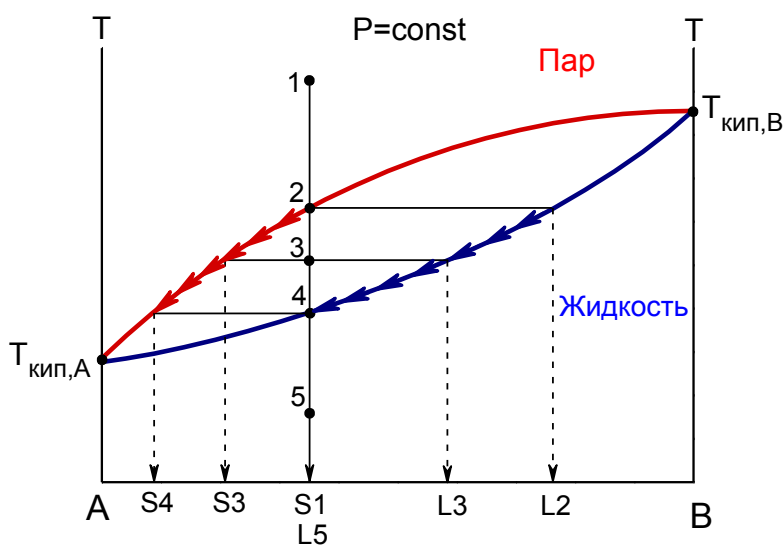
Также диаграмма кипения, полученная при постоянном давлении, будет иметь обратный вид:



Здесь кривая K N M F представляет собой зависимость температуры кипения от состава раствора (**линия жидкости**); под кривой находится область, отвечающая жидкой фазе. Кривая K R Q F представляет собой зависимость температуры кипения раствора от состава пара (**линия пара**); над кривой находится область, отвечающая газообразной фазе. Область между кривыми – область гетерогенности системы.

Как видно из диаграммы, раствор состава L1 имеет температуру кипения T1 (точка N), а находящийся с ним в равновесии пар – состав S1 (точка R), т.е. пар обогащён компонентом А, добавление которого к раствору понижает температуру кипения раствора. Рассмотрим систему общего состава L2, находящуюся при температуре T2 (точка M). Равновесная жидкая фаза (точка M) будет иметь состав L2, а равновесный пар – состав S2 (точка Q).

Пример анализа диаграммы кипения неограниченно растворимых компонентов.



Точка 1. Система гомогенная ($\Phi=1$): пар, состава S1. Число степеней свободы $C = 2 - 1 + 1 = 2$ – система бивариантна.

Точка 2. В данной точке из пара появляются первые капли жидкости,

состава $L2$. Система становится моновариантной $C = 2 - 2 + 1 = 1$.

Точка 3. По мере охлаждения системы увеличивается масса жидкой фазы, состав которой непрерывно изменяется вдоль линии жидкости (сини стрелки), а фаза пар изменяет свой состав по линии пара (красные стрелки).

В точке 2 система гетерогенна ($\Phi=2$): пар, состава $S3$ и жидкость, состава $L3$.

Система моновариантна $C = 2 - 2 + 1 = 1$.

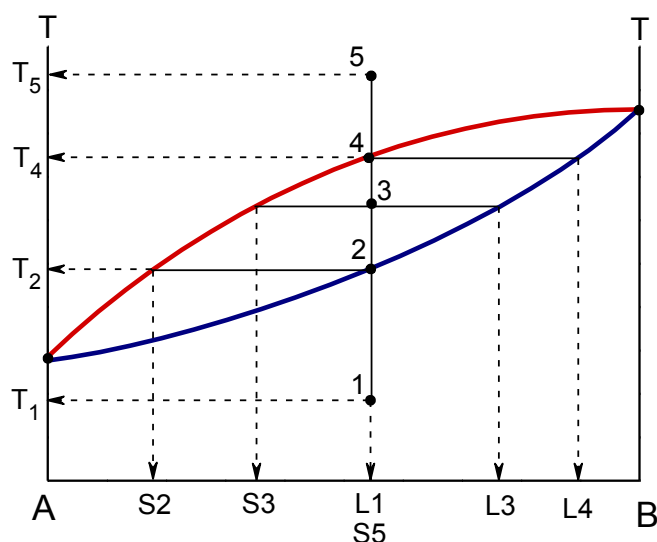
Точка 4. В этой точке исчезает последняя порция пара, который максимально обогащен компонентом с минимальной температурой кипения.

Система гетерогенна ($\Phi=2$): пар, состава $S4$ и жидкость, состава

Система моновариантна $C = 2 - 2 + 1 = 1$.

Точка 5. Система представляет собой жидкость, состава $L5$.

Рассмотрим анализ диаграммы кипения в процессе нагревания жидкости исходного состава $L1$ от температуры T_1 до T_5 :



В фигуративной **точке 1** система представляет собой жидкость, состава $L1$. При температуре T_2 (в **точке 2**) появляются первые пузырьки пара (жидкость начинает кипеть), состава $S2$, максимально обогащенные компонентом с минимальной температурой кипения.

По мере выкипания жидкости растет температура, изменяется ее состав и состав равновесного с ней пара. В **точке 3** система гетерогенна ($\Phi=2$): пар, состава $S3$ и жидкость, состава $L3$.

При температуре T_4 исчезает последняя капля жидкости, которая имеет состав $L4$. Далее следует нагревание пара до T_5 .

2.3. Диаграмма кипения жидкостей неограниченно растворимых друг в друге с азеотропом.

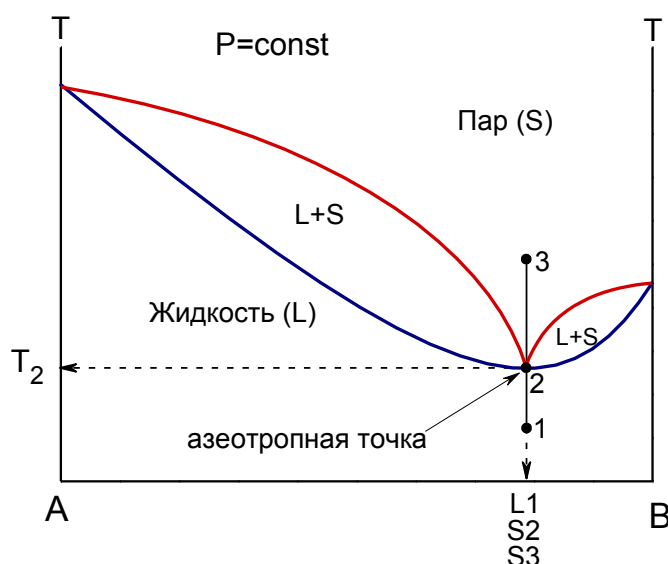
Анализ диаграммы подобного типа, когда составы пара или жидкости не равны азеотропным, не отличается от анализа диаграммы без азеотропа.

Система азеотропного состава ведет себя как однокомпонентная и состав пара равен составу равновесной с ним жидкости. При расчете числа степеней свободы в азеотропной точке в уравнение фаз Гиббса подставляется $K=1$:

$$C = 1 - 2 + 1 = 0.$$

Жидкость азеотропного состава кипит при постоянной температуре.

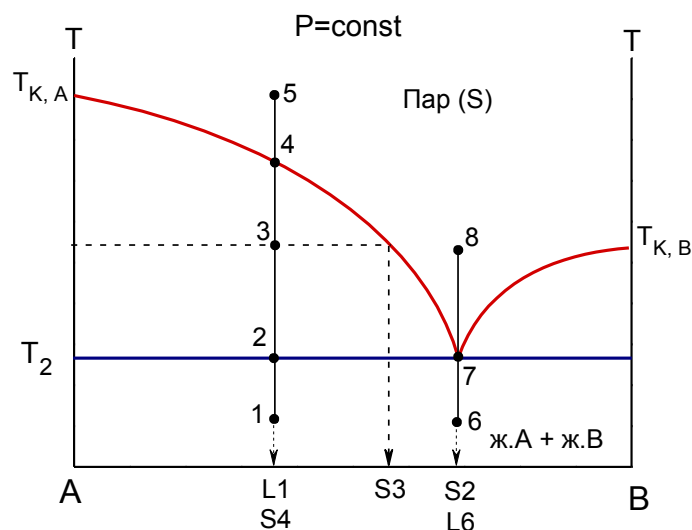
Нагреем жидкость азеотропного состава $L1$. При температуре T_2 , соответствующей азеотропной точке, жидкость начинает кипеть. Состав пара равен составу жидкости $L1=S2$. Пока не выкипит последняя капля жидкости температура будет постоянной T_2 . После исчезновения последней капли жидкости происходит нагревание пара.



2.4. Диаграмма кипения нерастворимых друг в друге жидкостей

Анализ диаграммы кипения нерастворимых друг в друге жидкостей аналогичен анализу диаграмм плавкости неизоморфно плавящихся веществ.

Анализ подобной диаграммы рассмотрим на примере нагревания жидкости общего состава $L1$ и $L6$.



Точка 1. Система гетерогенная (эмульсия), состоит из жидкости А и жидкости В. Общий состав системы L1. $\Phi=2$. $C = 2-2+1=1$.

При нагревании системы кипение начинается при температуре T_2 . Начинается превращение жидкости А и жидкости В в пар. Причем система будет оставаться в точке 2 до тех пор, пока полностью не исчезнет жидкость В. Состав равновесного пара будет S2.

Точка 2. Система гетерогенна, $\Phi=3$: ж.А + ж.В + пар, состава S2. $C=2-3+1=0$.

Как только полностью выкипит жидкость В, продолжается нагревание и превращение жидкости А в пар. Состав пара будет постепенно обогащаться компонентом А и по мере нагревания системы будет изменяться по линии пара из точки 7 в точку 4.

Точка 3. Система гетерогенна, $\Phi=2$: ж.А + пар, состава S3. $C=2-2+1=1$.

В точке 4 исчезает последняя капля (порция) жидкости А. Пар будет иметь состав S4. И далее следует нагревание пара, состава S4.

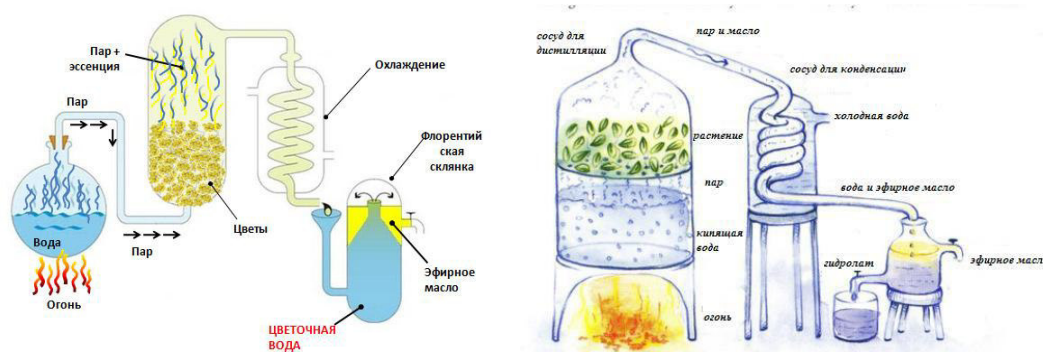
При нагревании исходной жидкости состава L6 (точка 6) кипение начинается и продолжается до полного превращения системы в пар при температуре T_2 . Кипение сопровождается одновременным превращением жидкости А и В в пар. Система ведет себя как однокомпонентная. На кривой нагревания будет наблюдаться только площадка температуры T_2 .

Как видно из анализа диаграммы температура кипения подобной системы гораздо ниже температур кипения чистых компонентов. Причем температура кипения будет оставаться минимальной и постоянной пока полностью не выкипит один из компонентов.

Такое поведение нерастворимых жидкостей используется при проведении перегонки с водяным паром.

Перегонка с водяным паром применяется в лабораторной практике и в химической технологии для очистки высококипящих веществ (которые нерастворимы в воде), в особенности для жидкостей, которые разлагаются при температуре кипения в чистом виде, но еще устойчивы при температуре около 100 °С. Перегонку с водяным паром можно проводить и под вакуумом, если необходимо снизить температуру перегонки для предохранения жидкости от разложения.

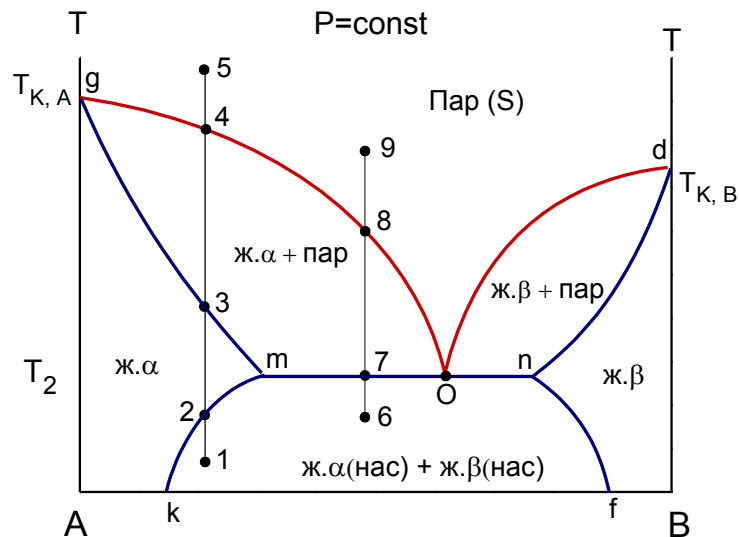
С помощью перегонки с водяным паром получают эфирные масла из растительного сырья.



2.5. Диаграмма кипения ограниченно растворимых друг в друге жидкостей.

Данная диаграмма является «комбинацией» трех диаграмм:

- диаграммы взаимной растворимости ограниченно растворимых жидкостей (область *kmnf* – здесь в равновесии находятся два насыщенных раствора А в В и В в А);
- диаграммы кипения неограниченно растворимых жидкостей в областях гомогенности системы в жидком состоянии *gAkm* (здесь находится раствор компонента В в А – фаза α) и область *dBfn* (здесь находится раствор компонента А в В – фаза β); к этим областям примыкают области равновесия жидкость-пар (*mOg* и *nOd*);
- диаграммы кипения нерастворимых друг в друге жидкостей – область жидкости ниже линии *mn* и области равновесия жидкость-пар (*mOg* и *nOd*).



Случай 1.

Пусть система находится в фигуративной точке 1. Система гетерогенна ($\Phi=2$). Здесь находятся в равновесии две жидкости: насыщенный при данной температуре раствор В в А (α) и насыщенный раствор А в В (β).

При нагревании в точке 2 система попадает на линию ликвации. Здесь происходит полное взаимное растворение В в А и исчезает фаза β .

В точке 3 жидкость α начинает кипеть. По мере выкипания жидкости α происходит рост температуры, изменение состава пара и состава равновесной с ним жидкости α . Состав пара движется по линии Og , а состав жидкости вдоль линии mg .

В точке 4 исчезает последняя порция жидкой фазы α , и дальше происходит нагревание пара до точки 5.

Случай 2.

Пусть система находится в фигуративной точке 6. Система гетерогенна ($\Phi=2$). Здесь находятся в равновесии две жидкости: насыщенный при данной температуре раствор В в А (α) и насыщенный раствор А в В (β).

При нагревании в точке 7 начинается кипение. Жидкости α и β превращаются в пар состава, соответствующего точке О. Температура системы остается постоянной до полного исчезновения (выкипания) жидкой фазы β .

После исчезновения жидкой фазы β продолжается повышение температуры, происходит дальнейшее превращение жидкой фазы α в пар.

В точке 8 исчезает последняя порция жидкой фазы α , и дальше происходит нагревание пара до точки 9.

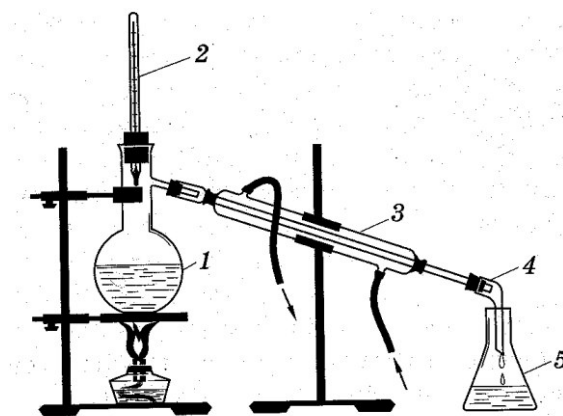
2.6. Перегонка.

Перегонка или дистилляция - процесс разделения жидких смесей на отличающиеся по составу фракции.

Она основана на различии при кипении составов жидкости и образующегося пара. Простую перегонку осуществляют путем однократного частичного испарения жидкости и последующей конденсации пара. Отогнанная фракция (дистиллят) обогащена относительно более летучим (низкокипящим) компонентом, а остаток неотогнутой жидкости (кубовый остаток) - менее летучим (высококипящим).

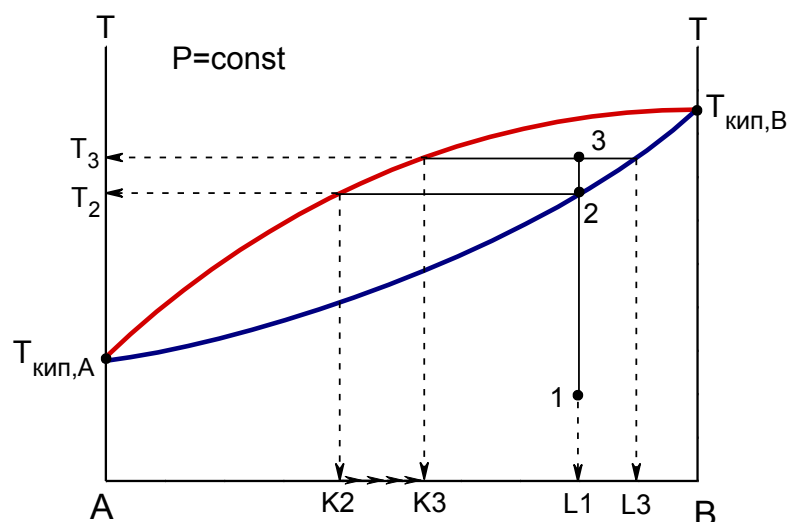
При этом не достигается полного разделения смеси. Оба компонента являются летучими, оба переходят в пары, но в разной степени. Поэтому образующиеся при перегонке пары не представляют собой чистого низкокипящего компонента.

Простую перегонку применяют для грубого разделения смесей или для предварительной очистки продуктов от нежелательных примесей.



Лабораторная установка для перегонки жидкостей. 1 – колба Вюрца; 2 – термометр; 3 – холодильник; 4 – аллонж; 5 – приемник.

Рассмотрим проведение простой перегонки с точки зрения анализа диаграммы кипения.



Пусть исходная жидкость обогащена компонентом В (состав L_1). Помещаем жидкость в колбу Вюрца соединенную с холодильником и начинаем нагревать содержимое.

При температуре T_2 начинается кипение. Образующиеся первые порции пара будут максимально обогащены компонентом А и будет иметь состав K_2 . Первые капли конденсата на выходе из холодильника также будут иметь состав K_2 .

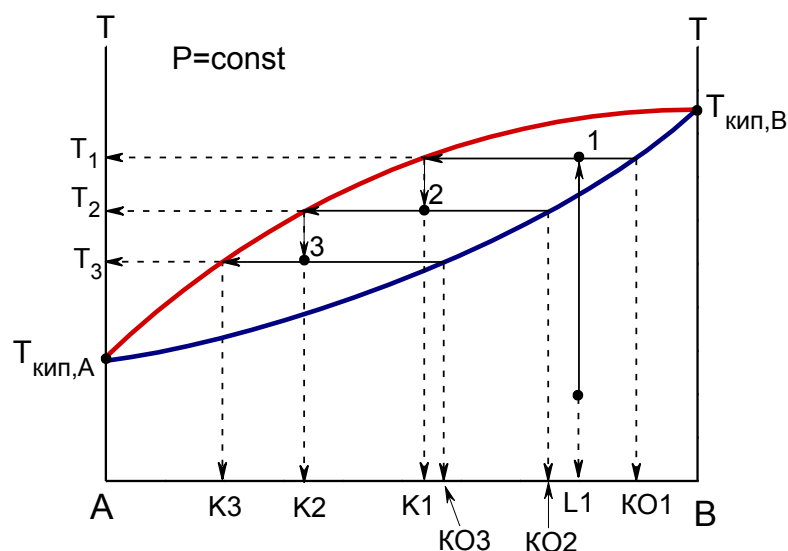
Ведем перегонку дальше. Температура будет повышаться, а состав капель конденсата будет обогащаться компонентом В. Если мы закончим перегонку при температуре T_3 , то последние капли конденсата будут иметь состав K_3 .

Таким образом в приемнике соберется жидкость состава между K_2 и K_3 (ближе к K_3).

Если полученный конденсат мы подвергнем следующей перегонке, то мы получим конденсат с еще более высоким содержанием компонента А.

Многостадийная перегонка называется **дробной** или **фракционной**.

Подвергнем жидкость исходного состава L_1 перегонке в три стадии (ступени).



Пусть в результате первой перегонки до температуры T_1 мы получили конденсат состава $K1$ и кубовый остаток $KO1$.

Перенесем конденсат в колбу Вюрца и проведем вторую стадию перегонки до температуры T_2 . Состав конденсата будет $K2$, а кубового остатка $KO2$.

Подвергнем конденсат состава $K2$ третьей стадии перегонки до температуры T_3 . При этом получим конденсат состава $K3$ максимально обогащенный компонентом A и кубовый остаток $KO3$.

При необходимости промежуточные кубовые остатки $KO2$ и $KO3$ смешиваются и подвергаются дальнейшей дробной перегонке.

После многократного повторения этой операции в жидкой фазе (называемой **кубовым остатком**) останется только чистый компонент B . Аналогично (путем ступенчатой конденсации пара исходного состава $L1$ и отделения на каждой ступени конденсата) при конденсации последней порции пара будет получен только чистый компонент A .

Автоматизированная дробная перегонка называется **ректификацией**.

Ректификация - способ дистилляции, при котором часть жидкого конденсата (флегма) постоянно возвращается в куб, двигаясь навстречу пару в колонне. В результате этого примеси, содержащиеся в паре, частично переходят во флегму и возвращаются в куб, при этом чистота пара (и конденсата) повышается.

Системы без азеотропа через большое число стадий перегонки теоретически можно разделить на чистые компоненты. На практике разделить такую смесь можно при условии значительной разности температур кипения чистых компонентов.

Системы с азеотропом можно разделить на жидкость азеотропного состава и практически чистый компонент, которого в исходной жидкости больше по сравнению с азеотропом.

3. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.

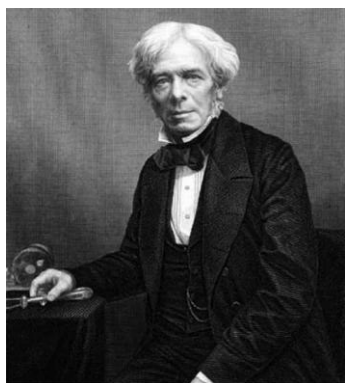
3.1. Электролит.

Электролиты – вещества, способные распадаться на ионы при растворении в полярных растворителях или при плавлении.

Распад молекул на ионы под действием растворителя называется электролитической диссоциацией.

О возможности диссоциации веществ с образованием заряженных частиц – ионов еще в 30-х годах XIX века указывал Майкл Фарадей. Однако Фарадей считал, что процесс диссоциации происходит только в электрическом поле.

Отсюда и происходит, предложенный Фарадеем, термин "электролит", что в переводе с греческого означает "разлагаемый электричеством". Образующиеся ионы (др.-греч. *ión* — идущее) двигаются к электродам, перенося электрический ток. Термин «ион» Фарадей ввёл в 1834 году. Положительно заряженные ионы, движущиеся в растворе к отрицательному электроду (катоде), Фарадей назвал катионами, а отрицательно заряженные, движущиеся к положительному электроду (аноду) — анионами.



Майкл ФАРАДЕЙ (22.09.1791 – 25.08.1867). в семье кузнеца. Рано начал работать в переплётной мастерской, где увлёкся чтением. Майкла потрясли статьи по электричеству в «Британской энциклопедии»: «Беседы по химии» мадам Марсэ и «Письма о разных физических и философских материях» Л. Эйлера. Он тут же постарался повторить описанные в книгах опыты. Талантливый юноша привлек к себе внимание, и его пригласили послушать лекции в Королевском институте Великобритании. Через некоторое время Фарадей стал работать там лаборантом. С 1820 г. он упорно трудился над идеей объединения электричества и магнетизма. Впоследствии это стало делом всей жизни учёного. В

1821 г. Фарадей впервые осуществил вращение магнита вокруг проводника с током и проводника с током вокруг магнита, т. е. создал лабораторную модель электродвигателя. В 1824 г. он был избран членом Лондонского королевского общества. В 1831 г. учёный обнаружил существование электромагнитной индукции, в последующие годы установил законы этого явления. Открыл также экстракты при замыкании и размыкании электрической цепи, определил их направление. Опираясь на экспериментальный материал, доказал тождественность «животного» и «магнитного» термоэлектричества, электричества от трения, гальванического электричества. Пропуская ток через растворы щелочей, солей, кислот, сформулировал в 1833 г. законы электролиза (законы Фарадея). Ввёл понятия «катод», «анод», «ион», «электролиз», «электрод», «электролит». Сконструировал вольтметр. В 1843 г. Фарадей экспериментально доказал идею сохранения электрического заряда и вплотную подошёл к открытию закона о сохранении и превращении энергии, высказав мысль о единстве сил природы и об их взаимном превращении. Создатель учения об электромагнитном поле, учёный высказал мысль об электромагнитной природе света (мемуары «Мысли о лучевых колебаниях», 1846 г.). В 1854 г. открыл явление диамагнетизма, а три года спустя — парамагнетизма. Положил начало магнитооптике. Ввёл понятие электромагнитного поля. Эта идея, по мнению А. Эйнштейна, была самым важным открытием со времён И. Ньютона. Фарадей жил скромно и тихо, предпочитая всему занятия опытами. Умер 25 августа 1867 г. в Лондоне.

Позже было показано, что слабые электролиты способны практически полностью диссоциировать под действием электрического поля напряженностью более $5 \cdot 10^7$ В/м. Однако частичная или полная диссоциация электролитов происходит без наложения электрического поля.

Реакция диссоциации 1-1 валентной молекулы может быть записана в следующем виде:



В результате диссоциации электролитов в растворе увеличивается концентрация частиц, вследствие того, что из одной продиссоциировавшей молекулы образуется минимум два иона. Ранее мы рассматривали свойства растворов, количественная характеристика которых зависит только от числа растворенных частиц (концентрации), но не зависит от их природы. Такие свойства растворов называются коллигативными.

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. Для учета этих отклонений Вант-Гофф предложил поправку – изотонический коэффициент (i):

$$\Delta T_{кр} = i \cdot K \cdot m_2$$

$$\Delta T_{Kun} = i \cdot E \cdot m_2$$

$$\pi = i \cdot C \cdot R \cdot T$$

$$P_{0,1} - P_1 = i \cdot P_{0,1} \cdot x_2$$

Отношение общего числа частиц (ионов и молекул) в растворе электролита к числу растворенных молекул называется **коэффициентом Вант-Гоффа**.

Коэффициент Вант-Гоффа показывает также, во сколько раз увеличивается общая молярная концентрация частиц в растворе за счет диссоциации электролита.

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

$$i = 1 + \alpha(n-1)$$

где n – число ионов, на которое диссоциирует одна молекула электролита; α – степень диссоциации электролита.

Экспериментально определив изотонический коэффициент можно рассчитать степень диссоциации электролита:

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1}$$

3.2. Теория электролитической диссоциации Аррениуса.

Наблюдаемые отклонения для растворов электролитов, а также их способность проводить электрический ток были объяснены на основе теории электролитической диссоциации, созданной шведским ученым Сванте Аррениусом (1883 г.).

Сванте Аррениус (19.02.1859 – 02.10.1927) родился в имении Вейк, неподалеку от Упсали, в семье управляющего имением. С раннего детства Сванте выявлял исключительные способности к биологии, физики и математики. В 1876 г. Сванте вступил в Упсальский университет, где изучал математику, физику, химию. В 1878 г. ему присвоили степень бакалавра естественных наук. Но он продолжал изучение физики в этом университете еще три года, однако ему были нужны глубокие знания, поэтому в 1881 г. он выехал в Стокгольм для продолжения исследований в области электричества. В 1883 году создал теорию электролитической диссоциации, а в 1884 г. защитил докторскую диссертацию с некоторыми трудностями, поскольку многие с ученых сомневались в правильности его гипотезы. Потом его назначили лектором Упсальского университета, на этой должности Аррениус находился два года. В 1886 г. Аррениус стал стипендиатом Королевской академии Швеции. Это дало ему возможность проводить исследования за границей. В Стокгольмском университете Аррениус получает должность профессора и в дальнейшем (1897) становится ректором университета. В 1903 г. Аррениусу была присуждена **Нобелевская премия в области химии** «как признания особого значения его теории электролитической диссоциации для развития химии». Теория ионов Аррениуса заложила основы для электрохимии, «позволив применить к ней математический подход». Одним из наиболее важных результатов теории Аррениуса есть завершения колоссального обобщения, за которое первая Нобелевская премия в области химии была присуждена Вант-Гоффу. Однако не только этими проблемами занимался Аррениус. Он выдал печатью статью о шаровых молниях (1883), выучил влияние солнечной радиации на атмосферу, искал объяснение таким климатическим изменениям как ледниковые периоды, старался применить физико-химические теории к изучению вулканической активности и т.п. Аррениус получил много наград и титулов. Среди них — медаль Дэви Лондонского королевского общества (1902), I медаль Уилларда Гиббса Американского химического общества (1911). Он был членом многих иностранных академий. 2 октября 1927 г. Аррениус после непродолжительной болезни внезапно умер в Стокгольме.



Основные положения теории Аррениуса:

1. Соли, кислоты, основания при растворении в воде и некоторых других полярных растворителях распадаются (**диссоциируют**) на положительно и отрицательно заряженные ионы.
2. Ионы представляют собой заряженные частицы, которые состоят или из отдельных атомов, или из группы атомов. Предполагается, что ионы в растворе ведут себя подобно молекулам идеального газа, то есть не взаимодействуют друг с другом.
3. Эти ионы существуют в растворе независимо от того, проходит через раствор электрический ток или нет. Вследствие этого число независимо движущихся частиц растворенного вещества больше, чем при отсутствии диссоциации, а величины коллигативных свойств растворов возрастают прямо пропорционально числу частиц.
4. Наряду с процессом диссоциации в растворе идет обратный процесс — ассоциация ионов в молекулы. Таким образом, диссоциация молекул на ионы является неполной, поэтому в качестве меры электролитической диссоциации

Аррениус ввел величину степени диссоциации α , определяемую как долю молекул, распавшихся на ионы; доля молекул $(1 - \alpha)$ остается недиссоциированной:

$$\alpha = \frac{N_D}{N_0},$$

где N_D – число продиссоциировавших молекул; N_0 – исходное число молекул.

5. Процесс диссоциации описывается законом действующих масс. При уменьшении концентрации диссоциация становится практически полной.



Так, если в результате диссоциации образуется один катион и анион, то равновесные концентрации частиц в растворе (*часто для обозначения равновесных молярных концентраций частиц используют квадратные скобки*) могут быть выражены через степень диссоциации (α) и концентрацию электролита в расчете на полностью недиссоциированное вещество (C):

$$[A^+] = [B^-] = \alpha \cdot C; [AB] = (1 - \alpha)C.$$

Константа равновесия (константа диссоциации K_D) согласно закону действующих масс будет иметь вид:

$$K_D = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]},$$

$$K_D = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

Данное выражение называется **законом разведения (разбавления) Оствальда (1888 г.)**.

Необходимо отметить, что данное выражение справедливо только для симметричных бинарных слабых электролитов, когда молекула диссоциирует на один катион и один анион.

Так как K_D является постоянной при данной температуре, то можно рассчитать степень диссоциации электролита при данной концентрации:

$$\alpha = \frac{-K_D + \sqrt{K_D^2 + 4K_D C}}{2C}$$

При малых константах диссоциации и не очень низких концентрациях электролита, когда $K_D^2 \ll 4K_D C$:

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_D}{C}}$$

Величина степени диссоциации зависит от природы растворителя и растворенного вещества, концентрации раствора и температуры. По величине степени диссоциации электролиты подразделяются на три группы: сильные (α

≥ 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 , H_3PO_4 .



Вильгельм Оствальд (2.09.1853 – 4.04.1932) родился в Риге (Латвия) в семье умелого бондаря. Чрезвычайно широкий диапазон интересов проявился у Оствальда еще в рижской гимназии. Он увлекался химией, физикой, литературой и рисованием, а также играл на альте и фортепиано. 1872 г. он стал студентом химического факультета Дерптского (ныне Тартуского) университета, а 1876 г. получил степень бакалавра и остался в аспирантуре, занимая одновременно должность приват-доцента. Проявил интерес к забытой тогда физической химии. Писал магистерскую работу в Дерптском университете. В 1878 г. Оствальду присвоена докторская степень за диссертацию об оптическом коэффициенте преломления кислотно-

основных реакций. Он преподавал физику и химию в местной школе и одновременно работал ассистентом у проф. А. фон Еттингена. В 1881 г. Оствальда был избран профессором химии Рижского политехнического института. Он написал ряд учебников, которые сыграли важную роль в утверждении физической химии как самостоятельной дисциплины. В 1887 г. Оствальда был назначен первым профессором физической химии в Лейпцигском университете, где работали Якоб Вант-Гофф, Аррениус и В.Нернст. В этом году он основал «Журнал физической химии», где был редактором много лет. Основанное им немецкое электрохимическое общество в скором времени было преобразовано в Немецкое физико-химическое общество Бунзена. В 1890 г. он начинает рассматривать энергию как первооснову физического мира. Оствальд скептически относился ко всем материалистическим концепциям, особенно к атомно-молекулярной теории. Он утверждает, что естественные явления могут объясняться преобразованиями энергии, вывел закон термодинамики на уровень философских обобщений согласно такому подходу. В 1906 г. Оствальд выходит в отставку и посвящает себя изучению энергии цвета, а также организаторской и творческой деятельности. В 1909 г. Оствальду присуждена Нобелевская премия в области химии «на знак признания его разработок по катализу, а также за исследования основных принципов регулирования химического равновесия и ускорения или замедления реакций», которые имеют большое значение не только для развития теории, но и для практического применения. Это — производство серной кислоты и синтез красителей на основе индиго. В.Оствальд принимал участие в работе многочисленных международных научных обществ, включая Международную комиссию по атомным весам и Международную ассоциацию химических обществ. Его интересовали вопрос государственного образования и подготовки ученых. Один из его сыновей, Вильгельм Вольфганг Оствальд, стал выдающимся ученым в области коллоидной химии.

3.3. Недостатки теории электролитической диссоциации Аррениуса.

1. Теория игнорировала взаимодействие ионов с диполями воды или другого полярного растворителя.

Однако именно данное взаимодействие является причиной диссоциации молекул. Таким образом, теория Аррениуса не раскрывала причины электролитической диссоциации.

2. Теория игнорировала ион-ионное взаимодействие.

Вследствие этого рассчитанная K_d по закону разведения Оствальда не

остается постоянной, а изменяется с концентрацией электролита. Особенно сильно этот недостаток проявляется для сильных электролитов. Теория становится применима для разбавленных растворов ($C < 0,1 \text{ M}$) слабых электролитов при степенях диссоциации $\alpha < 0,05$. Таким образом, теория Аррениуса не предусматривала деление электролитов на сильные и слабые.

3.4. Причины электролитической диссоциации.

Сольватация (гидратация).

По современным представлениям причиной электролитической диссоциации является физико-химическое взаимодействие между полярными молекулами и ионами растворяемого вещества и полярными молекулами растворителя (сольватация), приводящее к образованию соединений сольватов (комплексов). В случае если растворитель – вода, говорят о гидратации и образовании гидратов. Молекула воды – полярна, ее дипольный момент $\mu = 1,84 \text{ D}$, т.е. она обладает сильным поляризующим действием.

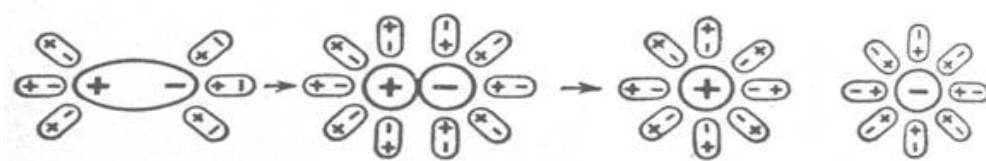
Энергия, необходимая на разрыв связи в молекуле или кристаллической решетке, компенсируется энергией, выделяющейся при сольватации образующихся ионов.

Взаимодействие между молекулами и ионами растворяемого вещества и молекулами воды может состоять из нескольких процессов, протекающих последовательно или одновременно: молекулярной диссоциации, образования сольватов, ионизации и электролитической диссоциации. В зависимости от типа растворяющихся веществ число стадий может изменяться. Так, в случае ионных кристаллов стадии образования гидратов и электролитическая диссоциация совмещены.

В случае ассоциированных веществ первой стадией является молекулярная диссоциация растворенного вещества. Процесс молекулярной диссоциации происходит вследствие химического взаимодействия между молекулами растворяемого вещества AB , $(m+n)$ молекулами воды с образованием гидратированной молекулы $AB(m+n)H_2O$:



Образующийся гидрат диссоциирует на гидратированные ионы (стадия электролитической диссоциации):



Процесс сольватации может остановиться на любой стадии. Если процесс гидратации останавливается на стадии 1, то система представляет собой раствор неэлектролита. Она характеризуется отсутствием ионов в растворе и

соответственно не обладает ионной электрической проводимостью. Если процесс гидратации протекает до стадии 2, то система является раствором электролита, т.е. имеет место электролитическая диссоциация с образованием ионов. Уравнение электролитической диссоциации можно записать, опустив промежуточные стадии, указав лишь начальные и конечные продукты реакции:



Особенностью гидратов (сольватов) как химических соединений является то, что коэффициенты n и m меняются с изменением концентрации, температуры и других параметров раствора. Поэтому приведенные формулы гидратов (сольватов) не отражают их истинного стехиометрического состава, и в уравнениях химических реакций гидратированные ионы обычно записывают, как $A^+(aq)$, $B^-(aq)$.

Однако часто в подобных уравнениях опускают молекулы растворителя, записывая их в таком виде:

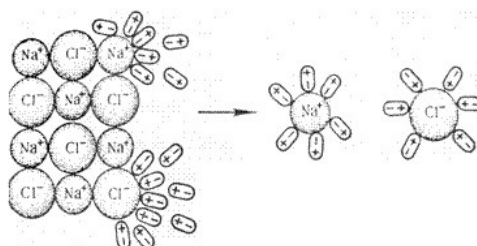


Электролитическая диссоциация протекает самопроизвольно ($\Delta G < 0$). Понижение изобарно-изотермического потенциала обусловлено образованием гидратированных (сольватированных) ионов. Энергии гидратации (сольватации) достаточно для разрушения химических связей в молекулах или ионных кристаллах.

Механизм электролитической диссоциации.

В зависимости от структуры растворяющегося вещества в безводном состоянии его диссоциация протекает по-разному. Наиболее типичны два случая:

1. Растворенное вещество с ионной связью ($NaCl$, KCl и т.д.). «Молекулы» таких веществ уже состоят из ионов. При их растворении полярные молекулы воды (диполи) будут ориентироваться к ионам своими противоположными концами. Между ионами и диполями воды возникают силы взаимного притяжения (ион-дипольное взаимодействие), в результате связь между ионами ослабевает и они в гидратированном виде переходят в раствор. В рассматриваемом случае одновременно с растворением происходит диссоциация молекул. Вещества с ионной связью диссоциируют легче всего.



Диссоциации ионного кристалла способствует уменьшение взаимодействия ионов в кристаллической решетке в среде с высокой диэлектрической проницаемостью. Согласно закону Кулона, взаимодействие двух заряженных

частиц обратно пропорционально диэлектрической проницаемости среды:

$$F = \frac{|q_1| \cdot |q_2|}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r^2}$$

Вода ($\epsilon = 81$), а также HCN ($\epsilon = 107$) и HCOOH ($\epsilon = 57$) относятся к растворителям, вызывающим сильную диссоциацию. Низшие спирты и кетоны, уксусная кислота, пиридин имеют $\epsilon = 20-35$ и также способны образовывать электролиты, хотя и в меньшей степени (ϵ – диэлектрическая проницаемость растворителя).

2. Растворенное вещество с полярной ковалентной связью (например, HCl, H₂SO₄, H₂S и др.). Здесь также вокруг каждой полярной молекулы вещества ориентируются соответствующим образом диполи воды с образованием гидратов. В результате такого диполь-дипольного взаимодействия связующее электронное облако (электронная пара) практически полностью сместится к атому с большей электроотрицательностью, при этом полярная молекула превращается в ионную (стадия ионизации молекулы) и затем распадается на ионы, которые переходят в раствор в гидратированном виде. Диссоциация может быть полной или частичной – все зависит от степени полярности связей в молекуле.

Различие между рассмотренными случаями заключается в том, что в случае ионной связи ионы существовали в кристалле, а в случае полярной – они образуются в процессе растворения. Соединения, содержащие одновременно и ионные, и полярные связи, сначала диссоциируют по ионным, а затем по ковалентным полярным связям. Например, гидросульфат натрия NaHSO₄ полностью диссоциирует по связи Na-O, частично – по связи H-O и практически не диссоциирует по малополярным связям серы с кислородом.

Таким образом, степень электролитической диссоциации (глубина процесса диссоциации) зависит от:

- типа кристаллической решетки растворенного вещества;
- диэлектрической проницаемости растворителя;
- концентрации электролита;
- температуры (степень диссоциации при эндотермическом процессе с ростом температуры возрастает).

3.5. Ионная сила раствора

Для формального описания суммарного электростатического взаимодействия всех ионов в растворе американские ученые Г.Н. Льюис и М. Рендалл ввели понятие ионной силы раствора.

Ионная сила раствора равна полусумме произведений концентрации (C_i) всех ионов в растворе на квадрат их заряда (z_i):

$$I = \frac{1}{2} \sum (C_i \cdot z_i^2).$$

Пример 1. Рассчитать ионную силу раствора CaCl_2 концентрацией $C=0,1$ М.

Запишем уравнение диссоциации CaCl_2 :



С учетом степени диссоциации α , выразим концентрации ионов в растворе:

$$C(\text{Ca}^{2+}) = \alpha C; C(\text{Cl}^-) = 2\alpha C.$$

Запишем выражение для расчета ионной силы раствора CaCl_2 в общем виде:

$$I = \frac{1}{2} \sum (\alpha C (+2)^2 + 2\alpha C (-1)^2).$$

Если степень диссоциации $\alpha=1$, то:

$$I = \frac{1}{2} \sum (0,1(+2)^2 + 2 \cdot 0,1(-1)^2) = 0,3.$$

Если степень диссоциации равна, например, $\alpha=0,6$:

$$I = \frac{1}{2} \sum (0,6 \cdot 0,1 \cdot (+2)^2 + 2 \cdot 0,6 \cdot 0,1 \cdot (-1)^2) = 0,18.$$

Пример 2. Рассчитать ионную силу раствора, содержащих два электролита: 0,1 М CaCl_2 ($\alpha_1=0,6$) и 0,5 М K_2SO_4 ($\alpha_2=0,8$).

Запишем уравнение диссоциации:



С учетом степени диссоциации, выразим концентрации ионов в растворе:

$$C(\text{Ca}^{2+}) = \alpha_1 0,1; C(\text{Cl}^-) = 2\alpha_1 0,1;$$

$$C(\text{K}^+) = 2\alpha_2 0,5; C(\text{SO}_4^{2-}) = \alpha_2 0,5$$

Запишем выражение для расчета ионной силы раствора в общем виде:

$$I = \frac{1}{2} \sum (\alpha_1 C(\text{Ca}^{2+})(+2)^2 + 2\alpha_1 C(\text{Cl}^-)(-1)^2 + 2\alpha_2 C(\text{K}^+)(+1)^2 + \alpha_2 C(\text{SO}_4^{2-})(-2)^2).$$

Если степень диссоциации $\alpha_1=\alpha_2=1$, то:

$$I = \frac{1}{2} \sum (0,1(+2)^2 + 2 \cdot 0,1(-1)^2 + 2 \cdot 0,5(+1)^2 + 0,5(-2)^2) = 1,8.$$

С учетом степеней диссоциации получим:

$$I = \frac{1}{2} \sum (0,6 \cdot 0,1 \cdot (+2)^2 + 2 \cdot 0,6 \cdot 0,1 \cdot (-1)^2 + 0,8 \cdot 2 \cdot 0,5(+1)^2 + 0,8 \cdot 0,5(-2)^2) = 1,38.$$

3.6. Ионное произведение воды. pH.

Вода, являясь весьма слабым электролитом, в очень малой степени диссоциирует на ионы:



Применим к этому обратимому процессу закон действующих масс.

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]},$$

где K – константа диссоциации воды, которую можно вычислить, например, используя значения электрической проводимости.

При 25°C $K = 1,8 \cdot 10^{-16}$.

Так как вода диссоциирует крайне мало, то в уравнении концентрацию воды $[\text{H}_2\text{O}]$ можно считать величиной постоянной.

Численно $[\text{H}_2\text{O}] = 1000/18 = 55,56$ моль/л. Уравнение можно переписать так:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-].$$

K_w – постоянная величина – называется ионным произведением воды. Подставляя значения K и $[\text{H}_2\text{O}]$ в уравнение, получаем численное значение ионного произведения воды при 25 °C:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}.$$

Среда водных растворов определяется соотношением концентраций двух ионов H^+ и OH^- , которые всегда присутствуют в воде и в водном растворе любого вещества.

Чтобы избежать неудобств, связанных с применением чисел с отрицательными показателями степени, концентрацию водородных ионов принято выражать через водородный показатель pH.

Водородный показатель pH – это отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода в растворе:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$$

где $[\text{H}^+]$ – концентрация ионов водорода в растворе, моль/л.

Понятие «водородный показатель» было введено датским химиком Зёренсеном в 1920 г.: буква «р» – начальная буква датского слова *potenz* – математическая степень, буква Н – символ водорода.

1) *нейтральная среда*: для чистой воды концентрация ионов водорода равна концентрации гидроксид-ионов, так как из одного моля воды образуется один моль ионов H^+ и один моль ионов OH^- . Следовательно, концентрация этих ионов $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л., а $\text{pH} = 7$;

2) кислая среда: $[H^+] > [OH^-]$ и $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л, $pH < 7$;

3) щелочная среда: $[OH^-] > [H^+]$ и $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л, $pH > 7$.

Аналогично концентрацию OH^- -ионов можно выразить через показатель гидроксид-ионов pOH .

Гидроксильным показателем pOH называют отрицательный десятичный логарифм концентрации гидроксильных ионов:

$$pOH = -\lg[OH^-],$$

где $[OH^-]$ – концентрация гидроксид-ионов в растворе, моль/л.

$$pH + pOH = 14; pOH = 14 - pH.$$

3.7. Ион-ионное взаимодействие в растворах электролитов

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.

В разбавленных растворах, когда ионы находятся на большом расстоянии друг от друга, их взаимодействие в основном является электростатическим. По мере сближения ионов при увеличении концентрации раствора начинается перекрывание сольватных оболочек отдельных ионов и электростатическое взаимодействие ионов осложняется ион-дипольным взаимодействием. Иногда при сближении катионов и анионов происходит ассоциация, при которой силы взаимодействия между ионами уже нельзя считать чисто электростатическими. Еще более сильное неэлектростатическое взаимодействие возникает при образовании в растворе электролита комплексных ионов и недиссоциированных молекул.

Всю совокупность взаимодействий, возникающих в растворах электролитов, можно формально описать, используя вместо концентраций активности ионов. При этом, как и в растворах неэлектролитов, предполагается, что все термодинамические соотношения, записанные в форме уравнений для идеальных растворов, но содержащие не концентрации, а активности, строго согласуются с результатами экспериментальных измерений. Таким образом, все виды взаимодействий между частицами раствора (за исключением случаев изменения состава раствора) без учета их физической природы сводятся к

отклонению экспериментально найденных активностей от соответствующих концентраций.

Для идеального раствора зависимость химического потенциала от концентрации имеет вид:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln m_i$$

Чтобы применить это уравнение для реального раствора вместо концентрации необходимо подставить величину активности:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i.$$

Активность вещества – это величина, подстановка которой вместо концентрации в термодинамические уравнения идеального раствора делает их справедливыми для реального раствора.

Активность характеризует свойства реального раствора независимо от того, чем обусловлено отклонение этих свойств от идеального раствора. Отличие активности электролита от концентрации связано с частичной или полной диссоциацией его молекул на ионы, появлением сил электростатического взаимодействия этих ионов, взаимодействием ионов с растворителем и т. д. Активность учитывает все причины, вызывающие отклонения от идеальности.

Активность связана с концентрацией следующим соотношением:

$$a_i = \gamma_i \cdot m_i,$$

где γ_i – коэффициент активности; m_i – концентрация.

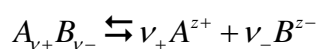
Раствор электролита необходимо рассматривать не просто как раствор вещества АВ, а раствор, содержащий катионы с концентрацией A^+ и активностью a_+ и анионы с концентрацией B^- и активностью a_- . Ввиду того что невозможно создать раствор, содержащий только один вид ионов, и определить a_+ и a_- , принято использовать среднюю ионную концентрацию $m_{\pm}$ и среднюю ионную активность $a_{\pm}$.

Для одно-одновалентного электролита АВ (1-1) средняя активность и средний коэффициент активности:

$$a_{\pm} = \sqrt{a_+ \cdot a_-};$$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \cdot \gamma_-}.$$

Для электролита $A_{\nu+}B_{\nu-}$, который диссоциирует в соответствии с уравнением:



средняя активность и средний коэффициент активности:

$$a_{\pm} = \sqrt[\nu]{a_+^{\nu+} \cdot a_-^{\nu-}};$$

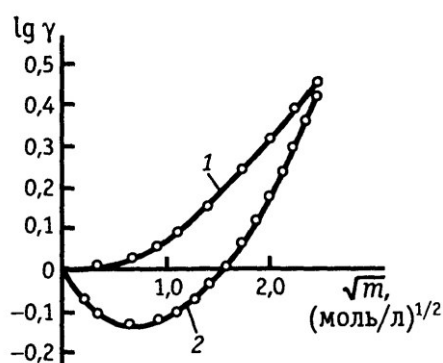
$$\gamma_{\pm} = \sqrt[\nu]{\gamma_{+}^{\nu_{+}} \cdot \gamma_{-}^{\nu_{-}}}$$

Для учета ион-ионных взаимодействий, в общем случае, константа равновесия должна быть выражена через равновесные активности участников реакции:

$$K_D = \frac{a_{A^{+}} \cdot a_{B^{-}}}{a_{AB}}.$$

Для разбавленных растворов электролитов экспериментальным путем установлен **закон (правило) ионной силы - средний коэффициент активности электролита определяется только ионной силой раствора и не зависит от природы и концентрации отдельных ионов.**

Коэффициент активности бесконечно разбавленного раствора принимается за единицу. С ростом концентрации $\gamma_{\pm}$ сначала уменьшается, что связано с ростом сил притяжения между ионами, а затем, когда происходит значительное возрастание сил отталкивания, он увеличивается и принимает значения, большие единицы.



Зависимость коэффициента активности тростникового сахара (кривая 1) и LiCl (кривая 2) от концентрации в водном растворе

Электролит	Коэффициент активности (γ) при разных моляльностях		
	$m = 0,1$	$m = 0,5$	$m = 1,0$
HCl	0,796	0,757	0,809
HBr	0,805	0,789	0,871
HClO ₄	0,803	0,769	0,823
HNO ₃	0,791	0,720	0,724
H ₂ SO ₄	0,266	0,156	0,1316
LiOH	0,760	0,617	0,554
KOH	0,798	0,732	0,756
CsOH	0,795	0,739	0,771
Na ₂ SO ₄	0,445	0,266	0,201
CuSO ₄	0,150	0,062	0,042
Al ₂ (SO ₄) ₃	0,035	0,0143	0,0175

3.8. Теория сильных электролитов Дебая-Гюккеля

Чтобы описать ион-ионное взаимодействие, необходимо знать распределение ионов в растворе и природу сил, действующих между ионами. Поскольку и ионы, и диполи растворителя находятся в хаотическом движении, а ионы могут образовывать ассоциаты, комплексы и недиссоциированные молекулы, то в общем виде задача о распределении ионов оказывается чрезвычайно сложной. Можно предположить, что электролит полностью диссоциирован ($\alpha=1$), растворитель представляет собой непрерывную среду с диэлектрической постоянной ϵ , а ионы взаимодействуют в нем только по закону Кулона. В этих условиях вопрос о распределении и взаимодействии ионов в растворах электролитов был решен П. Дебаем и Э. Хюккелем (1923 г.).

Среди множества ионов, участвующих в хаотическом тепловом движении, в теории Дебая и Хюккеля выбирается один – так называемый **центральный ион**, который рассматривается как неподвижный. Иначе говоря, начало выбираемой

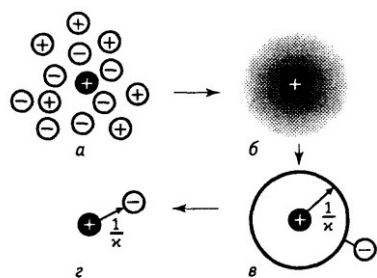


Рис. 3.2. Распределение зарядов в ионной атмосфере:

a — в реальной ионной атмосфере; *б* — в модели с размазанным зарядом; *в* — в модели сферического конденсатора; *г* — при замене ионной атмосферы отдельным ионом

системы координат привязывается к центру этого иона. Вблизи центрального иона некоторым образом распределяются другие ионы. Характер этого распределения обусловлен, во-первых, полем центрального иона, которое убывает с расстоянием от центрального иона, и, во-вторых, тепловым движением ионов. Поэтому чем ближе к центральному иону, тем больше вероятность того, что там окажется ион противоположного знака (рис). Центральный ион как бы окружен **ионной атмосферой**. Выбор центрального иона является

условным, т.е. каждый ион можно рассматривать в качестве центрального и в то же время входящего в состав ионной атмосферы других ионов.

Тепловое движение ионов в ионной атмосфере приводит к тому, что дискретные заряды этих ионов как бы размазываются. В результате ионную атмосферу, состоящую из отдельных ионов, в среднем за некоторый промежуток времени можно моделировать облаком размазанного заряда, плотность которого уменьшается по мере удаления от центрального иона. Общий заряд ионной атмосферы из-за условия электронейтральности должен быть по абсолютной величине равен заряду центрального иона и противоположен ему по знаку.

Основные положения теории Дебая-Гюккеля:

1. Ионы электролита взаимодействуют друг с другом. Силы взаимодействия электростатические и могут быть рассчитаны по законам электростатики.
2. Растворитель влияет на взаимодействие ионов. Это влияние учитывается введением диэлектрической постоянной растворителя как непрерывной однородной среды.
3. Взаимодействие иона (в теории он называется *центральным*) с окружающими его ионами электролита в среднем равноценно его взаимодействию с воображаемой *ионной атмосферой*, обладающей непрерывным распределением электрического заряда.
4. Размерами центрального иона можно пренебречь и считать его точечным зарядом.

Предположение об электростатическом взаимодействии ионов объясняет отличие растворов сильных электролитов от идеальных. Вычисляя работу образования ионной атмосферы, можно количественно оценить степень отклонения от идеального состояния и найти коэффициент активности электролита. В результате получается уравнение *предельного закона Дебая—Гюккеля*, справедливое для сильно разбавленных бинарных растворов сильных

электролитов:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_{+} \cdot z_{-}| \sqrt{I},$$

где $\gamma_{\pm}$ – средний коэффициент активности электролита; z_{+} и z_{-} – заряды ионов; I – ионная сила раствора; A – коэффициент, зависящий от температуры и диэлектрической проницаемости растворителя. Для разбавленных водных растворов при $T=298\text{ К}$ $A = 0,509$.

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 |z_{+} \cdot z_{-}| \sqrt{I}$$

Это уравнение теоретически обосновывает закон ионной силы, так как подтверждает, что при постоянной ионной силе раствора $\gamma_{\pm}$ всех электролитов одинаков и не зависит от их природы.

Электростатическая теория позволяет рассчитать ряд свойств растворов сильных электролитов, которые находятся, однако, в удовлетворительном согласии с опытом лишь для весьма малых концентраций раствора, порядка 0,01 М и менее. Ряд фактов эта теория объяснить не может. Все это связано с неточностью принятых допущений. При малых расстояниях между ионами силы их взаимодействия не могут быть сведены лишь к электростатическим. Учет взаимодействия ионов с растворителем не должен игнорировать молекулярную структуру растворителя простым введением диэлектрической проницаемости. Характер этого взаимодействия зависит от строения и других индивидуальных особенностей ионов электролита и молекул растворителя и изменяется с разбавлением раствора. Представление о полной диссоциации электролита должно быть дополнено учетом ассоциации ионов и образования комплексных ионов и молекул.

3.9. Скорость движения ионов. Числа переноса.

Проводник - это тело, внутри которого содержится достаточное количество свободных электрических зарядов, способных перемещаться под действием электрического поля. В проводниках возможно возникновение электрического тока под действием приложенного электрического поля.

Электрический ток – это упорядоченное движение заряженных частиц.

Для возникновения и существования электрического тока необходимо наличие свободно заряженных частиц, движущихся направленно и упорядоченно. В зависимости от рода проводника эти заряженные частицы различны, а значит, различны и типы проводимости. **Существуют несколько видов проводимости – электронная, ионная, дырочная и электронно-дырочная проводимости.**

Электронная проводимость – это способ проводимости, присущий в большей степени металлам, а также некоторым соединениям и веществам. Для

него характерно наличие свободных заряженных частиц – **электронов**, с помощью которых при определенном факторе – наличии электрического поля – возникает электрический ток. При электронной проводимости сопротивление проводника прямо пропорционально температуре (с ростом температуры проводимость уменьшается).

Проводники с электронной проводимостью называют **проводниками первого рода**.

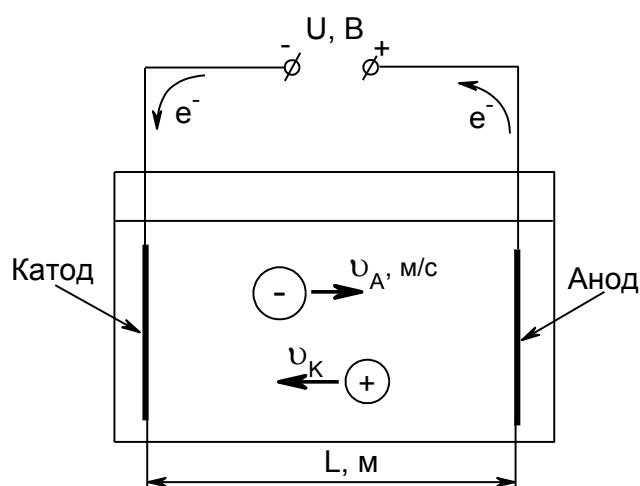
Электронно-дырочная и дырочная проводимости присущи **полупроводникам**. Чистые полупроводники начинают проводить ток при воздействии внешних факторов: световом, радиационном облучении и нагревании. Для придания определенного типа проводимости в кристалл чистого полупроводника вводят небольшое количество примесей, после чего в данном кристалле имеется либо избыток электронов, либо их недостаток. В первом случае электроны становятся переносчиками заряда, во втором эту роль играют валентные места – дырки. В зависимости от способа переноса заряда полупроводники делят на группы: с электронно-дырочной проводимостью и с дырочной проводимостью. Для полупроводников увеличение температуры приводит к росту их проводимости.

Ионной проводимостью обладают растворы и расплавы электролитов. Электрический ток переносится заряженными частицами – ионами. При воздействии электрического поля катионы и анионы начинают двигаться направленно и упорядоченно. Для создания электрического поля в раствор или расплав электролита необходимо поместить два проводника (обычно проводника первого рода) – два **электрода**. На поверхности электродов происходит передача электронов во внешнюю цепь или получение их из внешней цепи. На электродах (на границе раздела двух фаз) происходит перенос заряда, то есть протекают электрохимические реакции, иными словами, именно здесь локализовано взаимное превращение химической и электрической форм энергии (**электролиз** или **гальванический элемент**).

Системы, в которых перенос электричества осуществляется ионами, называют **проводниками второго рода**. Для проводников второго рода увеличение температуры приводит к росту электропроводности.

Способность проводника второго рода проводить электрический ток зависит от:

- скорости движения ионов;
- концентрации;
- заряда;



Скорость движения иона зависит от многих факторов: вязкости среды, размера иона с его сольватной оболочкой, заряда, напряженности электрического поля.

Скоростью движения иона (v , м/с) называется скорость его перемещения в направлении одного из электродов (миграция).

Абсолютной скоростью движения иона (u) называют скорость его миграции при напряженности электрического поля 1 В/м.

$$u = \frac{v}{H}, \quad [u] = \frac{\text{м}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}$$

где $H = \frac{U}{L}$ – напряженность электрического поля, В/м.

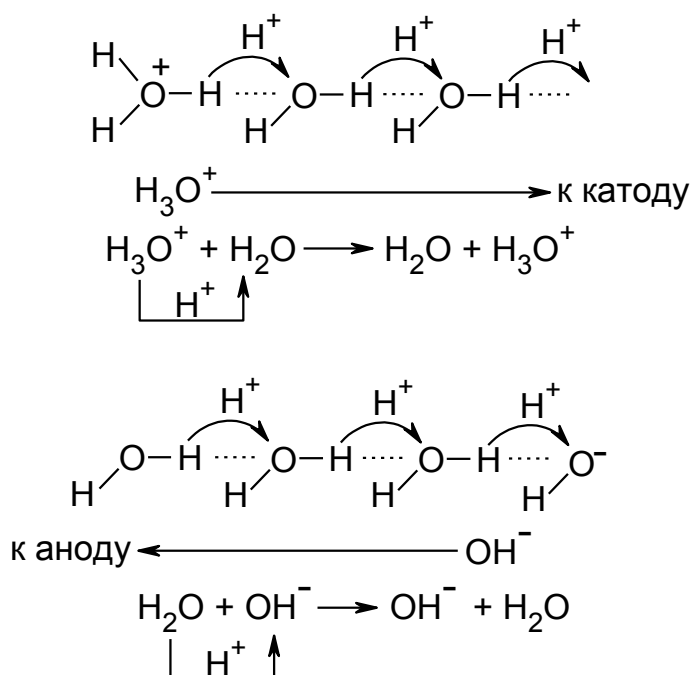
ион	$u \cdot 10^8, \frac{\text{м}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}$
H_3O^+	36,3
OH^-	20,5
K^+	7,62
Na^+	5,20
Li^+	4,01

Как следует из таблицы, в ряду $\text{Li}^+ \text{Na}^+ \text{K}^+$ увеличивается абсолютная скорость движения иона. В данном ряду растет ионный радиус, однако, радиус иона с сольватной оболочкой уменьшается, что способствует увеличению скорости движения в среде:

Ион	Радиус иона, нм	Радиус гидратированного иона, нм
Li^+	6,0	23,7
Na^+	9,7	18,3
Mg^{2+}	6,5	34,6

Ионы H_3O^+ и OH^- обладают **аномальными абсолютными скоростями движения**, несмотря на то, что их ионные радиусы вместе с сольватной оболочкой сопоставимы с радиусами других ионов. Такое аномальное

поведение связано с особым механизмом переноса заряда в водных растворах – **эстафетным механизмом**:



В растворе (расплаве) электролита электрический ток переносится, как катионами, так и анионами. Общее количество электричества переносимое за промежуток времени равно сумме количеств электричества, переносимого катионами и анионами:

$$q = \sum q_i.$$

Каждый вид ионов вносит свой вклад в переносимое электричество. Этот вклад выражают в виде **чисел переноса**.

Для бинарного электролита (1-1):

$$t_+ = \frac{dq_+}{dq_+ + dq_-} = \frac{q_+}{q_+ + q_-}$$

$$t_- = \frac{dq_-}{dq_+ + dq_-} = \frac{q_-}{q_+ + q_-}$$

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-}; t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-}$$

$$t_+ + t_- = 1$$

$$\sum t_i = 1$$

Число переноса показывает долю электричества, переносимую данным ВИДОМ ИОНОВ.

3.10. Удельная электропроводность.

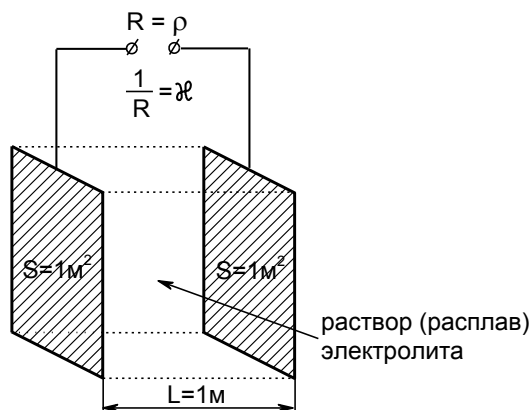
Сопротивление проводника длиной L , м и поперечным сечением S , м^2 равно:

$$R = \rho \frac{L}{S},$$

Где ρ - удельное сопротивление, $\text{Ом} \cdot \text{м}$.

Величина обратная сопротивлению $\left(\frac{1}{R}, \text{Ом}^{-1} \text{ или } \text{См}\right)$ - называется электропроводностью или проводимостью (См – симменс).

Величина обратная удельному сопротивлению $\frac{1}{\rho} = \kappa$ - называется **удельной электропроводностью**.



Физический смысл:

Удельная электропроводность (κ) - это проводимость слоя раствора (расплава) электролита, заключенного между плоскопараллельными электродами площадью 1 м^2 , находящимися на расстоянии 1 м .

Размерность удельной электропроводности:

$$[\kappa] = \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} = \text{См} \cdot \text{м}^{-1}$$

Из сравнительной таблицы значений удельных электропроводностей для проводников и диэлектриков видно, что электропроводность проводников 2-го рода существенно ниже, чем электропроводность металлов. Удельные электропроводности алюминия и 1,0 М раствора HCl отличаются в 10^6 раз.

Проводник 1-го рода		Проводник 2-го рода		Диэлектрик	
T=298 K	$\kappa, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	T=298 K	$\kappa, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	T=298 K	$\kappa, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$
Ag	$6,25 \cdot 10^7$	0,1 М HCl	3,85	Стекло	$10^{-8} - 10^{-17}$
Cu	$5,88 \cdot 10^7$	1,0 М HCl	33,22	Парафин	$3,3 \cdot 10^{-19}$
Al	$3,6 \cdot 10^7$	0,1 М NaOH	2,0	Полиэтилен	$1 \cdot 10^{-16}$
Fe	$1 \cdot 10^7$	1,0 М NaOH	17,33		
Pt	$9,35 \cdot 10^6$	0,1 М KCl	1,288		
Pb	$4,8 \cdot 10^6$	1,0 М KCl	11,18		
		C ₂ H ₅ OH (100%)	$1,3 \cdot 10^{-7}$		
		C ₂ H ₅ OH (95%)	$3,3 \cdot 10^{-4}$		
		H ₂ O	$< 5 \cdot 10^{-6}$		

Удельная электропроводность раствора электролита зависит в основном от:

1. Концентрации ионов;
2. Скорости движения ионов;
3. Заряда ионов;
4. Температуры.

Удельная электропроводность бинарного электролита пропорциональна концентрациям ионов и их абсолютным скоростям движения:

$$\kappa = F(C_+ u_+ + C_- u_-)$$

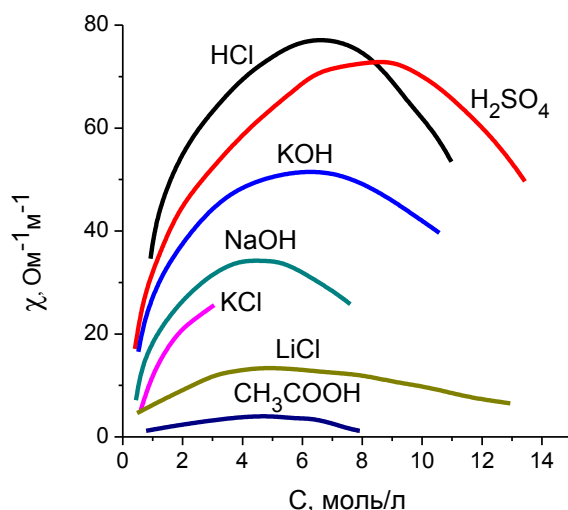
Для одно-одновалентного электролита (1-1) в общем случае, включая слабые электролиты, предыдущее выражение следует записать в виде:

$$\kappa = \alpha \cdot C \cdot F(u_+ + u_-)$$

где α – степень диссоциации, C – концентрация раствора электролита.

С ростом температуры, в отличие от проводников 1-го рода, удельная электропроводность растворов электролитов увеличивается. Повышение температуры на 10К приводит к росту удельной электропроводности на 20-25%. Это связано с уменьшением вязкости, уменьшением степени гидратации ионов, повышением степени диссоциации.

В области низких концентраций удельная электропроводность с ростом концентрации увеличивается (так как с увеличением концентрации возрастает концентрация переносчиков заряда), достигает максимального значения, а затем уменьшается. В растворах сильных электролитов это уменьшение объясняется замедлением движения ионов из-за релаксационного эффекта и эффекта электрофоретического торможения, а в растворах слабых электролитов – снижением степени диссоциации.

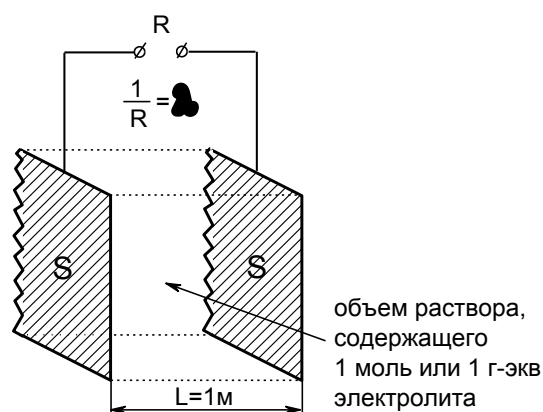


Электрофоретический эффект торможения обусловлен тем, что при наложении электрического поля ион начинает двигаться в одну сторону, а его ионная атмосфера - в другую. Движение разноименно заряженных ионов в противоположные стороны создает дополнительное торможение движению рассматриваемого иона. С увеличением концентрации электролита плотность ионной атмосферы увеличивается, следовательно, увеличивается тормозящий электрофоретический эффект.

Релаксационный эффект связан с существованием ионной атмосферы и ее влиянием на движение ионов. При перемещении под действием внешнего 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, характеристикой которой служит время релаксации. Время релаксации зависит от ионной силы раствора, его вязкости и диэлектрической проницаемости.

3.11. Молярная (эквивалентная) электропроводность.

Молярной (эквивалентной) электропроводностью называется электрическая проводимость объема электролита содержащего 1 моль (1 г-экв) вещества и заключенного между параллельными электродами, находящимися на расстоянии 1 м.



Размерность в системе СИ: $[\lambda] = \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$

Понятие молярной электропроводности введенную в науку русским физиком Э.Х.Ленцем (1877).

Молярная электропроводность связана с удельной электропроводностью соотношением:

$$\lambda = \frac{\kappa}{C \cdot 1000}$$

где C – молярная концентрация раствора электролита в моль/л.

Величина обратная концентрации называется **разведением** (V):

$$V = \frac{1}{C}.$$

Разведение соответствует объему раствора, в котором находится 1 моль вещества.

Молярная электропроводность увеличивается при разбавлении раствора и стремится к предельному значению, которое называется молярной (эквивалентной) электропроводностью при бесконечном разведении (разбавлении): $\lambda^0 = \lim_{C \rightarrow 0} \lambda$

C, моль/л	$\lambda \cdot 10^4, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$				
	HCl	KOH	NaCl	CH ₃ COOH	NH ₄ OH
1	300,5	74,2	184	1,3	0,9
0,1	350,1	91,8	213	4,6	3,3
0,01	369,3	101,7	228	14,3	9,6
$1 \cdot 10^{-3}$	377,1	106,3	234	41,0	28,0
$1 \cdot 10^{-4}$	377,5	106,9	235	107,0	66,0

Для сильных электролитов, диссоциированных в водных растворах нацело, можно было бы ожидать, что λ будет величиной постоянной при любых концентрациях. Однако опыты показывают, что и для них величина λ зависит от концентрации раствора, что обусловлено зависимостью абсолютных скоростей движения ионов от концентрации растворов.

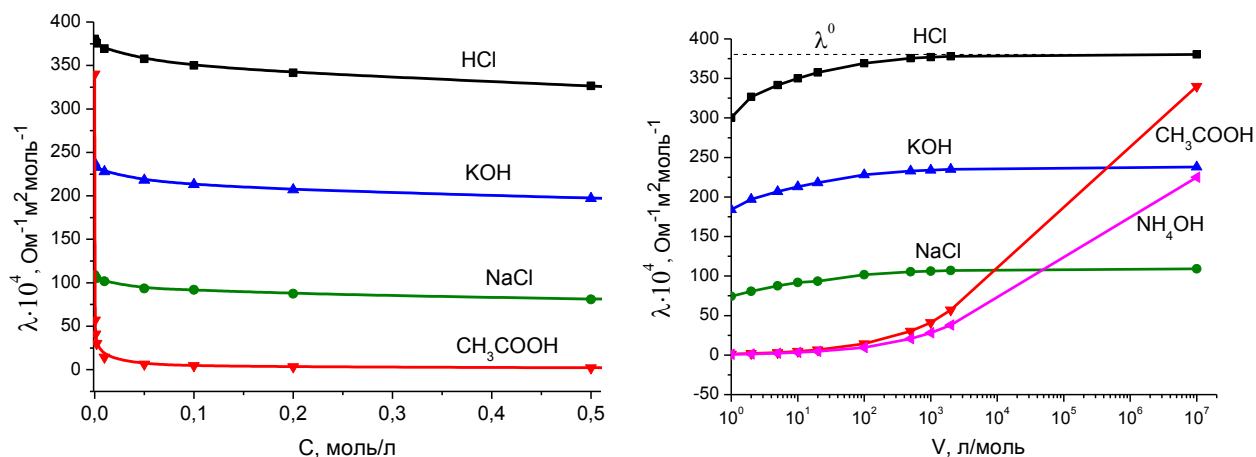
Для слабых электролитов зависимость молярной электропроводности от

концентрации более существенная, чем для сильных. Это связано с тем, что при разбавлении существенно увеличивается степень диссоциации, а, следовательно, растет концентрация носителей заряда. В растворах слабых электролитов, где ион-ионные взаимодействия приводят к образованию нейтральных молекул уже при очень низких концентрациях ионов, выход λ на предел экспериментально наблюдать не удастся.

Исследуя электропроводность кислот при различных разбавлениях, Аррениус еще в 1884—1886 годах установил, что электропроводность кислот увеличивается с разбавлением — асимптотически приближается к некоторой предельной величине. Им было найдено, что для растворов слабых кислот (янтарной и др.) и оснований увеличение молекулярной электропроводности с разбавлением гораздо заметнее, чем для кислот сильных, например серной и др.

Разведение, при котором достигается максимальное значение молярной электропроводности, условно называется бесконечным.

Как следует из рисунков, молярная электропроводность при бесконечном разведении для уксусной кислоты становится близкой электропроводности раствора сильной соляной кислоты.

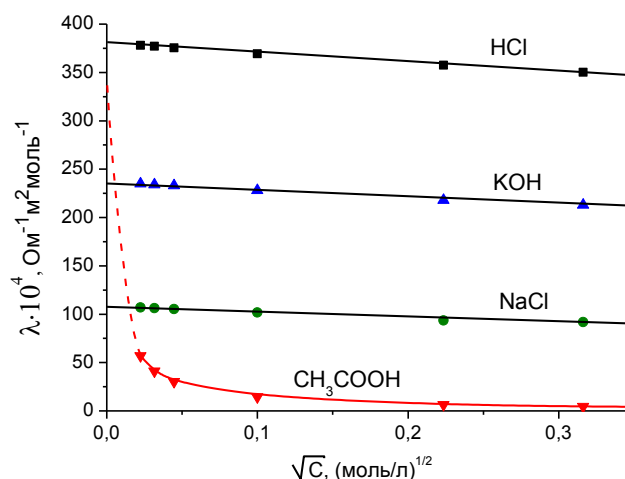


Для разбавленных растворов сильных электролитов зависимость λ от C хорошо описывается эмпирическим уравнением Ф.Кольрауша (1900):

$$\lambda = \lambda^0 - a\sqrt{C}$$

В координатах $\lambda - C^{1/2}$ этому уравнению соответствует прямая линия. Определив электропроводность раствора при различных концентрациях и затем построив график, можно путем графической экстраполяции определить величину λ^0 .

На рисунке ниже представлена экспериментальная зависимость эквивалентной электропроводности электролитов от квадратного корня из их концентрации. Как следует из рисунка, для слабых электролитов данная зависимость не является линейной.



Из-за своеобразного поведения слабых электролитов для них нельзя определить λ^0 путем экстраполяции опытных данных для эквивалентной электропроводности. Чаще всего величину λ^0 для слабого электролита определяют из подвижностей ионов согласно закону Кольрауша.

Закон Кольрауша: молярная электропроводность раствора электролита при бесконечном разведении равна сумме подвижностей ионов:

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$$

где λ_+^0 и λ_-^0 – эквивалентные электропроводности катиона и аниона электролита при бесконечном разведении (подвижности ионов).

$\lambda_+^0 = F \cdot u_+$ – предельная подвижность катиона, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$;

$\lambda_-^0 = F \cdot u_-$ – предельная подвижность аниона, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$;

F – постоянная Фарадея 96487 (Кл/моль),

u_+ и u_- – абсолютные скорости движения катиона и аниона, $\text{В}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Для случая, когда степень диссоциации меньше единицы ($\alpha < 1$) молярная электропроводность будет равна:

$$\lambda = \alpha(\lambda_+^0 + \lambda_-^0)$$

Зная значения молярной электропроводности при данном и при бесконечном разведениях можно вычислить степень диссоциации по формуле Аррениуса:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0} \text{ или } \alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0}$$

Физическая сущность закона Кольрауша состоит в том, что в растворе электролита катионы и анионы переносят электрический ток независимо друг от друга.

Для слабых электролитов величину λ^0 рассчитывают по значениям λ^0 для сильных электролитов, содержащих соответствующие ионы:

$$\lambda^0(CH_3COOH) = \lambda^0(CH_3COONa) + \lambda^0(HCl) - \lambda^0(NaCl)$$

Для электрохимиков.

Электропроводность раствора зависит от абсолютных скоростей движения ионов u_+ и u_- :

$$\lambda = \alpha F(u_+ + u_-)$$

где α – степень диссоциации электролита; u_+ и u_- – абсолютные скорости движения катиона и аниона, $B^{-1} \cdot M^2 \cdot C^{-1}$; F – постоянная Фарадея.

При $C \rightarrow 0$; $V \rightarrow \infty$; $\alpha \rightarrow 1$; $u_+ \rightarrow u_+^0$; $u_- \rightarrow u_-^0$; $\lambda \rightarrow \lambda^0$ отсюда

$$\lambda^0 = F(u_+^0 + u_-^0).$$

Поделив два последних уравнения получим:

$$\frac{\lambda}{\lambda^0} = \alpha \frac{(u_+ + u_-)}{(u_+^0 + u_-^0)}.$$

Отношение $f_\lambda = \frac{(u_+ + u_-)}{(u_+^0 + u_-^0)}$ - называется коэффициентом электропроводности.

Можно записать:

$$\frac{\lambda}{\lambda^0} = \alpha \cdot f_\lambda.$$

Для сильных электролитов $\alpha \rightarrow 1$:

$$\frac{\lambda}{\lambda^0} = f_\lambda.$$

Для слабых электролитов $u_+ \rightarrow u_+^0$; $u_- \rightarrow u_-^0$; $f_\lambda \rightarrow 1$:

$$\frac{\lambda}{\lambda^0} = \alpha.$$

4. ЭЛЕКТРОХИМИЯ.

4.1. Электрохимический потенциал

Далее мы рассмотрим процессы, которые протекают на границах раздела фаз и сопровождающиеся обменом заряженных частиц – электронов и ионов.

Переход заряженных частиц на границе раздела фаз вызывает пространственное разделение заряда, возникновение **скачка потенциалов**. Возникающее электрическое поле влияет на химические процессы, которые могут протекать на межфазной границе, а химические процессы, в свою очередь, могут изменить величину скачка потенциалов.

Скачки потенциалов могут возникать на следующих границах: а) металл-вакуум б) металл-металл; в) металл-раствор.

Рассмотрим особенности возникновения скачков потенциалов на упомянутых границах.

Металл-вакуум

При комнатной температуре практически все свободные электроны находятся внутри металла, так как их удерживает притяжение положительных ионов. При этом отдельные электроны с достаточно большой кинетической энергией могут выйти из металла в окружающее свободное пространство (в вакуум). При этом они совершают работу против сил притяжения со стороны избыточного положительного заряда, возникшего в металле после их вылета, и против сил отталкивания от электронов, вылетевших ранее. С ростом температуры доля электронов, имеющих достаточную кинетическую энергию и покидающих металл, увеличивается. Вблизи поверхности возникает «**электронное облако**», которое вместе с поверхностным слоем положительных ионов образует **двойной электрический слой** толщиной 10^{-10} – 10^{-8} м. Поле этого слоя препятствует выходу следующих электронов.

Работа, которую нужно затратить для удаления электрона из металла в вакуум, называется *работой выхода* $W_{\text{вых}}$:

$$W_{\text{вых}} = \chi \cdot e,$$

где e – заряд электрона, χ – поверхностный потенциал.

Работу выхода принято измерять в электрон-вольтах (эВ). 1эВ - работа перемещения электрона в электрическом поле между точками с разностью потенциалов в 1В (1эВ= $1.6 \cdot 10^{-19}$ Дж). Работа выхода электрона зависит от химической природы металла и чистоты его поверхности и не зависит от температуры. Для чистых металлов величина работы порядка нескольких эВ.

Падение потенциала в заряженном поверхностном слое характеризуется величиной *поверхностного потенциала* χ . Поверхностный потенциал (χ) – это потенциал, который связан с работой переноса элементарного воображаемого заряда из глубины фазы в точку в вакууме, расположенную в непосредственной

близости от поверхности фазы (на расстоянии $\sim 10^{-10}$ - 10^{-9} м) без учета взаимодействия с самой фазой. Для растворов величина χ обусловлена определенной ориентацией находящихся на поверхности диполей растворителя, а на границе металл/вакуум поверхностный потенциал возникает из-за того, что электронный газ частично смещается относительно ионов кристаллической решетки металла и вместе с их положительными зарядами также образует дипольный слой.

Для того, чтобы не было в дальнейшем путаницы введем сразу понятия еще двух потенциалов, возникающих на границе раздела фаз:

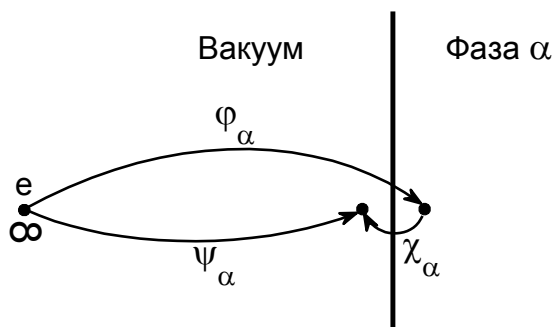
Внешний потенциал (ψ) – это потенциал, который определяется работой переноса элементарного воображаемого заряда в вакууме из бесконечности в точку, расположенную в непосредственной близости от поверхности данной фазы (на расстоянии $\sim 10^{-10}$ - 10^{-9} м);

Внутренний потенциал (ϕ) – потенциал, который соответствует работе переноса элементарного воображаемого заряда из бесконечности в вакууме вглубь данной фазы. Необходимо отметить, что данный воображаемый заряд при этом взаимодействует только с внешним электрическим полем (зарядом поверхности) и не взаимодействует с самой фазой.

Величины этих потенциалов находятся в следующем соотношении:

$$\phi^\alpha = \chi^\alpha + \psi^\alpha.$$

Если свободный электростатический заряд фазы α равен нулю, то $\psi^\alpha=0$, и тогда $\phi^\alpha = \chi^\alpha$.



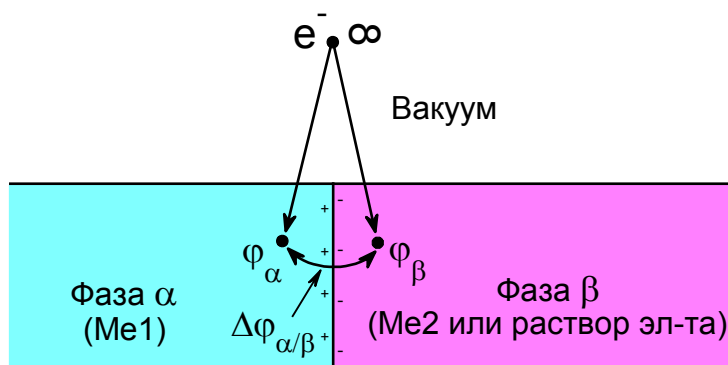
Металл-металл.

Между двумя изолированными кусками металла может устанавливаться произвольная разность потенциалов, её значение зависит от случайного накопления избыточных зарядов на их поверхности. Если привести металлы в соприкосновение, то заряды перераспределятся и потенциалы выровняются. В случае одинаковых металлов выравнивание будет полным, а в случае металлов различной природы на границе установится определённая разность потенциалов, зависящая от природы проводников. Появление потенциала (Гальвани-потенциала) вызвано различием химических сил, действующих в поверхностном слое на электроны со стороны каждого из металлов. Контактная разность потенциалов зависит от соотношения в способности металлов

отделять электроны и равна разности работ выхода электрона.

Разность потенциалов между двумя точками, расположенными внутри двух фаз, называют гальвани-потенциалом. В данном случае он равен разности внутренних потенциалов двух контактирующих металлов:

$$\Delta\varphi_{Me1/Me2} = \varphi_{Me1} - \varphi_{Me2}.$$



Металл-раствор электролита

В общем виде энергетическое состояние реальной заряженной частицы внутри фазы характеризуется **электрохимическим потенциалом**. Электрохимический потенциал характеризует энергетическое состояние заряженной частицы при котором учитывается как электрическая так и химическая работа переноса:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i \cdot F \cdot \varphi_i,$$

где $\bar{\mu}_i$ - электрохимический потенциал i -й заряженной частицы в фазе; μ_i - химический потенциал; z_i - заряд частицы; φ_i - внутренний потенциал частицы; F – постоянная Фарадея ($F = 96487$ Кл/моль).

При рассмотрении явлений на границе раздела фаз необходимо указывать, к какой фазе относятся указанные величины:

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i \cdot F \cdot \varphi^\alpha$$

Рассмотрим условия электрохимического равновесия при переносе заряженной частицы через границу раздела фаз:

$$dG = -SdT + VdP + \sum \varphi_i dq_i + \sum \mu_i dn_i,$$

Где q_i – заряд, а $dq_i = z_i F dn_i$, поэтому

$$dG = -SdT + VdP + \sum \varphi_i z_i F dn_i + \sum \mu_i dn_i$$

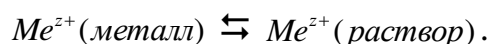
При $P, T = \text{const}$ $dG = 0 \Rightarrow \sum (\varphi_i z_i F + \mu_i) dn_i = 0$ или $\bar{\mu}_i = 0$. Таким образом равновесие заряженных частиц в двух фазной системе характеризуются равенством их электрохимических потенциалов.

Причины возникновения сначала потенциала на границе фаз могут быть

следующими:

- Обмен заряженными частицами;
- Избирательная адсорбция;
- Адсорбция полярных молекул;
- Наличии внешнего источника тока (случай идеально поляризуемых электродов).

Рассмотрим границу раздела металл – раствор, содержащий ионы данного металла. Так как ионы металла в металле и растворе имеют различный электрохимический потенциал, то при погружении металла в раствор начнется переход ионов из металла в раствор (или наоборот) до момента, когда на границе раздела фаз установится равновесие:



Условием равновесия будет:

$$\bar{\mu}_{Me^{z+}(Me)} = \bar{\mu}_{Me^{z+}(P-p)}, \text{ или:}$$

$$\mu_{Me^{z+}(Me)} + z_+ F \varphi_{(Me)} = \mu_{Me^{z+}(P-p)} + z_+ F \varphi_{(P-p)}.$$

Выразим и запишем гальвани-потенциал на границе металл-раствор:

$$\Delta \varphi_{Me/P-p} = \varphi_{(Me)} - \varphi_{(P-p)} = \frac{\mu_{Me^{z+}(P-p)} - \mu_{Me^{z+}(Me)}}{z_+ F}.$$

Поскольку химические потенциалы определяются активностями ионов:

$$\mu_{Me^{z+}(Me)} = \mu_{Me^{z+}(Me)}^0 + RT \ln a_{Me^{z+}(Me)} \text{ и } \mu_{Me^{z+}(P-p)} = \mu_{Me^{z+}(P-p)}^0 + RT \ln a_{Me^{z+}(P-p)}$$

$$\Delta \varphi_{Me/P-p} = \mu_{Me^{z+}(P-p)}^0 - \mu_{Me^{z+}(Me)}^0 + \frac{RT}{z_+ F} \ln \frac{a_{Me^{z+}(P-p)}}{a_{Me^{z+}(Me)}} \text{ или}$$

$$\Delta \varphi_{Me/P-p} = const + \frac{RT}{z_+ F} \ln \frac{a_{Me^{z+}(P-p)}}{a_{Me^{z+}(Me)}}.$$

Полученное соотношение носит название **уравнение Нернста**.

Считается, что активность ионов металла в металле равна единице ($a_{Me^{z+}(Me)} = 1$), тогда уравнение Нернста примет следующий вид:

$$\Delta \varphi_{Me/P-p} = const + \frac{RT}{z_+ F} \ln a_{Me^{z+}(P-p)}$$

Таким образом, величина Гальвани-потенциала зависит от температуры и активности ионов металла в растворе ($a_{Me^{z+}(P-p)} \uparrow \Rightarrow \Delta \varphi_{Me/P-p} \uparrow$).

Экспериментальному определению доступна работа переноса только

реальной частицы (электрона, иона и т. п.). Поэтому экспериментально измеряется или электрохимический потенциал, или разность электрохимических потенциалов, относящихся, например, к фазам α и β :

$$\bar{\mu}_i^\alpha - \bar{\mu}_i^\beta = (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) + z_i \cdot F \cdot (\varphi^\alpha - \varphi^\beta).$$

Из данного соотношения следует, что электрическую разность потенциалов можно измерить лишь между точками, которые находятся в одинаковых по химическому составу фазах. В самом деле, в этих условиях

$$(\mu_i^\alpha - \mu_i^\alpha) = 0, \text{ и, следовательно, } \varphi^\alpha - \varphi^\beta = \frac{\bar{\mu}_i^\alpha - \bar{\mu}_i^\beta}{z_i \cdot F}.$$

Таким образом измеряется, например, разность потенциалов между двумя разными кусками одного и того же металла или между различными точками в вакууме. Если же точки расположены в различных по химическому составу фазах, то электрическую разность потенциалов между ними измерить невозможно. Например, нельзя измерить разность внутренних потенциалов на границе двух фаз, т.е. гальвани-потенциал. Однако гальвани-потенциал может быть оценен на основании каких-либо теоретических моделей.

4.2. Электрохимические цепи

Как говорилось выше гальвани-потенциал можно измерить только между точками, которые находятся в одной фазе.

Если рассмотреть цепочку из нескольких последовательно соединенных границ раздела фаз, то возникающие на границах раздела фаз гальвани-потенциалы последовательно суммируются. Если такая сумма не равна нулю, то на концах цепи возникает электродвижущая сила (ЭДС), которая способна выполнять работу по переносу заряда (электрона) через внешнюю цепь (обычно проводник 1-го рода).

Для измерения ЭДС цепь должна начинаться и оканчиваться одним и тем же металлом - такая гальваническая цепь называется правильно разомкнутой.

Следует отметить, что на практике вопрос измерения ЭДС на концах правильно разомкнутой цепи решается наличием проводников из одинакового металла (часто медь) внутри самого измерительного устройства.

При измерениях ЭДС нельзя пользоваться обычным низкоомным вольтметром, поскольку его включение в цепь нарушает равновесие из-за протекания значительного тока. Поэтому для измерения ЭДС применяют компенсационный метод, при котором разность потенциалов на концах цепи компенсируется выверенной по эталону разностью потенциалов от внешнего источника тока.

Еще один метод определения ЭДС основан на использовании вольтметров с очень высоким внутренним сопротивлением ($R > 10^9$ Ом). При включении в

электрохимическую цепь такого вольтметра возникающий в цепи ток оказывается слишком малым, чтобы вызвать существенное отклонение от равновесия.

Необходимо отметить, что ЭДС всегда **положительная** величина.

4.3. Контактная разность потенциалов

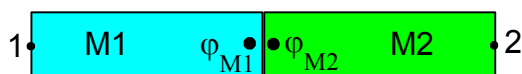
Как отмечалось выше, любой металл характеризуется работой выхода электронов из поверхности в вакуум (A_e).

Контактная разность потенциалов возникает на границе соприкосновения двух металлов. Если два металла с различными работами выхода сблизить, то электроны будут переходить от металла с меньшей работой выхода к металлу с большей. В результате первый металл зарядится положительно, а второй – отрицательно, и также образуется двойной электрический слой. При равновесии зарядов противоположного знака на границе между металлами возникнут разности внутренних потенциалов (гальвани-потенциалы) и внешних потенциалов (вольта-потенциалов).

Контактная разность потенциалов для различных пар металлов имеет величину несколько десятых вольта или целых вольт. Она зависит от примесей в металлах, чистоты их поверхности, окклюдированных (адсорбированных) газов и температуры. Экспериментальные значения $\Delta\varphi_k$ между некоторыми металлами представлены в таблице:

Пара металлов	Hg-Ag	Hg-Pt	Hg-Tl	Cu-Zn
$\Delta\varphi_k$, В	0,480	0,450	0,530	0,006

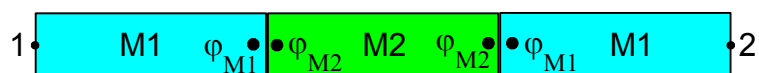
Рассмотрим контакт двух металлов M1 и M2.



Контактная разность потенциалов (между точками 1 и 2) в этом случае будет равна:

$$\Delta\varphi_k = \varphi_{M1} - \varphi_{M2} \neq 0.$$

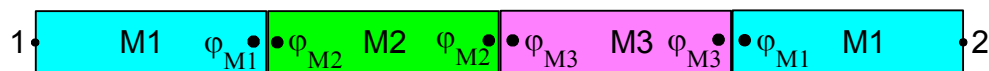
Теперь рассмотрим контакт трех кусков металлов M1|M2|M1:



Контактная разность потенциалов в этом случае будет равна:

$$\Delta\varphi_k = (\varphi_{M1} - \varphi_{M2}) + (\varphi_{M2} - \varphi_{M1}) = 0.$$

Добавим еще один металл в цепь:

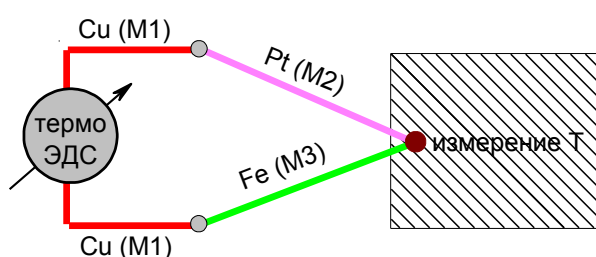
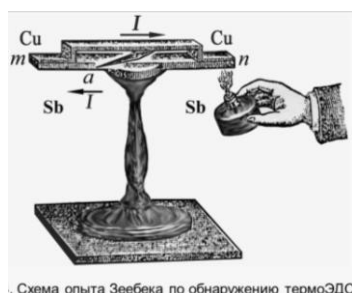


Если все металлы находятся при одинаковой температуре, тогда контактная разность потенциалов в этом случае будет равна:

$$\Delta\varphi_k = (\varphi_{M1} - \varphi_{M2}) + (\varphi_{M2} - \varphi_{M3}) + (\varphi_{M3} - \varphi_{M1}) = 0.$$

Если температура в месте контакта M2|M3 будет отличаться от температур M1|M2 и M2|M3, то в этом случае будет регистрироваться термо-ЭДС (спай двух металлов M2 и M3 называют термопарой):

$$\Delta\varphi_k = (\varphi_{M1} - \varphi_{M2}) + (\varphi_{M2} - \varphi_{M3}) + (\varphi_{M3} - \varphi_{M1}) > 0.$$



ТермоЭДС некоторых металлов в контакте с платиной (Pt-Me) при температуре спаива +100°C

Металл	термоЭДС, мВ	Металл	термоЭДС, мВ
Платина	0	Pt-Ro(10%)	+0,64
Хромель	+2,95	Вольфрам	+0,80
Железо	+1,80	Молибден	+1,30
Медь	+0,76	Копель	- 4,00

4.4. Гальванические цепи

Электрохимической цепью называется система, состоящая из минимум двух электродов (чаще - это проводники первого рода – металлы или их оксиды) погруженных в раствор или расплав электролита (проводник второго рода) .

Электрохимические цепи – это системы из электродов, находящихся в одном и том же электролите либо в контактирующих друг с другом различных электролитах.

Таким образом атрибутом электрохимической цепи является наличие как минимум двух границ раздела: электрод1-раствор и электрод2-раствор, и, следовательно, двух скачков потенциалов на этих границах.

Часто электрохимические цепи называют гальваническими цепями.

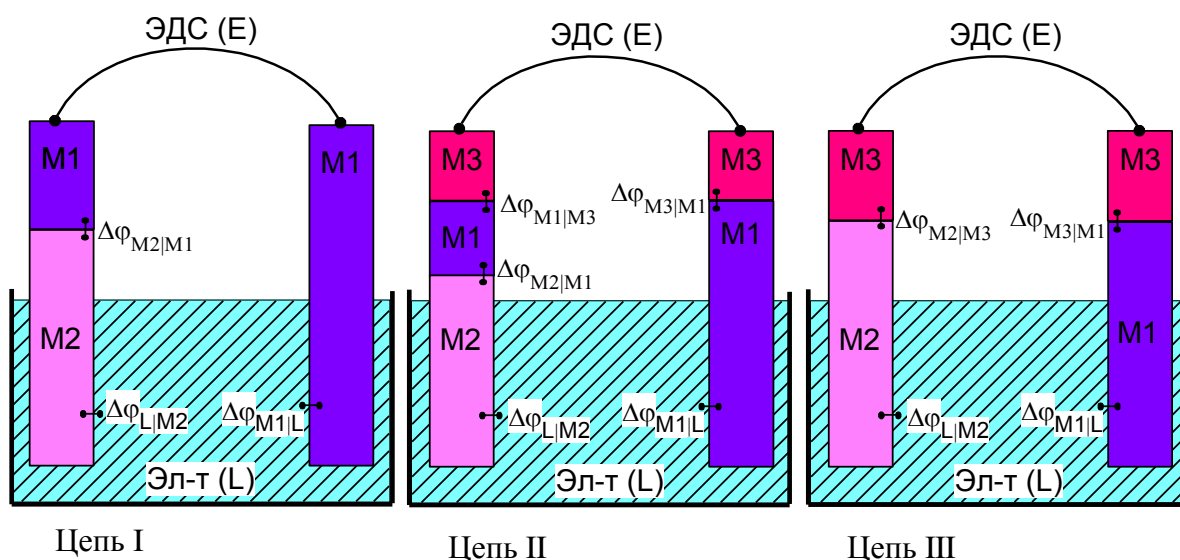
Электрохимические цепи, способные вырабатывать электрическую энергию, называют гальваническими элементами. В них происходит

превращение энергии окислительно-восстановительных реакций в электрическую энергию.

Электрохимические цепи характеризуются электродвижущей силой. ЭДС представляет сумму разностей (скачков) потенциалов, возникающих на границах раздела фаз, составляющих элемент.

При этом скачки потенциалов записываются на границах при движении по или против часовой стрелки. Ниже чередование границ будут рассматриваться по часовой стрелке.

Ниже приведены примеры правильно разомкнутых электрохимических цепей:



Запишем выражения ЭДС для приведенных электрохимических цепей (по часовой стрелке):

$$\text{(Цепь I)} \quad E = \Delta\phi_{M1|L} + \Delta\phi_{L|M2} + \Delta\phi_{M2|M1};$$

$$\text{(Цепь II)} \quad E = \Delta\phi_{M3|M1} + \Delta\phi_{M1|L} + \Delta\phi_{L|M2} + \Delta\phi_{M2|M1} + \Delta\phi_{M1|M3}, \text{ но } \Delta\phi_{M3|M1} = -\Delta\phi_{M1|M3}.$$

С учетом этого получим выражение для Цепи I:

$$E = \Delta\phi_{M1|L} + \Delta\phi_{L|M2} + \Delta\phi_{M2|M1};$$

(Цепь III) $E = \Delta\phi_{M3|M1} + \Delta\phi_{M1|L} + \Delta\phi_{L|M2} + \Delta\phi_{M2|M3}$; В свою очередь можно записать, что:

$$\Delta\phi_{M3|M1} = \phi_{M3} - \phi_{M1} \text{ и } \Delta\phi_{M2|M3} = \phi_{M2} - \phi_{M3} \text{ отсюда}$$

$$\Delta\phi_{M3|M1} + \Delta\phi_{M2|M3} = \phi_{M3} - \phi_{M1} + \phi_{M2} - \phi_{M3} = \phi_{M2} - \phi_{M1} = \Delta\phi_{M2|M1};$$

С учетом этого запишем выражение для ЭДС цепи III в окончательном виде:

$$E = \Delta\phi_{M1|L} + \Delta\phi_{L|M2} + \Delta\phi_{M2|M1}.$$

Как видно, мы получили для трех цепей одинаковое выражение для ЭДС. В него входит контактная разность потенциалов металлов, которые погружены в раствор (расплавы) электролита. Т.е. данная разность потенциалов зависит

только от природы проводников, которые принимают непосредственное участие в электрохимических процессах и является константой при данной температуре.

Таким образом, цепи I, II и III – эквивалентны.

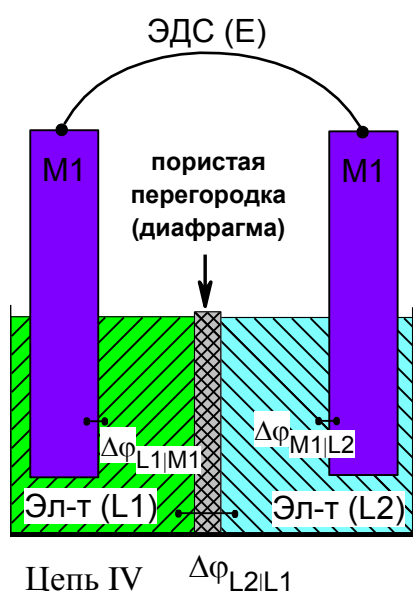
Если скачки потенциалов на границе раствор-электрод записать в универсальном виде, рассматривая последовательность раствор → металл ($\Delta\phi_{L|Me}$), то учитывая, что

$$\Delta\phi_{Me|L} = -\Delta\phi_{L|Me},$$

Получим следующее выражение для ЭДС цепи:

$$E = \Delta\phi_{L|M2} - \Delta\phi_{L|M1} + \Delta\phi_{M2|M1}.$$

Рассмотрим еще один вариант реализации электрохимической (гальванической) цепи. Здесь одинаковые металлы (M1) погружены в электролиты с разной, например, концентрацией (активностью) катиона Me^{z+} . Для уменьшения скорости диффузии электролиты разделены пористой перегородкой – диафрагмой. На границе этих электролитов возникает контактная разность потенциалов $\Delta\phi_{L2|L1}$, которую называют **диффузионным потенциалом**. Такая цепь относится к **концентрационным электрохимическим цепям**.



$$(Цепь IV) E = \Delta\phi_{M1|L2} + \Delta\phi_{L2|L1} + \Delta\phi_{L1|M1};$$

$$\Delta\phi_{L2|L1} = \Delta\phi_d - \text{диффузионный потенциал.}$$

Диффузионный потенциал возникает на границе раздела между растворами, имеющими различные составы или концентрации. Возникновение диффузионного потенциала связано с разной подвижностью катионов и анионов, диффундирующих из одного раствора в другой. Диффузионный потенциал является неравновесным потенциалом.

Электрохимические цепи могут быть **равновесными и неравновесными**.

Электрохимическая цепь является **равновесной** при условии, что электрохимическое равновесие наблюдается на каждой фазовой границе, а разность потенциалов на концах цепи E скомпенсирована разностью потенциалов от внешнего источника тока.

4.5. Равновесный электродный потенциал. Причины возникновения ДЭС.

Электрод, погруженный в раствор (расплав) электролита, называется "полуэлементом". Электрохимическая цепь состоит обычно из двух полуэлементов.

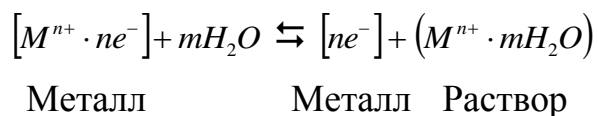
Равновесный потенциал электрода полуэлемента (неметалла или металла) представляет разность (скачек) потенциалов на границе электрод – раствор.

Как уже отмечалось на границе раствор-электрод возникает пространственное разделение заряда – образуется **двойной электрический слой (ДЭС)**.

ДЭС образуется по нескольким механизмам:

1. Вследствие поверхностной ионизации электрода;
2. Вследствие специфической адсорбции ионов на поверхности электрода;
3. Вследствие адсорбции полярных молекул на поверхности.

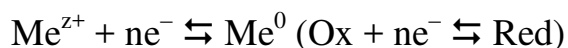
Рассмотрим самый типичный случай полуэлемента, когда металлическая пластинка погружена в раствор, содержащий катионы данного металла. При этом на границе раздела металл-раствор устанавливается равновесие:



При погружении металла в раствор его ионы (катионы), находящиеся на поверхности и входящие в кристаллическую решетку, сольватируются (гидратируются, если растворитель вода). Их связь с остальными ионами кристаллической решетки ослабляется. Ионы, кинетическая энергия теплового движения которых достаточно велика, переходят в слой раствора, прилегающий к поверхности металла. Одновременно из раствора катионы, также обладающие достаточно большой кинетической энергией, переходят в металл. Если начальная скорость перехода ионов в раствор больше, чем скорость их перехода из раствора на металл, то поверхность металла заряжается отрицательно из-за оставшихся в нем избыточных электронов, а раствор – положительно за счет катионов, покинувших металл. С течением времени обе скорости становятся равными. Устанавливается подвижное равновесие, на границе металл – раствор образуется двойной электрический слой и возникает определенный скачок потенциалов.

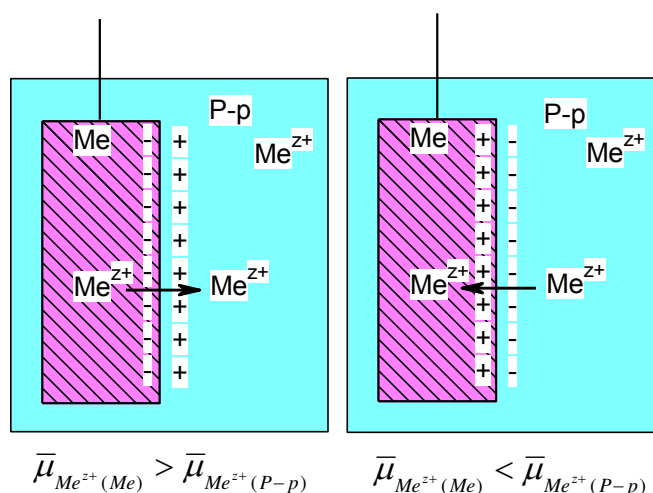


Это равновесие записывают, в соответствии с правилами ИЮПАК, в следующем виде:



Таким образом, в зависимости от природы металла, активности катионов и температуры данное равновесие может быть смещено в ту или иную сторону.

Для данного металла при данной температуре изменяя концентрацию катиона в растворе можно



Условием равновесия является равенство электрохимических потенциалов катиона в металле и растворе:

$$\bar{\mu}_{Me^{z+}(Me)} = \bar{\mu}_{Me^{z+}(P-p)}.$$

Разность потенциалов на границе контакта металла с раствором в момент равенства скоростей обмена зарядами между металлом и раствором – равновесный потенциал электрода. Он равен **гальвани-потенциалу** на границе металл-электролит.

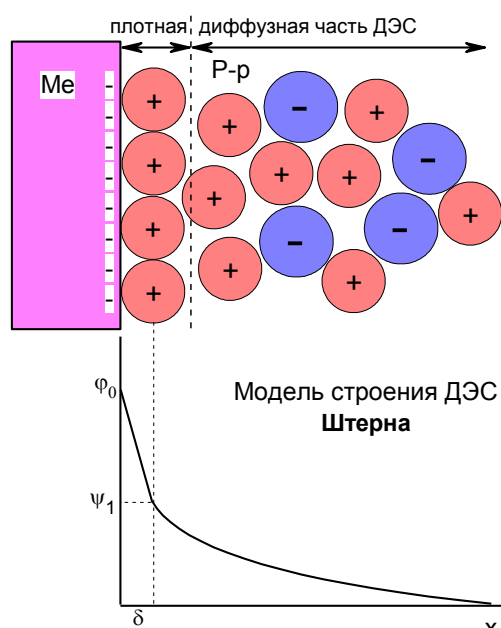
4.6. Строение ДЭС.

ДЭС, таким образом, создаётся электрическими зарядами, находящимися на металле, и ионами противоположного знака (противоионами), ориентированными у поверхности электрода. В формировании ДЭС (его ионной обкладки) принимают участие как электростатические силы, под влиянием которых противоионы подходят к поверхности электрода, так и силы молекулярного (теплого) движения, в результате которого ДЭС приобретает размытое диффузное строение. Кроме того, в создании ДЭС на границе металл –раствор существенную роль играет эффект специфической адсорбции ПАВ, которые могут содержаться в электролите.

Первой теорией строения ДЭС была теория Гельмгольца: ДЭС состоит из двух плоских зарядов, расположенных на молекулярном расстоянии один от другого и взаимодействующих между собой только за счет электростатических сил притяжения. Структура подобна плоскому конденсатору, падение потенциала между слоями происходит линейно.

Модель Гуи-Чепмена предполагала диффузионное расположение противоионов, находящихся под воздействием сил, действующих в

противоположных направлениях: электростатических сил притяжения к поверхности и сил теплового движения ионов, приводящих к диффузии и размыванию внешнего слоя. Теория вводит понятие диффузионного слоя, ионы рассматриваются как точечные заряды, не имеющие собственных размеров.



По современным представлениям (теория Штерна) строение ДЭС представляется следующим образом: ионы входящие в состав твердой фазы, образуют внутреннюю обкладку двойного слоя; ионы противоположного знака, т.е. противоions образуют внешнюю обкладку, при этом часть противоions находится в непосредственном соприкосновении с ионами твердой фазы, образуя плотный слой (слой Гельмгольца, адсорбционный слой), другая часть противоions составляет диффузный слой (слой Гуи). Диффузный слой создается ионами, находящимися на расстояниях от поверхности, превышающих радиус сольватированного иона. Система в целом

всегда является **электронейтральной**, то есть число зарядов внутренней обкладки должно быть равно числу зарядов противоions (плотный слой + избыток в диффузном слое).

Толщина плотной части $\approx 10^{-8} \text{ см}$, диффузной $10^{-7} \div 10^{-3} \text{ см}$.

Распределение потенциала в ионной обкладке ДЭС представлено на рисунке слева, величина потенциала (ϕ_0) складывается из линейного падения потенциала в плотной части ДЭС толщиной δ и экспоненциального падения потенциала в диффузной части (ψ_1). Потенциал, реализуемый на расстоянии радиуса иона плотной части (δ) часто называют "пси-прим потенциалом". Обозначается ψ_1 или ψ' .

С увеличением концентрации раствора, процессы, способствующие формированию диффузной части, ослабевают, размеры её уменьшаются, ДЭС сжимается, это приводит к изменению ψ_1 - потенциала.

4.7. Стандартный электродный потенциал.

Абсолютное значение равновесного потенциала электрода ϕ , равного гальвани-потенциалу $\Delta\phi_{\text{LMe}}$, определить невозможно. Экспериментальному определению доступна только величина ЭДС электрохимической цепи составленной из двух электродов. Вместо абсолютного электродного потенциала, равного скачку потенциала на границе металл-раствор, удобно использовать ЭДС элемента, содержащего кроме данного металла и раствора

еще и другой электрод, который во всех случаях должен быть одним и тем же.

Если бы существовал электрод, абсолютный равновесный потенциал которого был бы равен нулю, то измеренная относительно него величина ЭДС численно равнялась бы абсолютному потенциалу изучаемого электрода. Однако такого электрода сравнения не существует. Кроме того в измеряемую величину ЭДС, в любом случае, входила бы контактная разность потенциалов $\Delta\varphi_{M1|M2}$.

Для решения этой проблемы было решено использовать в качестве электрода сравнения стандартный водородный электрод (с.в.э.), потенциал которого был принят равным нулю $\varphi(\text{с.в.э.}) = 0 \text{ В}$ (его принцип работы и устройство будет рассмотрено ниже).

Необходимо отметить, что при записи ЭДС электрохимической цепи через относительные потенциалы полуэлементов, которые определены относительно одного и того же электрода сравнения, величина контактной разности потенциалов $\Delta\varphi_{M1|M2}$ взаимно сокращается.

Величина ЭДС, выраженная через гальвани-потенциалы:

$$E = \Delta\varphi_{L|M2} - \Delta\varphi_{L|M1} + \Delta\varphi_{M2|M1};$$

Величина ЭДС, выраженная через относительные потенциалы:

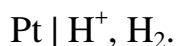
$$E = \varphi_{M2}^{z+|M2} - \varphi_{M1}^{z+|M1}.$$

Электродным потенциалом φ (относительным электродным потенциалом) называется величина, равная ЭДС гальванического элемента, составленного из данного электрода и стандартного водородного электрода сравнения.

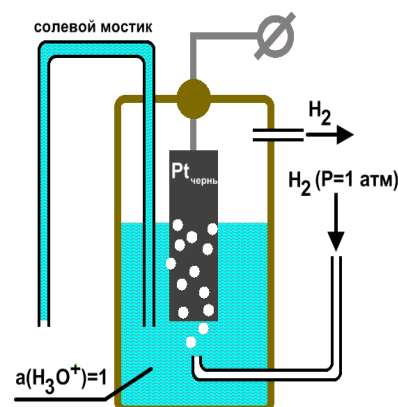
Стандартным электродным потенциалом (φ^0) называется величина, равная ЭДС гальванического элемента, составленного из данного электрода и стандартного водородного электрода сравнения. Стандартные потенциалы находят в условиях, когда термодинамические активности всех компонентов потенциалопределяющей реакции, протекающей на исследуемом электроде, равны 1, а давление газа (для газовых электродов) равно $P=101325 \text{ Па}$ (1 атм), $T=298 \text{ К}$.

Стандартный водородный электрод состоит из платинированного (покрытого электролизом платиновой чернью) платинового электрода, который погружен в раствор кислоты (обычно HCl с активностью ионов водорода 1 моль/л) и омывается потоком H_2 под давлением 1 атм.

Водородный электрод можно представить электрохимической цепью:



Платина выступает в роли коллектора

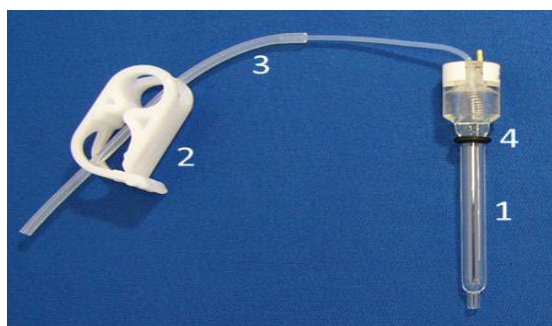


электронов. На ее поверхности протекает окислительно-восстановительная полуреакция: $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$.

Для расчета электродных потенциалов используют уравнение Нернста. В общем виде для окислительно-восстановительной полуреакции $\text{Ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}$ уравнение имеет вид:

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}},$$

где $F=96487$ Кл/моль – постоянная Фарадея; $\varphi_{\text{Ox/Red}}^0$ – стандартный электродный потенциал; a_{Ox} и a_{Red} – активности окисленной и восстановленной форм.



Слева на рисунке приведен внешний вид выпускаемого водородного электрода сравнения: 1 – электрод сравнения; 2 – зажим; 3 – трубка для подачи водорода; 4 – уплотнительное кольцо.

Уравнение Нернста для расчета потенциала водородного электрода будет иметь вид:

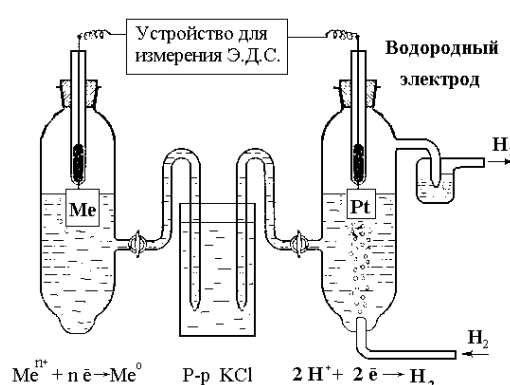
$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{P_{\text{H}_2}}.$$

Электродный потенциал водородного электрода при активности ионов водорода $a_{\text{H}^+}=1$, давлении газообразного водорода $P_{\text{H}_2}=1 \text{ атм}$, температуре $T=298 \text{ К}$ равен нулю: $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ В}$.

Справа приведена классическая схема измерения потенциала металлического электрода относительно водородного электрода сравнения.

Если $\varphi(\text{Me}^{n+}/\text{Me}) > \varphi(\text{H}^+/\text{H}_2)$, тогда $E = \varphi(\text{Me}^{n+}/\text{Me}) - \varphi(\text{H}^+/\text{H}_2)$. Т.к. $E > 0$ и $\varphi(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$, то потенциал электрода будет положительным и будет равен: $\varphi(\text{Me}^{n+}/\text{Me}) = E$.

Если $\varphi(\text{Me}^{n+}/\text{Me}) < \varphi(\text{H}^+/\text{H}_2)$, тогда $E = \varphi(\text{H}^+/\text{H}_2) - \varphi(\text{Me}^{n+}/\text{Me})$. В этом случае потенциал электрода будет иметь отрицательный знак и будет равен: $\varphi(\text{Me}^{n+}/\text{Me}) = -E$.



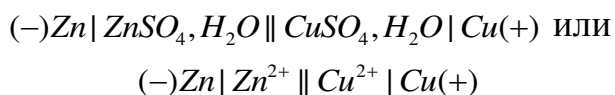
4.8. Гальванический элемент.

Гальванический элемент – электрохимическая система, в которой химическая энергия окислительно-восстановительной реакции непосредственно превращается в электрическую.

Условием работы подобного источника тока является разделение сопряженного окислительно-восстановительного процесса на два пространственно-разделённых акта – окисления и восстановления частиц вещества. При этом оба электрода погружены в соответствующие электролиты и замкнуты через внешнюю цепь. Работа, получаемая при изотермическом проведении данной химической реакции, является наибольшей в случае, когда реакция проводится в условиях, наиболее близким к обратимым.

Классическим гальваническим элементом является медно-цинковый элемент Даниэля-Якоби, который представляет собой цинковый и медный электроды, опущенные в растворы $ZnSO_4$ и $CuSO_4$, разделённые пористой диафрагмой.

Схема элемента Даниэля-Якоби:



Если внешняя цепь не замкнута (отсутствует направленное движение электронов – отсутствует ток) то на электродах устанавливается равновесие.

В силу различной природы цинка и меди, при погружении цинковой пластинки в раствор $ZnSO_4$ ионы цинка начинают переходить в раствор до установления на границе раздела фаз равновесия, которое определяется выравниванием электрохимического потенциала ионов Zn^{2+} в растворе и металле:

$$\bar{\mu}_{Zn^{2+}(Me)} = \bar{\mu}_{Zn^{2+}(P-p)}.$$

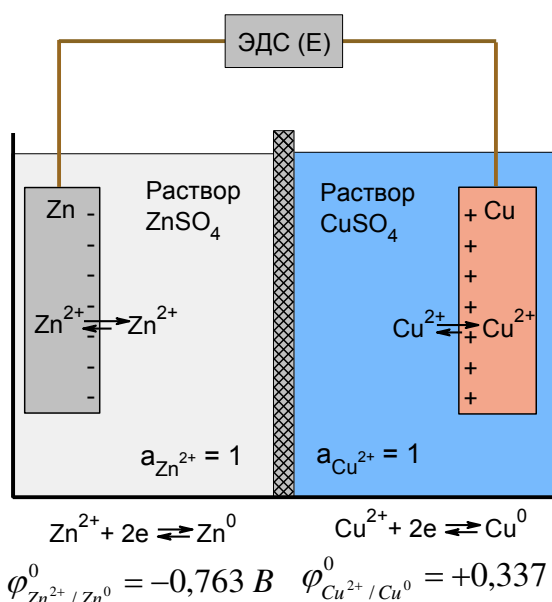
Поверхность цинковой пластинки приобретает отрицательный заряд. Возникает ДЭС.

В случае медного электрода ионы Cu^{2+} переходят из раствора в поверхностный слой металлической медной пластинки. Поверхность заряжается положительно – возникает ДЭС. Переход ионов происходит до момента установления равновесия, условием которого является равенство электрохимических потенциалов ионов Cu^{2+} :

$$\bar{\mu}_{Cu^{2+}(Me)} = \bar{\mu}_{Cu^{2+}(P-p)}.$$

Если активности ионов будут равны единице $a_{Zn(II)}=a_{Cu(II)}=1$, то при $T=298K$ относительно стандартного водородного электрода, потенциалы электродов будут являться стандартными потенциалами:

$$\varphi_{Cu^{2+}/Cu^0}^0 > \varphi_{Zn^{2+}/Zn^0}^0 \quad \varphi_{Cu^{2+}/Cu^0}^0 = +0,337 \text{ В}.$$



В случае произвольных активностей ионов, потенциалы могут быть рассчитаны по уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}^0} = \varphi_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}^0}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} \text{ и } \varphi_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^0} = \varphi_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^0}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}.$$

Разность потенциалов электродов будет равна ЭДС гальванического элемента:

$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^0} - \varphi_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}^0},$$

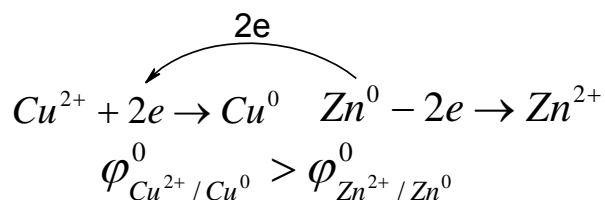
а разность стандартных потенциалов электродов будет равна **стандартной ЭДС** гальванического элемента

$$E^0 = \varphi_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^0}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}^0}^0.$$

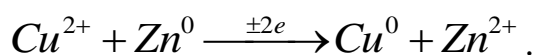
Таким образом, стандартная ЭДС элемента Даниэля-Якоби будет равна:

$$E^0 = 0,337 \text{ В} - (-0,763 \text{ В}) = 1,100 \text{ В}.$$

Если замкнуть электроды через нагрузку, то через внешнюю цепь начнет протекать электрический ток. Система выйдет из состояния равновесия. Полуэлемент с более положительным электродным потенциалом будет отбирать электроны у полуэлемента с меньшим потенциалом:

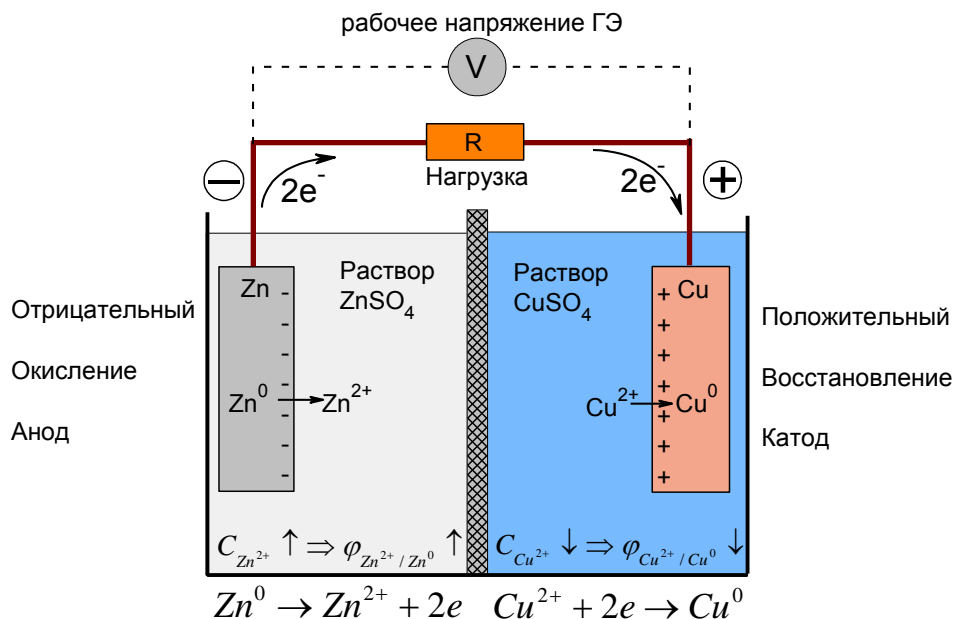


Суммарное уравнение окислительно-восстановительной реакции (ОВР) будет иметь следующий вид:

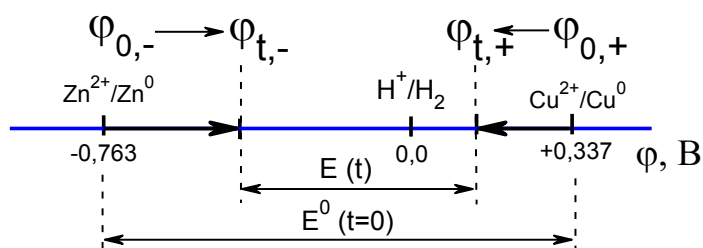


На цинковом электроде будет происходить окисление, его обозначают отрицательным знаком, он называется **анодом**.

На медном электроде будет происходить восстановление, его обозначают положительным знаком, он называется **катодом**.



По мере работы такого элемента цинковый электрод (анод) будет растворяться, а на медном будет осаждаться медь. В свою очередь концентрация ионов цинка в растворе будет расти, а ионов меди – уменьшаться. Если через некоторые промежутки времени разрывать цепь и измерять ЭДС, то ЭДС будет уменьшаться. Следовательно, максимальную работу от гальванического элемента можно получить в начальный момент времени ($t=0$):



Данный гальванический элемент будет работать до тех пор, пока или растворится весь цинк или восстановятся все ионы меди из раствора. По мере работы будет уменьшаться не только ЭДС, но и рабочее напряжение, которое всегда меньше ЭДС. Чем более неравновесной будет работа гальванического элемента (выше ток) тем меньше будет напряжение. Уменьшение напряжения связано с поляризацией электродов (смещением потенциала) под действием тока.

4.9. Термодинамика гальванического элемента.

Знак ЭДС гальванических цепей: - положительный знак для э.д.с. нормально работающего элемента, то есть для того направления реакции в котором она протекает самопроизвольно, будучи способной совершать работу. Такие направления реакции сопровождаются уменьшением соответствующего изотермического потенциала.

ЭДС цепи, записанной для обратного направления этой реакции, приписывается отрицательный знак. Он показывает, что элемент может работать лишь, когда данная реакция осуществляется в противоположном направлении, указанному в записи цепи. Течение реакции в направлении, указываемым в записи цепи в этом случае не только не служит источником работы, но и требует затраты энергии извне, и может осуществляться путём электролиза.

Рассмотрим электрохимический элемент, который работает термодинамически обратимо при постоянных температуре и давлении. Работа, совершаемая в элементе за счёт стехиометрического протекания химической реакции

$$A = -\Delta G = nFE$$

где n – число электронов, участвующих в ток образующей реакции;

E – электродвижущая сила, В;

F – число Фарадея, 96487 Кл/моль.

Если подставить величину стандартной ЭДС, то можно рассчитать стандартное изменение энергии Гиббса ОВР:

$$-\Delta G^0 = nFE^0$$

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p$$

$$\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} = -nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)$$

$$\Delta H = nF \left[T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) - E \right]$$

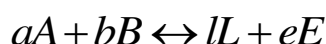
$\frac{\partial E}{\partial T}$ – температурный коэффициент ЭДС, определяемый экспериментально зависимости ЭДС гальванического элемента от температуры. Если $\frac{\partial E}{\partial T} < 0$, то ЭДС элемента уменьшается с температурой, $T\Delta S < 0$, работа меньше теплового эффекта соответствующего химического процесса, элемент работает с выделением теплоты.

При $\frac{\partial E}{\partial T} > 0$, ЭДС элемента растёт с ростом температуры, $T\Delta S > 0$, элемент работает с поглощением теплоты.

Используя значения $\frac{dE}{dT}$, определяют

$$\Delta S = nF \frac{dE}{dT}.$$

Между ЭДС гальванического элемента, константой равновесия и активностями реагентов существует зависимость. Так при протекании реакции



$$-\Delta G = RT \left[\ln K_a - \ln \left(\frac{a_L^l \cdot a_E^e}{a_A^a \cdot a_B^b} \right) \right],$$

В случае активности всех участников реакции $a_i = 1$, имеем

$$nFE^0 = RT \ln K_a, \text{ откуда}$$

$$\ln K_a = \frac{nF}{RT} E^0$$

Поскольку максимальная полезная работа, совершаемая элементом, $A_{\text{Max}} = nFE^0$ тогда зная стандартную ЭДС элемента, можно вычислить константу равновесия химической реакции, протекающей в элементе.

Стандартное значение ЭДС элемента Даниэля-Якоби $E^0 = 1,10 \text{ В}$, тогда

$$\ln K_a = -\frac{\Delta G}{RT} = \frac{nFE}{RT} = \frac{2 \cdot 96500 \cdot 1,1}{8,31 \cdot 298} = 85,73$$

$K_a = e^{85,73} \approx 1,7 \cdot 10^{37}$ равновесие такой реакции смещено вправо, цинк полностью может вытеснить медь из раствора её соли.

4.10 Классификация электродов.

Электроды 1-го рода

Электродом первого рода называют металл или неметалл, погруженный в раствор, содержащий его ионы.

Схема электрода: $Me|Me^{z+}$ или $Me^{z+}|Me$.

Реакция: $Me^{z+} + ze \rightleftharpoons Me^0$.

Потенциал электрода 1 рода определяют:

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

где $a_{Me^{z+}}$ - активность ионов металла в растворе

Пример: медный электрод: Cu^{2+}/Cu^0 ;

Полуреакция: $Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu^0$;

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = 0.337 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{2+}}$$

Как правило, электроды первого рода обратимы по катиону, однако, есть электроды 1-го рода, обратимые по аниону.

Пример: селеновый электрод: Se^0/Se^{2-} .

Полуреакция: $Se^0 + 2e \rightleftharpoons Se^{2-}$

$$E_{Se/Se^{2-}} = -0.92 - \frac{RT}{2F} \ln a_{Se^{2-}}$$

Электроды 2-го рода

Электрод второго рода состоит из металла, покрытого слоем его малорастворимого соединения и погружённого в раствор растворимой соли, содержащей тот же анион, что и малорастворимое соединение.

Схема: $Me|MeA, A^{z-}$.

Протекающая реакция: $MeA + ze \rightleftharpoons Me + A^{z-}$.

Потенциал такого электрода можно рассчитать по уравнению:

$$E_{Me/MeA,A^{z-}} = E_{Me/MeA,A^{z-}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{A^{z-}}$$

Пример: хлор-серебряный (хлорид-серебряный) электрод $Ag|AgCl, Cl^-$.

Реакция: $AgCl + e \rightleftharpoons Ag^0 + Cl^-$.

Потенциал определяющая реакция: $Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag^0$.

Запишем уравнение Нернста:

$$E_{Ag^+ / Ag} = E_{Ag^+ / Ag}^0 + \frac{RT}{1F} \ln a_{Ag^+}.$$

Как видно, потенциал электрода определяется концентрацией (активностью) ионов серебра в растворе, которые присутствуют в результате диссоциации малорастворимой соли AgCl:



Активность катиона определяется произведением растворимости данной соли:

$$PP_{AgCl} = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-}.$$

$$a_{Ag^+} = \frac{PP_{AgCl}}{a_{Cl^-}}.$$

Подставим в уравнение Нернста:

$$E_{Ag^+ / Ag} = E_{Ag^+ / Ag}^0 + \frac{RT}{1F} \ln \frac{PP_{AgCl}}{a_{Cl^-}}$$

$$E_{Ag^+ / Ag} = E_{Ag^+ / Ag}^0 + \frac{RT}{1F} \ln PP_{AgCl} - \frac{RT}{1F} \ln a_{Cl^-}$$

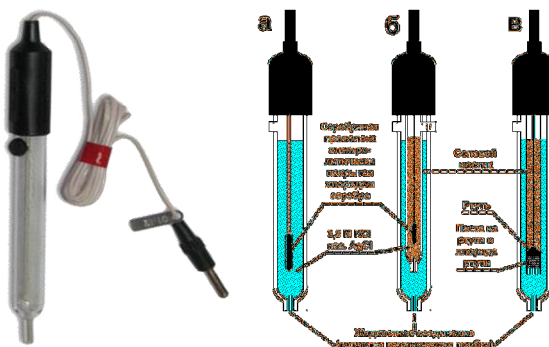
Т.к. $PP_{AgCl} = \text{const}$, то $E_{Ag^+ / Ag}^0 + \frac{RT}{1F} \ln PP_{AgCl} = E_{Ag / AgCl, Cl^-}^0$

Получим уравнение Нернста для хлор-серебряного электрода:

$$E_{Ag / AgCl, Cl^-} = E_{Ag / AgCl, Cl^-}^0 - \frac{RT}{1F} \ln a_{Cl^-}$$

При 298 К: $E_{Ag / AgCl, Cl^-} = 0.2224 \text{ В} - 0.0257 \ln a_{Cl^-}.$

Величина потенциала зависит только от концентрации (активности) аниона, который не принимает участие в окислительно-восстановительной полуреакции, а следовательно, его концентрация остается постоянной при данной температуре. Это свойство позволяет использовать его как электрод сравнения.



Еще одним примером электрода 2-го рода является Каломельный электрод.

Схема: $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Cl}^-$.

Реакции: $1/2 \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Hg}^+ + \text{Cl}^-$,
 $\text{Hg}^+ + e \rightleftharpoons \text{Hg}^0$.

Уравнение Нернста:

$$E_{\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Cl}^-} = E_{\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Cl}^-}^0 - \frac{RT}{1F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Электродный потенциал при $T=298\text{K}$: $E_{\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Cl}^-} = 0.2678 - 0.0257 \ln a_{\text{Cl}^-}$.

Обычно применяют каломельные электроды с содержанием 0,1 М; 1М; насыщенный раствор KCl их потенциалы при $T=298\text{K}$ соответственно равны: 0,3337; 0,2801; 0,2412 В.

Окислительно-восстановительные электроды.

Окислительно-восстановительные электроды представляют собой систему, состоящую из индифферентного металла (платины), погруженного в раствор, содержащий окисленную и восстановленную форму вещества.

Окислительно-восстановительный электрод: $\text{Pt} \mid \text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}$.

Полуреакция: $\text{Sn}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$.

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

Газовые электроды.

Среди окислительно-восстановительных электродов выделяют **газовые электроды**. Например, водородный, кислородный, хлорный электроды. На поверхности инертного металла протекают окислительно-восстановительные реакции с участием газов.

Водородный электрод мы рассмотрели выше.

Рассмотрим кислородный электрод. Он представляет собой платиновую пластинку, покрытую платиновой чернью, погруженную в раствор, содержащий потенциалопределяющие ионы и омываемую кислородом с давлением P_{O_2} .

В кислой среде протекает реакция:

$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$. $\varphi^0 = 1,229 \text{ В}$.

Запишем уравнение Нернста:

$$\varphi_{\text{O}_2, \text{H}^+ / \text{H}_2\text{O}} = \varphi_{\text{O}_2, \text{H}^+ / \text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

$$\varphi_{O_2, H^+ / H_2O} = \varphi_{O_2, H^+ / H_2O}^0 - \frac{RT}{4F} \ln a_{H_2O}^2 + \frac{RT}{4F} \ln P_{O_2} + \frac{RT}{4F} \ln a_{H^+}^4$$

$$\varphi_{O_2, H^+ / H_2O} = \varphi_{O_2, H^+ / H_2O}^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{H_2O} + \frac{RT}{4F} \ln P_{O_2} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

Выразим активность H^+ через pH: $pH = -\lg a_{H^+}$. С учетом $\ln(x) = 2,303 \lg(x)$ при $T = 298K$, получим:

$$\varphi_{O_2, H^+ / H_2O} = \varphi_{O_2, H^+ / H_2O}^0 - \frac{0,059}{2} \lg a_{H_2O} + \frac{0,059}{4} \lg P_{O_2} - 0,059 pH$$

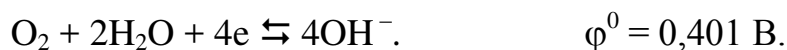
Внесем активность воды, которая является константой в $\varphi_{O_2, H^+ / H_2O}^0 = \varphi_{O_2, H^+ / H_2O}^0 - \frac{0,059}{2} \lg a_{H_2O} = 1,229 B$. Получим уравнение электродного потенциала для кислородного электрода:

$$\varphi_{O_2, H^+ / H_2O} = 1,229 B + 0,01475 \lg P_{O_2} - 0,059 pH.$$

При $P(O_2) = 1$ атм:

$$\varphi_{O_2, H^+ / H_2O} = 1,229 B - 0,059 pH$$

В щелочной среде протекает реакция:



$$\varphi_{O_2 / OH^-} = \varphi_{O_2 / OH^-}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2} \cdot a_{H_2O}^2}{a_{OH^-}^4}$$

$$\varphi_{O_2 / OH^-} = \varphi_{O_2 / OH^-}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{H_2O} + \frac{0,059}{4} \lg P_{O_2} - 0,059 \lg a_{OH^-}$$

С учетом того, что $\varphi_{O_2 / OH^-}^0 = \varphi_{O_2 / OH^-}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{H_2O} = 0,401 B$ получим:

$$\varphi_{O_2 / OH^-} = 0,401 B + 0,01475 \lg P_{O_2} - 0,059 \lg a_{OH^-}$$

С учетом того, что $-\lg a_{OH^-} = 14 - pH$ получим выражение, которое мы получили выше:

$$\varphi_{O_2, H^+ / H_2O} = 1,229 B - 0,059 pH$$

Таким образом, потенциал кислородного электрода зависит от pH:

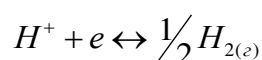
0	7	14	pH
1,229	0,816	0,401	φ, B

4.11. Методы определения pH

Кислотность раствора (рН) можно определить электрохимическими методами. Потенциометрический метод определения рН раствора основан на определении электродных потенциалов измерением ЭДС различных электрохимических цепей. При этом используют различные электроды.

Определение рН при помощи водородного электрода.

Данный электрод представляет собой пластинку из платинированной платины, помещенной в исследуемый раствор и омываемой струёй водорода. На электроде осуществляется равновесие



Составляют элемент из этого электрода и какого-либо стандартного электрода с постоянным значением потенциала, например, каломельного:



ЭДС такой цепи $E = E_{\text{калом.}} - E_{H^+/H_2}$,

где $E_{\text{калом.}}$ – потенциал каломельного электрода.

Потенциал водородного электрода определяется при давлении газообразного водорода 0,1013 МПа (1 атм):

$$E_{H^+/H_2} = -\frac{RT}{F} \cdot 2,3 pH$$

Окончательно, рН раствора вычисляют по формуле: $pH = \frac{F}{2,3RT} (E - E_{\text{калом.}})$

Определение рН при помощи стеклянного электрода.

Стеклянный электрод представляет собой сосуд из тонкого стекла с повышенной проводимостью, наполненный раствором, в который погружен электрод первого или второго рода. Потенциал стеклянного электрода меняется в зависимости от активности H^+ в растворе

$$E_{cm} = E_{cm}^0 - \frac{RT}{F} \cdot 2,3 pH$$

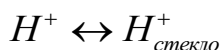
Составляют цепь из стеклянного электрода и вспомогательного, например, каломельного:



ЭДС такого элемента: $E = E_{\text{ст}} - E_{\text{каломельного электрода}}$

$$pH = \frac{F}{2,3RT} (E_{cm}^0 - E_{\text{калом.}} - E)$$

Стеклянный электрод примечателен тем, что в потенциалоопределяющей реакции электроны не участвуют. Электродная реакция на стеклянном электроде представляет собой обмен H^+ между раствором и стеклом:



Константа обмена зависит от состава стекла и температуры, таким образом потенциал стеклянного электрода зависит от активности ионов водорода и щелочного металла. Ограничения: диапазон измерения рН 1-12

Определение рН при помощи хингидронного электрода.

Хингидронным называется электрод из инертного металла (Pt), погружённый в исследуемый раствор к которому добавлено небольшое количество хингидрона - эквимольного соединения хинона и гидрохинона.

Хингидрон слабо растворяется в воде, и в водном растворе распадается на составные части : хинон и гидрохинон



Хингидронный электрод относится к окислительно-восстановительным электродам.

Схема: $H^+, C_6H_4O_2, C_6H_4(OH)_2 | Pt$

Протекает электродная реакция $C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e \leftrightarrow C_6H_4(OH)_2$

Потенциал хингидронного электрода

$$E_{x2} = E_{\text{це}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_x \cdot a_{H^+}^2}{a_\Gamma}$$

где a_x, a_Γ - активности хинона и гидрохинона соответственно. Если $a_x \approx a_\Gamma \approx 1$, то:

$$E_{x2} = E_{\text{це}}^0 - 2303 \frac{RT}{F} \text{pH}$$

Для измерения рН собирают схему: электрод сравнения, хингидронный электрод, потенциометр (высокоомный вольтметр).

Преимущества хингидронного электрода: простота, малое время установления равновесия в растворе, отсутствие необходимости калибровки.

Недостатки – ограниченная область измерения рН от 1 до 8, нельзя измерять рН в присутствии окислителей или восстановителей, так как условие $\frac{a_x}{a_\Gamma} = 1$ не выполняется из-за окисления (восстановления) компонентов.

4.12. Законы электролиза

Электролиз – возникновение химических превращений в электрохимической системе при пропускании через неё электрического иона от внешнего источника, т.е. совокупность окислительно-восстановительных процессов, происходящих у катода и анода при прохождении постоянного электрического иона через растворы или расплавы электролитов. Для количественной оценки электролиза используют законы Фарадея

Первый закон Фарадея: «массы веществ, выделившихся на катоде и аноде (или образовавшиеся в катодном или анодном пространствах) пропорциональны количеству прошедшего через раствор или расплав электричества»:

$$m = KQ = K \cdot I \cdot t$$

где K – электрохимический эквивалент – масса прореагировавшего вещества при протекании единицы количества электричества, г/Кл или г/А·с;

I – сила тока, А

t – время, сек.

Второй закон Фарадея: «равные количества электричества выделяют при электролизе эквивалентные количества различных веществ, участвующих в электродных реакциях, пропорциональны их химическим эквивалентам».

$$m_1 : m_2 : m_3 = \mathcal{E}_1 : \mathcal{E}_2 : \mathcal{E}_3$$

Число Фарадея (F) равно произведению числа Авогадро (N_A) на заряд электрона (e): $F = 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 1.6002 \cdot 10^{-19} = 96486 \text{ Кл}$

Уравнение, объединяющее два закона

$$m = \frac{\mathcal{E}}{F} \cdot I \cdot t$$

Электрохимический эквивалент (K) равен грамм-эквиваленту вещества, делённому на число Фарадея:

$$K = \frac{M}{n \cdot F}$$

$$\text{Пример: } K_{\text{Ag}} = \frac{107.86}{96485} = 0.0011281 \text{ г/Кл}; K_{\text{Zn}} = \frac{65.38}{2 \cdot 96485} = 0.000328 \text{ г/Кл}$$

Процессы электролиза получили широкое и разностороннее применение в промышленности, научных исследованиях, аналитической практике.

Электрохимическое производство химических продуктов составляет большую отрасль современной химической промышленности. Среди крупнотоннажных производств на первом месте стоит электролитическое получение хлора и щелочей, основанное на электролизе водного раствора NaCl .

Ежегодное мировое производство хлора составляет более 40 млн.тонн. В настоящее время используют два метода – с ртутным катодом и с твёрдым катодом (диафрагменный метод).

Электролиз воды для получения водорода и кислорода, а также тяжёлой воды базируется на закономерностях катодного выделения водорода $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ и анодного выделения кислорода $H_2O \rightarrow 1/2O_2 + 2H^+ + 2e$.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Голиков Г.А. Руководство по физической химии. – М.: Высш. шк., 1988. –382 с.
2. Стромберг А.Г., Сёмченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высш. шк.,1988.
3. Кудряшов И.В., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высш. шк., 1991. – 526 с.
4. Киселёва Е.В., Каретникова Г.С., Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высш. шк.,1983. – 456 с.
5. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Мищенко К.С., Равделя А.А. – Л.: Химия, 1983. – 231 с.