

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ТАШКЕНТСКИЙ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Электрохимия

1 часть: Электропроводность растворов электролитов.

II часть: Электродвижущая силы и электродные процессы

Учебно-методические пособия к лабораторным занятиям для студентов
фармацевтического института

Ташкент - 2016

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ТАШКЕНТСКИЙ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по учебной работе
Ташкентского фармацевтического
института

_____ к.ф.н. С.У. Алиев

«__» _____ 2016 г.

Электрохимия

1 часть: Электропроводность растворов электролитов.

II часть: Электродвижущая силы и электродные процессы

Учебно-методические пособия к лабораторным занятиям для студентов
фармацевтического института

Ташкент - 2016

**Составители: и.о. доц. М.М. Рахматуллаева, проф. С.Н Аминов,
к.ф.н., к.ф.н., доц. М.М. Қурбанова**

Рецензенты: Убайдуллаев А. К., к.х.н., профессор кафедры фармацевтической химии Ташкентского фармацевтического института;

Сиддиков А.С., д.х.н, проф. кафедры аналитической, физической и коллоидной химии Ташкентского химико-технологического института

Учебно - методические пособия обсуждены и утверждены на заседании ЦМК Ташкентского фармацевтического института протокол №__от _____ 2016 г.

Председатель

С.У. Алиев

Утверждено и разрешено к печати на заседании Ученого совета Ташкентского фармацевтического института, протокол № __от _____2016 года.

Ученый секретарь института

В.Р. Хайдаров

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящий сборник практических работ по электрохимии предназначен для студентов II- курса, выполняющих лабораторные работы по курсу "Физической и коллоидной химии" на кафедре неорганической, аналитической, физической и коллоидной химии Ташкентского фармацевтического института.

Перед описанием отдельных экспериментальных работ дается теоретическое введение. В нем дана сумма знаний, которая позволяет студенту сознательно и вполне самостоятельно проделать каждую работу.

В отличие от большинства существующих практикумов по физической и коллоидной химии в настоящих учебно-методических разработках материалы трактуются в свете современных представлений о электрохимии, связывая её с фармацией.

Методические разработки предназначены для проведения практических занятий со студентами 2 курса с целью овладения ими основами электрохимических методов исследования и контроля производственных процессов (потенциометрическое определение рН среды, потенциометрические, амперметрические и полярографические методы определения и анализа лекарственных препаратов).

Тема распределена на шесть практические занятия.

Тема: Электропроводность растворов электролитов.

Технологическая карта

Обоснование темы: Электропроводность растворов является основой изучения кондуктометрического титрования, определения степени и константы ионизации слабых электролитов, ионного произведения воды, определения концентрации плохо растворимых солей, а также структуры растворов, имеющих важное значение для фармации.

Основные задачи: Определение величины емкости сопротивления сосуда, удельной и эквивалентной электропроводности, степени константы ионизации слабых электролитов. Кондуктометрическое титрование.

Цель работы : Развитие у студентов умений и навыков в постановке качественных и количественных исследований в области электрохимии растворов, умения пользоваться физико-химическими справочниками.

План и организация структуры занятия.

Данная тема распределена на 2 занятия в каждой из которой отводится на

- опрос заданного материала- 40 минут
- выполнение эксперимента – 30 – 40 минут
- расчёт и оформление отчёта о проделанной работе – 20-30 минут
- приведение в порядок рабочего места- 10- 20 минут.

Технологическое осуществление процесса обучения

Метод: устный опрос, бумеранг, инсерт, SWOT, блиц-игра

Форма: практическое занятие

Приборы и реактивы: реохорд, генератор переменного тока, низкоомный телефон (наушник), магазин сопротивлений, стеклянный сосудик с платинированными электродами, термостат, медные проволоки, бюретка, 0,02 н раствор KCl, растворы HCl, NaOH, CH₃COOH, насыщенный раствор BaSO₄, дистиллированная вода.

Контроль: устный контроль, ответы-вопросы, наблюдение, «SWOT», БББ, самоконтроль.

Оценки: поощрение, самооценка

Таблица З/Х/У (БББ)



Таблица З/Х/У (БББ)

Знаю	Хачу знать	Узнал

«SWOT» игра – метод анализа.

Удельная электропроводность	Эквивалентная электропроводность

Студентам раздаются раздаточные материалы (бланки) со знаком: «SWOT» игра – метод анализа и им объясняется условия задач. Для выполнения задания дается 5-7 минут.

Метод Бумеранг

Данная педагогическая технология направлена на изучение учебных материалов в целостности и творческом понимании. С помощью этой технологии можно изучить проблемные, ситуационные и спорные темы. В течение одного занятия каждый участник может выполнять разные поручения, студенты по очереди могут выполнять роль ученика и учителя, поэтому технология называется бумерангом.

На данном занятии студенты разделяются на маленькие группы и им распределяются задания в письменном виде. Группы коллективно выполняют задания, обсуждают правильные ответы. Затем группы обмениваются заданиями, с целью ознакомления. Студенты каждой группы выражают свои мнения по заданным вопросам.

Задание №1

1. Что такое электропроводность и в каких единицах она измеряется?
2. От каких факторов зависит электропроводность растворов электролитов?
3. Как измеряется сопротивления проводников второго рода? Почему для измерения сопротивления этих проводников используют переменный ток?

Задание №2

1. Каков механизм проводимости в проводниках второго рода?
2. Как практически можно отличить проводник первого рода от проводника второго рода?
3. Чем по существу различаются методы измерения сопротивления проводников первого и второго рода?

Задание №3

1. Что такое удельная электропроводность и как она определяется?
2. Как изменяется удельная электропроводность с разведением раствора а) для слабого электролита, б) для сильного электролита? Как объяснить это изменение?
3. Что такое эквивалентная электропроводность и как она определяется?

Задание №4

1. Какую величину называют разведением раствора?
2. Как зависит эквивалентная электропроводность от разведения раствора: а) для слабого электролита, б) для сильного электролита? Как объяснить эту зависимость?
3. Что такое абсолютная скорость движения ионов? От каких факторов зависит ее величина?

Задание №5

1. Что такое подвижность ионов?
2. Что такое эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении и как она определяется?
3. Что такое емкость сопротивления сосудика. Как находят ее величину и для каких целей она используется?

Электропроводность растворов электролитов

Одним из важных разделов физической химии является электрохимия. Она состоит из следующих разделов:

- 1) электропроводность;
- 2) электродвижущие силы;

Электропроводностью называют способность веществ проводить электрический ток. По способности электропроводности все вещества делятся на:

- 1) проводники;
- 2) полупроводники;
- 3) изоляторы (диэлектрики);

Проводники бывают:

- Первого рода, электрическая проводимость которых обусловлена движением свободных или слабосвязанных электронов в кристаллических решетках. К ним относятся все металлы, их сплавы, уголь и графит. В них вещества химически не изменяются. С повышением температуры электропроводность уменьшается, так как

из-за нарушения порядочного движения электронов за счет увеличения теплового движения частиц.

- К проводникам второго рода относятся растворы и расплавы электролитов. В них электрический ток проходит за счет движения ионов. В результате происходят химические изменения и вещества распадаются. С повышением температуры электропроводность увеличивается. Это объясняется тем, что подвижность ионов увеличивается и вязкость растворителя уменьшается.

Электропроводность растворов зависит от скорости движения ионов содержащихся в растворе. Скорость движения ионов зависит – от природы раствора, концентрации, вязкости растворителя, температуры, размера ионов, природы растворителя.

Абсолютная скорость движения ионов U – это расстояние, которое ион проходит за 1 сек. при разности потенциала 1 В/м.

Например, скорости ионов:

$$H^+ - 3,242 \cdot 10^{-6} \text{ м/с},$$

$$OH^- - 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ м/с},$$

$$K^+ - 6,65 \cdot 10^{-7} \text{ м/с},$$

$$Cl^- - 6,76 \cdot 10^{-7} \text{ м/с} .$$

С уменьшением концентрации (C) абсолютная скорость ионов U увеличивается, из-за увеличения расстояния между ними.

Произведение скорости абсолютного движения с числом Фарадея дает подвижности ионов $\ell = U \cdot F$

F – число Фарадея 96500К

Подвижность ионов зависит от их типа, природы растворителя и температуры.

Электропроводность проводников второго рода намного меньше, чем электропроводность проводников первого рода, но при электрохимических

процессов проводники второго рода, то есть растворы электролитов играют важную роль.

При экспериментальном определении электропроводности растворов используют ячейку с платиновыми электродами, к которой подключают мост переменного тока для измерения сопротивления.

Основные величины и единицы измерения

Электропроводность обратная величина электрическому сопротивлению R .

$$\chi_0 = \frac{1}{R} \quad (1)$$

χ_0 - общая электропроводность

Известно, по курсу физики что сопротивление проводника пропорционально его длине (ℓ) и обратно пропорционально площади (S) его

поперечного сечения, то есть

$$R = \rho \frac{\ell}{S} \quad (2)$$

где ρ - удельное сопротивление, численно равно сопротивлению данного проводника, имеющего длину 1м и поперечное сечение 1м^2 .

$$\rho = \frac{R \cdot S}{\ell} \quad (3)$$

При $\ell=1\text{см}$ и $S=1\text{см}^2$,будет $\rho \stackrel{\ell}{=} R$.

Величина, обратная удельному сопротивлению, называется удельной электропроводностью:

$$\chi = \frac{1}{\rho} \quad (4)$$

где χ – удельная электропроводность

Из уравнения (4) и (3) находим:

$$\chi = \frac{\ell}{R \cdot S} \quad (5) \quad \chi = \frac{\text{м}}{\text{Ом} \cdot \text{м}^2} = \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$$

Удельная электропроводность представляет собой электропроводность проводника длиной 1м с площадью поперечного сечения 1м^2 .

Общая электрическая проводимость является нестандартной величиной, поэтому используют удельную электропроводность.

Растворы электролитов являются проводниками второго рода – их проводимость обусловлена движением ионов.

Для измерения электрической проводимости растворов к ним опускают два электрода, закрепленными на расстоянии 1 м.

Электрическая проводимость раствора помещенного между двумя параллельными электродами расположенными на расстоянии 1м и площадью 1м^2 называется удельной электрической проводимостью. В системе СГС она имеет единицы измерения $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$, а в системе СИ сименс $\text{С}_\text{м}$.

Подставляя значения сопротивления $R = \rho \frac{\ell}{S}$ в закон Ома $I=U/R$

получаем
$$I = \frac{U \cdot S}{\rho \cdot \ell}$$

Если $S=1\text{м}^2$, $\ell=1\text{м}$ и $U=1\text{В/м}$ то получится

$$I = \frac{1}{\rho} = \chi \text{ (каппа)}$$

Физический смысл удельной электрической проводимости - эта сила тока создаваемого ионами имеющимися 1м^3 раствора, проходящими через площади 1м^2 , при напряжении 1В.

Количество электричества, проходящее через сечение такого проводника за единицу времени, зависит от концентрации растворенного вещества, природы ионов и растворителя, температуры и градиента потенциала, а также степени диссоциации.

Но на практике такое условие создавать невозможно. Поэтому обычно измеряют наблюдаемую проводимость и пересчитывают удельную электрическую проводимость (рис 1).

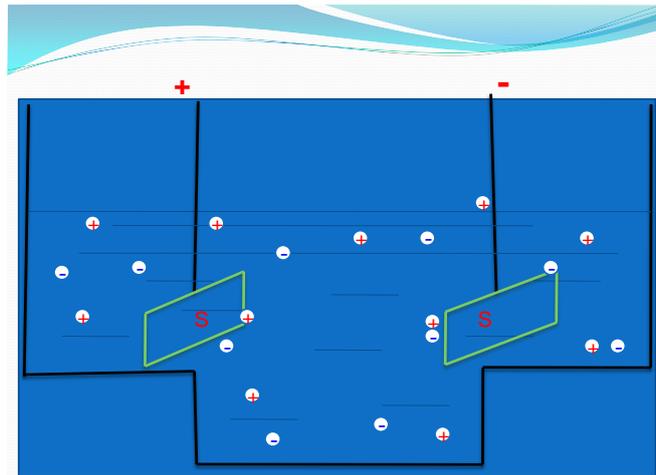


Рис.1

Измерение электрической проводимости проводят в сосуде различной формы. Для слабых электролитов расстояние между электродами должно быть меньше, а площадь электродов больше (рис 1), для сильных электролитов расстояние больше, площадь меньше. (рис 2)

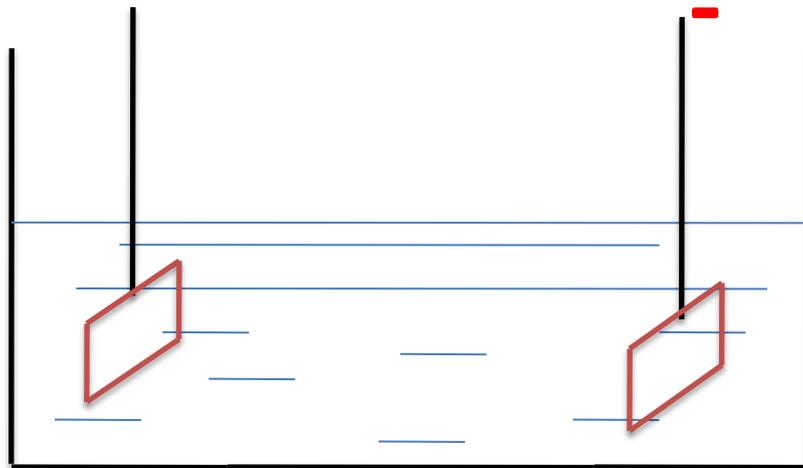


Рис. 2.

В таких случаях определяют сначала емкость сосуда для каждого сосуда. $\ell/s=C_{\text{емк}}$

Для определения емкости в сосуде наливают раствор электролита с известной электрической проводимостью, обычно растворы KCl или KNO_3 (значение электрической проводимости для растворов разных концентрации при разных температурах приводятся в таблицах). Из

$$\chi = \frac{1}{\rho} = \frac{\ell}{R \cdot S} = \frac{C_{\text{ёмк.}}}{R} \quad C_{\text{ёмк.}} = \chi \cdot R$$

измеряют сопротивление раствора по схеме Кольрауша и вычисляют емкость сосуда.

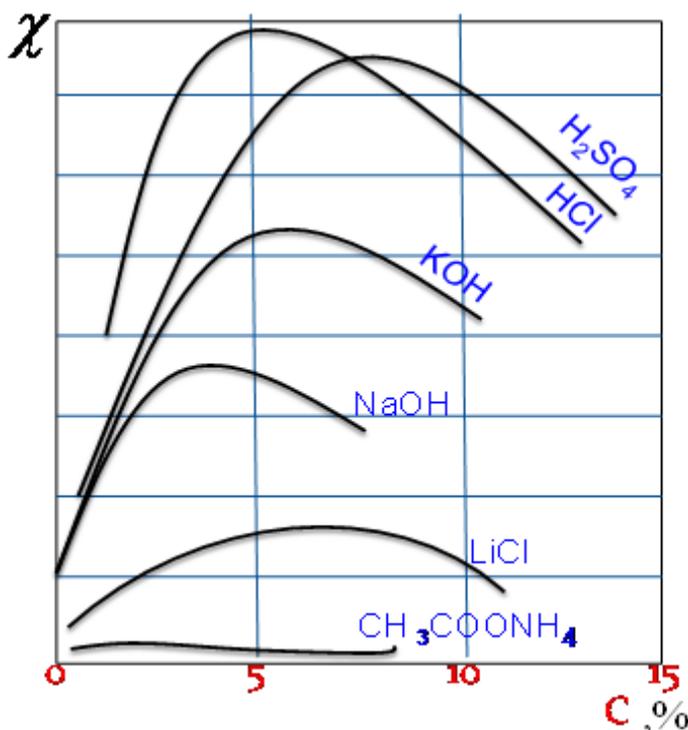
Удельная электрическая проводимость зависит от природы электролита, растворителя, температуры и концентрации ионов в растворе.

Влияние природы электролита обуславливается разной скоростью движения ионов и степенью диссоциации.

Природа растворителя оказывает влияние на скорость движения ионов, поскольку скорость движения зависит от вязкости растворителя и его диэлектрической проницаемости ϵ (сольватирующей способностью).

Влияние температуры объясняется с изменением вязкости растворителя при изменении температуры. С повышением температуры вязкость растворителя уменьшается, а скорость движения ионов, и следовательно электропроводность увеличивается.

Повышение температуры на 1° вызывает увеличение проводимости на 2-



2,5%. Поэтому для точных измерения электрической проводимости необходимо использовать термостат.

Зависимость удельной электропроводности от концентрации представлена на рисунке (рис.3).

В водных растворах наибольшей удельной электропроводностью обладают кислоты, затем идут щелочи,

потом соли. При очень низких концентрациях для сильных электролитов наблюдается практически линейное возрастание χ , с увеличением концентрации, затем скорость возрастания снижается. В области 5-8 моль/л на кривой χ -C характерно

наличие максимума. При дальнейшем увеличении концентрации величина χ снижается. Объясняется это следующим образом: при очень низких концентрациях электролита в растворе расстояния между отдельными ионами настолько велики, что межионные взаимодействия можно считать отсутствующими, следовательно, в этих условиях увеличение концентрации будет приводить только к увеличению числа проводящих частиц в растворе без снижения скорости их движения. Очевидно, что это должно вести к росту величины χ . С дальнейшим ростом концентрации, межионные взаимодействия усиливаются, что приводит к торможению движения ионов и их ассоциации, и, как следствие, к снижению χ .

В случае слабых электролитов (CH_3COOH , NH_4OH) удельная электропроводность имеет очень низкое значение, так как степень диссоциации мала. В разбавленных растворах, когда $\alpha=1$ наблюдается небольшой рост удельной электрической проводимости. При увеличении концентрации слабого электролита в растворе степень его диссоциации снижается, что ведет к небольшому снижению и величины χ .

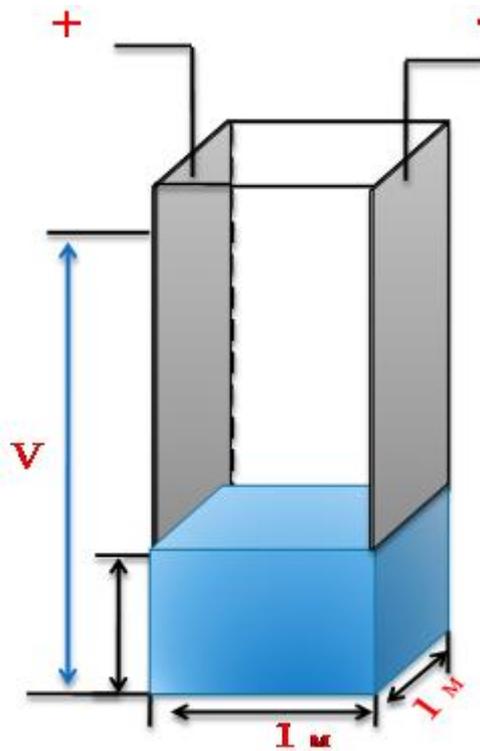
Эквивалентная электрическая проводимость

Величина удельной электрической проводимости (χ) зависит кроме выше перечисленных факторов и от разбавления. Это зависимость очень сложная и поэтому при изучении растворов электролитов обычно измеряют электрическую проводимость для 1 грамм-эквивалента вещества, то есть эквивалентную электрическую проводимость.

Эквивалентной электрической проводимостью называют проводимость раствора помещенного между одинаковыми электродами, расположенными на расстоянии 1м и содержащий 1 грамм-эквивалент (молярную массу эквивалента) вещества.

Между удельной и эквивалентной электрической проводимостями имеется определённая связь (рис.4)

Физический смысл χ и λ_v и связь между этими величинами можно пояснить следующим образом: допустим, что электропроводность раствора измеряют в высоком сосуде с квадратным основанием площадью 1 м^2 . Пара



противоположных вертикальных стенок сосуда изготовлена из платиновых пластинок, служащих электродами, две другие стенки – стеклянные. Если в сосуд налить 1 м^3 раствора, то электропроводность такого объема раствора будет равна χ . При добавлении новых количеств того же раствора общая электропроводность его будет возрастать пропорционально объему и станет равной λ_v , когда объем раствора будет содержать 1 г-эquiv электролита. Отсюда следует, что

Рис.4.
$$\lambda_v = \chi \cdot V \cdot 1000 \quad \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г-ЭКВ} \quad (6)$$

λ_v - эквивалентная электрическая проводимость

χ - удельная электрическая проводимость

V - число разведения - объем раствора в котором растворена одна молярная масса эквивалента

Разведение обратно пропорциональна концентрации

$$V=1/C$$

λ_v с повышением температуры увеличивается.

Эквивалентная электрическая проводимость, так же как удельная электропроводность зависит от природы электролита, природы растворителя, от температуры, концентрации и степени диссоциации.

Зависимость λ_v от концентрации для сильных и слабых электролитов показана на рис.5.

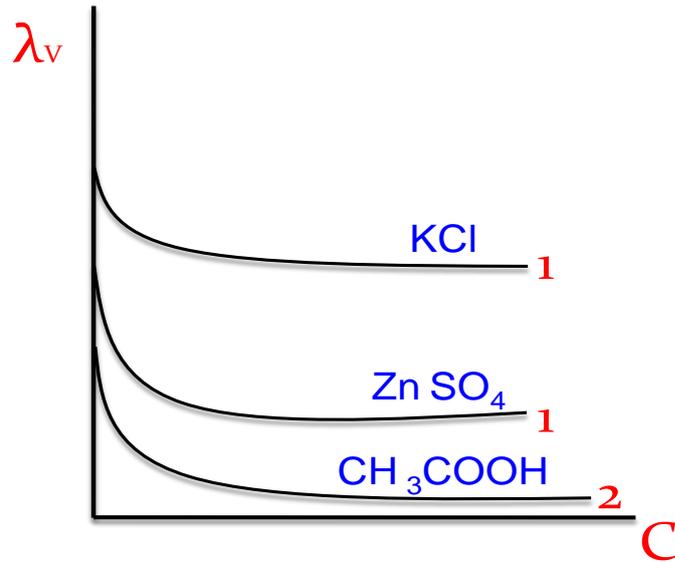


Рис.5

С увеличением разбавления эквивалентная электрическая проводимость растет и стремится к предельному значению λ_{∞} (рис.6)

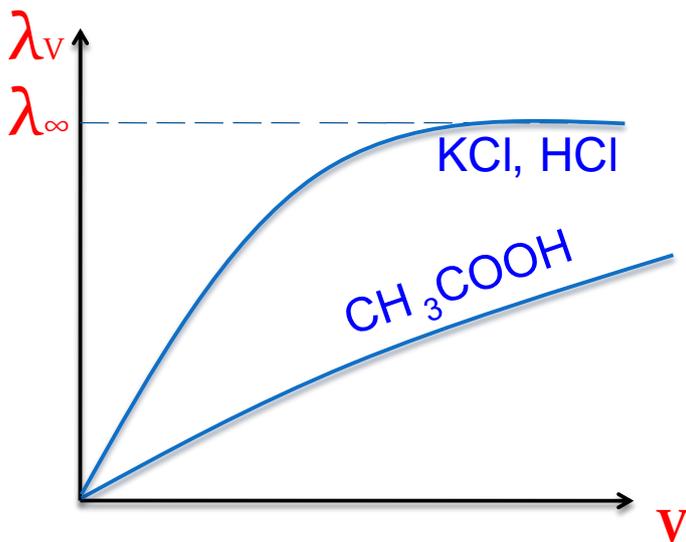


Рис.6

Это объясняется с увеличением степени диссоциации при бесконечном разбавлении $\alpha=1$, и это означает что λ_v прямо пропорционально степени диссоциации электролита в растворе

$$\lambda_v = K \cdot \alpha$$

K - коэффициент пропорциональности и зависит от природы. При $\alpha=1$

$\lambda_v=K$ и соответственно можно написать $\lambda_v = \lambda_{\infty} \cdot \alpha$. Из этого

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$$

По этой формуле, измерив λ_v на практике вычисляют α .

В растворах слабых электролитов рост эквивалентной электропроводности при разведении объясняется с увеличением числа ионов.

В растворах сильных электролитов при бесконечном разведении число ионов не изменяется, увеличивается подвижность ионов.

Предельная эквивалентная электрическая проводимость λ_∞ - это электропроводность бесконечно разбавленного раствора, в котором электролит полностью диссоциирует и отсутствуют силы электростатического взаимодействия между ионами.

Ф. Кольрауш (1900) изучая электрическую проводимость различных растворов, экспериментально установил закон независимого движения ионов. Анализ экспериментальных данных по предельной электропроводности различных электролитов привел к выводу, что в бесконечно разбавленном растворе каждый ион движется независимо от других и вносит совершенно определенный вклад в общую электропроводность раствора.

Это является формулировкой закона Кольрауша о независимом движении ионов: при бесконечном разведении эквивалентная электропроводность равна сумме эквивалентных электропроводностей ионов, которые также называются предельными подвижностями ионов:

$$\lambda_\infty = \ell_a + \ell_k \quad (7)$$

ℓ_a и ℓ_k - подвижность анионов и катионов.

Подвижность ионов величина для данного иона и зависит от природы иона, природы растворителя, температуры, но не зависит от природы другого ионов в данном электролите.

Значения подвижностей ионов представляются в таблицах. Пользуясь этими данными можно вычислить эквивалентную проводимость электролита при бесконечном разбавлении.

Таблица 1

Ион	$1 \times 10^4,$ $\text{Ом}^{-1} \text{ м}^2/\text{моль}$	Ион	$1 \times 10^4,$ $\text{Ом}^{-1} \text{ м}^2/\text{моль}$
H^+	349,8	Ag^+	61,9
Li^+	36,6	Cl^-	76,3
Na^+	50,1	CH_3COO^-	40,9
K^+	73,5	OH^-	198,3

Например: ($l_{\text{K}^+} = 73,5 \cdot 10^{-4}$). ($l_{\text{Cl}^-} = 76,3 \cdot 10^{-4}$). (при 25°C в водном растворе) $\lambda_\infty = l_{\text{K}^+} + l_{\text{Cl}^-} = 73,5 + 76,3 = 148,8 \cdot 10^{-4} \text{ см} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$

Анализируя таблицу подвижности ионов можно прийти к такому выводу:

1. Электрическая проводимость растворов сильных кислот и оснований больше, чем электрическая проводимость их солей той же концентраций.
2. Электрическая проводимость растворов слабых кислот и оснований меньше, чем электрическая проводимость их солей той же концентраций.

Определение растворимости трудно растворимой соли

Трудно растворимые соли хотя частично, но растворяются. Растворимость этих солей можно определить кондуктометрическим методом. Для этого сначала определяют электрическую проводимость воды, затем определяют электрическую проводимость насыщенного раствора соли.

$$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 1,519 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}; \quad \lambda_\infty^{\text{Ag}^+} = 54,3; \quad \lambda_\infty^{\text{Br}^-} = 67;$$

$$\chi_{\text{H}_2\text{O}+\text{AgBr}}_{18^\circ\text{C}} = 1,576 \cdot 10^{-6} \text{ СМ} \cdot \text{М}^2 / \text{МОЛЬ}$$

$$\begin{aligned} \chi_{\text{AgBr}}_{18^\circ\text{C}} &= \chi_{\text{H}_2\text{O}+\text{AgBr}}_{18^\circ\text{C}} - \chi_{\text{H}_2\text{O}} = 1,576 \cdot 10^{-6} - 1,519 \cdot 10^{-6} = \\ &= 0,057 \cdot 10^{-6} \text{ СМ} \cdot \text{М}^2 / \text{МОЛЬ} \end{aligned}$$

$$\lambda_{\infty}^{\text{AgBr}} = \lambda_{\infty}^{\text{Ag}^+} + \lambda_{\infty}^{\text{Br}^-} = 54,3 + 67 = 121,3 \text{ СМ} \cdot \text{М}^2 / \text{МОЛЬ}$$

$$\text{Из } \lambda_{\infty} = (\chi \cdot 1000) / C \qquad C = (\chi \cdot 1000) / \lambda_{\infty}$$

$$C_{\text{Ag}^+} = C_{\text{Br}^-} = 0,057 \cdot 10^{-6} \cdot 1000 / 121,3 = 0,469 \cdot 10^{-6} \text{ Г-ЭКВ/Л}$$

$$\text{ПР} = C_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{Br}^-} = 0,469 \cdot 10^{-6} \cdot 0,469 \cdot 10^{-6} = 2,2 \cdot 10^{-13} \text{ Г/Л}$$

Измерение сопротивления растворов электролитов

При экспериментальном определении электропроводности растворов используют ячейку с платиновыми электродами, к которой подключают мост переменного тока для измерения сопротивления. Простейшая мостовая схема (мост Кольрауша), приведенная на рис.1, включает в себя четыре сопротивления (одно из которых измеряемое – R_x), источник напряжения и нульинструмент Г. Сопротивления $R_1 - R_x$ являются плечами моста.

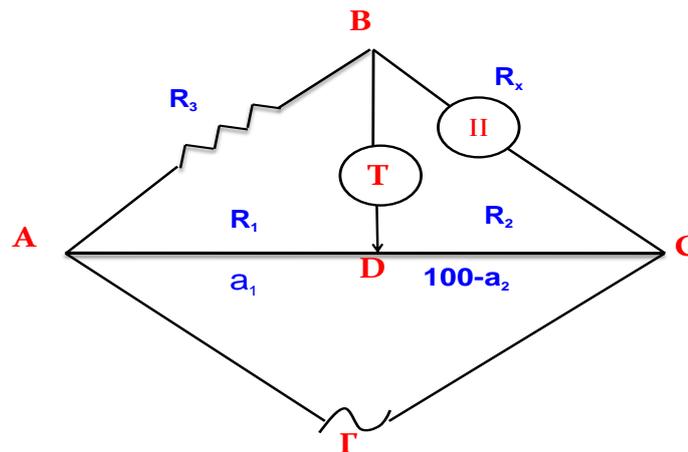


Рис. 7. Схема моста для измерения электропроводности.

На схеме AC обозначает реохорд, то есть линейку с натянутой на ней обычно константановой проволокой длиной 1000мм.

Д– скользящий контакт (движок),

Т– низкоомный телефон,

Г– генератор переменного тока достаточно большой частоты.

При измерении сопротивления проводников 1-го рода в качестве источника напряжения обычно используют батарею постоянного тока, а в качестве нуль-инструмента – гальванометр постоянного тока. Для растворов электролитов использование постоянного тока в мостовой схеме вызывает химические (будет протекать процесс электролиза) и концентрационные изменения на границе раствора электролита и поверхности электродов, в результате чего сопротивление проводника может заметно изменяться в процессе измерения. Поэтому в случае проводников 2-го рода в мостовых схемах применяют переменный ток.

В плече ВС находится сосудик, содержащий исследуемую жидкость с погруженными в нее платиновыми электродами, поверхность которых электрически покрыта платиновой чернью.

Сосудик с исследуемым раствором помещают в термостат, так как сопротивление растворов электролитов изменяется с температурой. В плече ВА находится магазин сопротивления.

Измерение сопротивления слоя раствора, находящегося между электродами, производят следующим образом:

вводят в плечо ВА с помощью магазина сопротивление R_3 , при котором звук в телефоне пропадает или становится минимальным при положении движка Д по линейки (минимальная точка находят, передвигая движок вдоль линейки в ту, или иную сторону и одновременно определяя изменение силы звука в телефоне). Такое состояние моста будет достигнуто, если соблюдается условие

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_3}{R_x}$$

Поэтому в момент отсутствия тока в цепи гальванометра, если известны сопротивления трех плечей моста R_1 , R_2 и R_3 , сопротивление исследуемого проводника R_x легко рассчитать.

$$\text{откуда} \quad R_x = R_3 \frac{R_2}{R_1},$$

где R_x – сопротивление слоя раствора, находящегося между электродами,

R_3 – сопротивление магазина сопротивлений,

R_1 и R_2 – сопротивления отрезков проволоки АД и ДС, соответственно.

Отношение сопротивлений отрезков проволоки можно заменить отношением их длин

$$\frac{R_3}{R_x} = \frac{a}{1000 - a}$$

Следовательно, сопротивление раствора

$$R_x = R_3 \frac{1000 - a}{a}$$

где a – длина отрезка проволоки АД.

Если известно сопротивление раствора, то в соответствии с уравнением (5), удельная электропроводность раствора равна

$$\chi = \frac{1}{R_x} \cdot \frac{\ell}{S}$$

При этом необходимо знать величину $\frac{\ell}{S}$, называемую емкостью сопротивления сосуда, находимую измерением сопротивления раствора КСl известной концентрации, для которого удельная электропроводность при данной температуре известна (табл.2).

$$\ell/S = C \quad \chi = \frac{C_{\text{ёмкость сосуда}}}{R}$$

$$C_{\text{ёмкость сосуда}} = \chi_{\text{КСl}} \cdot R_x(\text{КСl})$$

Таблица 2

Удельная электропроводность растворов KCl при различных температурах в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$

Температура, °C	Раствор			
	1н KCl	0,1н KCl	0,01н KCl	0,02н KCl
15	0,09252	0,01048	0,001147	0,002243
18	0,09827	0,01120	0,001225	0,002397
21	0,10400	0,01191	0,001305	0,002553
25	0,11180	0,01288	0,001413	0,002765

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

Задание 1. Определить величину емкости сопротивления сосудика.

Сущность метода определение емкости сопротивления сосудика формулируйте самостоятельно после ознакомления с ходом работы.

Ход работы

1. Измеряют сопротивление 0,02 н раствора KCl с помощью мостика Кольрауша.
2. Из таблицы 2 находят значение удельной электропроводности 0,02 н раствора KCl, соответствующее данной температуре.
3. Рассчитывают емкость сопротивления сосудика по уравнению

$$C_{\text{ёмкость сосудика}} = \chi_{\text{KCl}} \cdot R_x(\text{KCl})$$

Замечания по технике выполнения работы

Сосудик для измерения сопротивления растворов и электроды тщательно промывают дистиллированной водой и после этого 2-3 раза ополаскивают 0,02н раствором KCl. В промытый сосудик наливают пипеткой 10,0мл 0,02н раствора KCl и ставят его в термостат. Соединяют зачищенные концы проводов, идущих от правой клеммы реохорда и от магазина сопротивлений с электродами. Проверяют правильность соединения отдельных частей установки. После того как жидкость в сосудике примет температуру термостата (через 10-15 минут) производят измерение. Для этого к концам реохорда AC подводят переменный ток. Убедившись в наличии в телефоне достаточно высокого и ровного звука, производят

измерение. Повторив измерение еще два раза, берут среднее значение трех измерений. Окончив измерение, выключают ток, выливают из сосудика раствор KCl и ополаскивают его дистиллированной водой.

Задание 2. Определить степень и константу ионизацию уксусной кислоты, концентрацию водородных ионов кондуктометрическим методом.

Сущность метода определения степени и константы ионизации, концентрации ионов водорода сформулируйте самостоятельно после ознакомления с теорией вопроса и описанием хода работы.

Ход работы

1. Определяют сопротивление растворов уксусной кислоты при четырех различных разведениях с помощью мостика Кольрауша.

2. Зная емкость сопротивления сосудика, рассчитывают удельную и эквивалентную электропроводности растворов уксусной кислоты при четырех различных разведениях.

3. Рассчитывают степень и константу ионизации уксусной кислоты.

4. Рассчитывают степень и константу ионизации уксусной кислоты при четырех различных разведениях по данным, перечислениям в пунктах 2 и 3.

5. Рассчитывают концентрацию ионов водорода в исследуемых растворах, зная концентрацию раствора и степень ионизации уксусной кислоты в каждом растворе.

Замечания по технике выполнения работы

После определения емкости сопротивления сосудика (см. задание 1) электроды и сосудик тщательно промывают дистиллированной водой, а затем 2-3 раза 0,1н раствором уксусной кислоты. В промытый сосудик наливают пипеткой 10,0 мл 0,1н раствора уксусной кислоты, после чего сосудик ставят в термостат. Через 10-15 минут производят измерения

сопротивления раствора так, как это описано в задании 1. Следующие два опыта производят с 0,05н и 0,025н растворами уксусной кислоты.

Результаты измерений

Из результатов измерений при помощи уравнения вычисляют следующие величины:

$$1. \quad R_{KCl} = R_3 \frac{1000 - a}{a}$$

2. Определяют емкость сосуда:

$$C_{ёмкость} = \chi_{KCl} \cdot R_{KCl}$$

3. Определяют сопротивление исследуемого раствора:

$$4. \quad \text{Вычисляют удельную электропроводность, } R_x = R_3 \frac{1000 - b}{b} = \frac{C_{ёмкость\ сосуда}}{R_x}$$

5. Рассчитывают эквивалентную электропроводность:

$$\lambda_v = \chi \cdot 1000 \cdot V = \frac{\chi \cdot 1000}{C}$$

V – число разведения

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

6. Эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении:

$$\lambda_\infty = l_a + l_k$$

7. Степень ионизации уксусной кислоты находят по уравнению:

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$$

8. Константу ионизации уксусной кислоты находят по уравнениям:

$$K = \frac{a^2 \cdot c}{1 - a}$$

9. Концентрацию водородных ионов в растворах уксусной кислоты определяют по уравнению:

$$[H^+] = \alpha \cdot C \cdot n,$$

C - молярная концентрация раствора кислоты;

n – число водородных ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы кислоты.

10. Водородный показатель:

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

Определение степени и константы диссоциации слабого электролита

Выше сказано, что измерив λ_v можно вычислить α . Измерив (λ_v) электрической проводимости растворов сводится к изменению сопротивления раствора с помощью кондуктометрии. Измерение проводится по схеме Кольрауша. Для этого раствор помещают в специальный сосуд. В сосуд опускают два электрода из платинированной платины. Расстояние между электродами l , а площадь S . Для данного сосуда величина l/S постоянна и называется емкостью сосуда.

$$l/S = C_{\text{емк}}$$

Из $\chi = C_{\text{емк}}/R$ видно, что если измерить R - сопротивление раствора можно вычислить χ , затем λ_v и определить α и K . Это вычисляют по формуле

$$\chi = \frac{C_{\text{емк.}}}{R} \quad \lambda_v = \chi \cdot 1000 \cdot V \quad \lambda_v = \alpha \lambda_{\infty} \quad \alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}}$$

Учитывая что $C=1/V$ можно найти K_d . По закону разведения Оствальда:

$$K_d = C \cdot \alpha^2 / (1 - \alpha) = C \cdot (\lambda_v / \lambda_{\infty})^2 / (1 - (\lambda_v / \lambda_{\infty})) = C \cdot \lambda_v^2 / \lambda_{\infty}^2 (\lambda_{\infty} - \lambda_v / \lambda_{\infty}) = C \cdot \lambda_v^2 / \lambda_{\infty} (\lambda_{\infty} - \lambda_v)$$

$$K_d = C \cdot \lambda_v^2 / \lambda_{\infty} (\lambda_{\infty} - \lambda_v) \quad \text{или} \quad K_d = \lambda_v^2 / \lambda_{\infty} (\lambda_{\infty} - \lambda_v) \cdot V;$$

Определение ионного произведения воды

Вода частично диссоциируется и в ней содержится некоторое количество ионов H^+ и OH^-



Поэтому даже совершенно чистая вода обладает электрической проводимостью. Кольрауш после 49-кратной перегонки при 25°C получил воду с удельной электрической проводимостью $\chi = 5,69 \cdot 10^{-8} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{м}$. В такой воде эквивалентные электрические проводимости ионов H^+ и OH^- можно взять за электропроводность при бесконечном разведении. При 25°C они равны $\lambda_{\text{H}^+}^{\infty} = 349,8$ и $\lambda_{\text{OH}^-}^{\infty} = 199,2$ по закону независимости ионов:

$$\lambda_{\text{H}_2\text{O}}^{\infty} = \lambda_{\text{H}^+}^{\infty} + \lambda_{\text{OH}^-}^{\infty} = 349,8 + 199,2 = 549 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$$

$$\lambda_v = \lambda_\infty = \chi / C \quad \longrightarrow \quad C = \chi / \lambda_\infty$$

$$\text{В 1 мл воды } [H^+] = [OH^-] = 5,69 \cdot 10^{-8} / 549 = 1,04 \cdot 10^{-10}.$$

$$\text{Для 1 л} \quad 1,04 \cdot 10^{-10} \cdot 10^3 = 1,04 \cdot 10^{-7}$$

Ионное произведение

$$K_w = [H^+] [OH^-] = (1,04 \cdot 10^{-7})^2 = 1,08 \cdot 10^{-14}.$$

Таким образом, определив удельную электрическую проводимость очищенной воды при данной температуре можно определить ионное произведение воды.

Кондуктометрическое титрование

Метод основанный на измерении электропроводности называется кондуктометрией. Метод титрования с использованием электрической проводимости в качестве индикатора называется кондуктометрическим титрованием.

Преимущества этого метода заключается в быстроте проведения анализа и в возможности автоматизации контроля производства. Недостаток возможность ошибок за счет примесей постороннего электролита.

При кондуктометрических исследованиях непосредственно измеряют сопротивление данного проводника, зная которое вычисляют χ , λ_v или другие связанные с ними величины.

Наиболее часто кондуктометрия используется для определения концентраций веществ в растворах в виде кондуктометрического титрования, а также для определения констант диссоциации, ассоциации и комплексообразования.

При проведении кондуктометрического титрования точки эквивалентности определяют по изломам на зависимостях электропроводности раствора от объема добавленного титранта. Кондуктометрическое определение концентрации можно проводить в окрашенных и мутных средах, когда применение индикаторов затруднено. Для проведения анализа необходимо, чтобы при добавлении титранта

протекала реакция, изменяющая электропроводность раствора. Это могут быть реакции нейтрализации, осаждения, комплексообразования. При этом изменение электропроводности обусловлено изменением числа и вида ионов, находящихся в растворе.

Рассмотрим кислотно-основное кондуктометрическое титрование, например, титрование раствора хлороводорода раствором гидроксида натрия. В этом случае по мере прибавления титранта ионы H^+ , находящиеся в растворе вследствие диссоциации HCl , будут связываться с гидроксид ионами, вносимыми в раствор. В результате этого в растворе будет происходить замена ионов водорода на эквивалентное количество ионов натрия, общее же число ионов в растворе остается постоянным. Так как подвижность ионов водорода выше, чем ионов натрия, то при этом электропроводность раствора будет снижаться. Так будет происходить вплоть до точки эквивалентности. Когда же вся кислота будет нейтрализована, прибавление титранта будет приводить к увеличению количества ионов в растворе и, соответственно, к росту электропроводности. Таким образом, кривая титрования – зависимость электропроводности от количества добавленного титранта – сильной кислоты сильным основанием будет иметь минимум, соответствующий точке эквивалентности.

Метод выполняется следующим способом. В сосуд для титрования с раствором опускают электроды. Над этим сосудом устанавливают бюретку и заполняют титрантом. Титрование ведут в термостате. Добавляют титрант порциями и каждый раз измеряют электрическую проводимость. На основании полученных данных строят кривые титрования. На оси абсцисс ставят объем титранта, а на оси ординат электрическую проводимость. Из графика находят объем титранта и вычисляют концентрацию кислоты:

1. Сильную кислоту с сильным основанием:

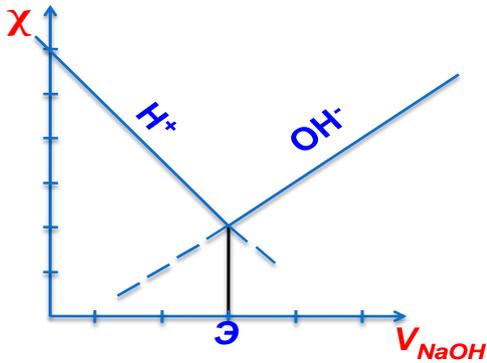


$$V = 10 \text{ мл} \quad C = 0,1 \text{ н}$$

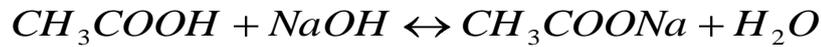
$$C = ? \quad V = ?$$

V находят из графика и вычисляют по формуле

$$C_k = \frac{C_{щ} \cdot V_{щ}}{V_k}$$

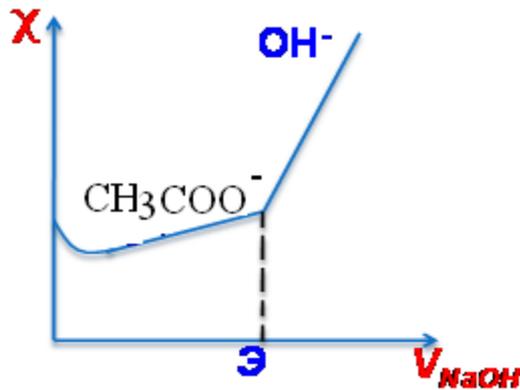


2. Слабую кислоту с сильным основанием



$$C = ? \quad C = 0,1н$$

$$V = 10мл \quad V = ?$$

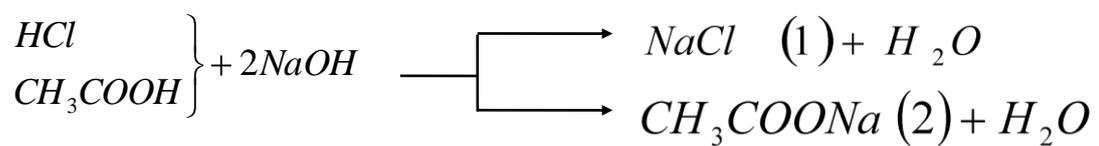


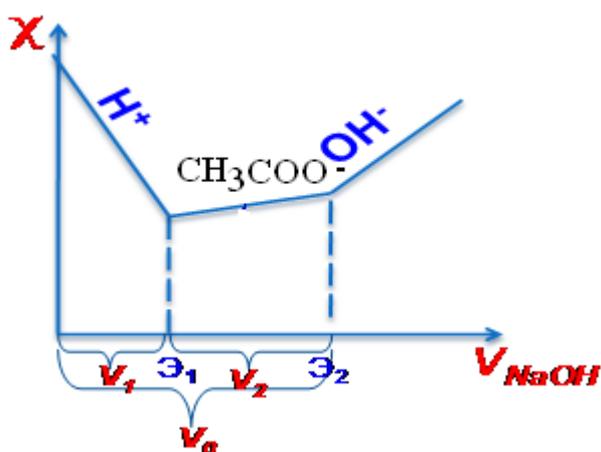
3. Смеси слабой и сильной кислоты сильным основанием



$$C = ? \quad C = ? \quad C = 0,1н$$

$$V = 5мл \quad V = 5мл \quad V = ?$$





Вопросы для определения уровня исходных знаний:

1. Какие растворы можно использовать для измерения емкости сопротивления сосуда?
2. Как кондуктометрически определяется степень диссоциации слабого электролита?
3. Как кондуктометрически определяется константа диссоциации слабого электролита?
4. Как изменяется степень диссоциации слабого электролита с разведением раствора? Нарисуйте кривую: $\alpha=f(V)$
5. Как изменяется с разведением раствора константа диссоциации слабого электролита?
6. Какую электропроводность и почему откладывают на оси ординат при построении кривой кондуктометрического титрования?
7. Почему не изменяется сопротивление магазина сопротивлений при кондуктометрическом титровании?
8. Объяснить ход кривой кондуктометрического титрования сильной кислоты сильной щелочью.
9. Нарисуйте и объясните ход кривой кондуктометрического титрования смеси сильной и слабой кислот сильной щелочью.
10. Как кондуктометрически измеряют растворимость плохо растворимого электролита?
11. Изменяется ли электропроводность раствора электролита с изменением частоты применяемого переменного тока?
12. В чем состоит преимущество кондуктометрического титрования перед обычным титрованием с применением индикаторов?
13. Как объясняются большие подвижности водородных и гидроксильных ионов сравнительно с подвижностями других ионов?
14. Почему подвижность ионов щелочных металлов возрастает с

увеличением атомной массы этих металлов?

15. Сформулируйте закон Кольрауша о независимой подвижности ионов. Дайте математическое выражение этого закона и укажите его практическое значение.

Задачи для контроля уровня усвоения учебного материала

1. Рассчитайте эквивалентную электропроводность соляной кислоты при 25⁰С. Необходимые данные возьмите в справочнике.
2. В эксперименте получены следующие значения удельной электропроводности при различных концентрациях слабого электролита:

№	C, г-экв/л ⁻¹	κ , Ом ⁻¹ , см ⁻¹
	0,01	0,046
	0,001	0,0126
	0,0001	0,0349
	0,00001	0,0035

Рассчитайте константу диссоциации данного электролита и объясните зависимость $\kappa = f(c)$.

3. Степень ионизации уксусной кислоты в 1 н растворе при 18⁰ равна 0,006. Вычислить концентрацию недиссоциированных молекул и ацетатных ионов в растворе.
4. Сосудик для измерения электропроводности заполняют 0,001 н раствором KCl при 18⁰С. Сопротивление раствора, измеренное на установке Кольрауша, равно 406 см. Вычислить емкость сопротивления сосудика. Удельную электропроводность данного раствора KCl найдите по справочнику.
5. Вычислите разведение для 0,02 М раствора серной кислоты.
6. Нормальное разведение щавелевой кислоты равно 30. Вычислите нормальную концентрацию этого раствора.
7. Эквивалентная электропроводность 1/32 н раствора уксусной кислоты при 25⁰ равна 9,2 Ом⁻¹ см² г/экв⁻¹. Вычислите константу ионизации уксусной кислоты.

8. Удельная электропроводность 0,405 н раствора соляной кислоты при 18⁰С равна 0,1332 Ом⁻¹см⁻¹. Вычислите эквивалентную электропроводность этой кислоты.
9. Вычислите концентрацию раствора хлорида калия, если электропроводность этого раствора равна 2,77·10⁻³ Ом⁻¹см⁻¹, а эквивалентная электропроводность 136,3 Ом⁻¹см² г/экв⁻¹.
10. Удельная электропроводность 0,01 н раствора уксусной кислоты при 25⁰С равна 1,56·10⁻⁴ Ом⁻¹ см⁻¹. Эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении равна 390,7 Ом⁻¹см² г/экв⁻¹. Вычислить рН этого раствора.
11. Вычислить рН 0,1 н раствора гидроксила аммония, если известно, что $\lambda_{0,1}$ и λ_{∞} равны соответственно 4,0 и 272,2 Ом⁻¹см² г/экв⁻¹.
12. Вычислить эквивалентную электропроводность 0,05 н уксусной кислоты при 25⁰С, если известно, что $\lambda_{\infty} = 391$ Ом⁻¹см² г/экв⁻¹ и константа ионизации этой кислоты равна 1,80·10⁻⁵.
13. Удельная электропроводность насыщенного раствора бромида таллия при 20⁰С равна 2,158·10⁻¹, а удельная электропроводность применяемой этой соли при бесконечном разведении 138,3. Вычислить растворимость бромида таллия в г/л⁻¹.

ТЕСТЫ

1. Проводники I рода:
 1) графит, 2) кварц, 3) парафин, 4) металлы, 5) белый фосфор, 6) расплавы солей, 7) резина, 8) древесина, 9) серебро, 10) электролиты, 11) кремний, 12) селен.
 а) 1.4.9 Б)1.4.11.12 В) 1.4.9 с) 3.5.4.7 д) 2.6.8
2. Ионные проводники:
 1. графит, 2. электролиты 3. алмаз, 4. ртуть, 5. древесина, 6. резина, 7 парафин, 8. расплавы солей, 9. кремний, 10. германий.
 а) 1.5.6. Б)2.4.7.9 В) 6.9.10 с) 2.8 д) 9.10
3. Уравнение константы диссоциации для слабых электролитов:
 а) $K = \frac{a \cdot 1000}{\epsilon \cdot \Delta t}$, б) $K = \frac{C_1}{C_2}$, в) $K = \frac{a^2}{(1-a) \cdot c}$, с) $K = \frac{a^2}{(1-a) \cdot \nu}$, д) $K = \frac{a^2 \cdot \nu}{(1-a)}$
4. Формула для вычисления ионной силы:

$$a) \lambda_{\infty} = v_k + v_A, \delta) V = V_0, \epsilon) J = \frac{1}{2} \sum C^2 \cdot Z^2, \zeta) J = \frac{1}{2} \cdot \sum \cdot Z^2 \cdot C, \eta) I g \gamma = -0.509 Z^2 \sqrt{J}$$

5. Единица измерения абсолютной скорости иона:

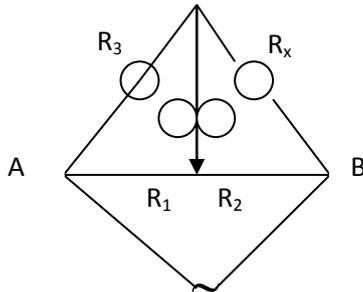
$$a) \text{Ом}^{-1} \sum C^2 \cdot Z^2 \cdot C^2, \delta) \text{Ом}^{-1} \sum C^2 \cdot \text{см}^2 \cdot e - \text{эква}^{-1}, \epsilon) \text{см}^2 \text{C}^{-1} \text{В}^{-1} \text{с) см} / \text{с}$$

6. Формула эквивалентной электропроводности:

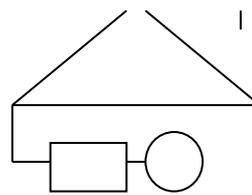
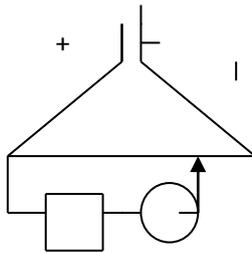
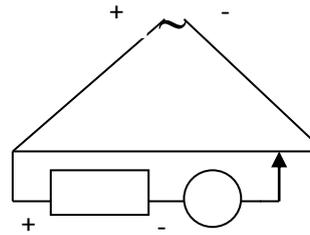
$$a) \kappa = C / R, \delta) R = \rho \frac{l}{S}, \epsilon) \lambda = \kappa \cdot 1000 \cdot c, \zeta) \lambda = \kappa \cdot 1000 \cdot V c) \text{С}, \text{Д}$$

7. Схема Кольрауша

А



В



8. Единица измерения подвижности ионов:

$$A) \text{Ом}^{-1} \text{б) } \text{Ом}^{-1} \text{см}^2 \text{г-эква}^{-1}, \text{в) } 1 / \text{см}. \text{с) } \text{см}^2 \text{с}^{-1} \text{В}^{-1}$$

9. От каких факторов зависит эквивалентная электропроводность:

1) природы; 2) ёмкости сосуда; 3) температуры; 4) степени диссоциации; 5) концентрация.

$$a) 1,4 \text{ б) } 2,3 \text{ в) } 2,4,5 \text{ с) } 1,3,4,5$$

10. Электронные проводники:

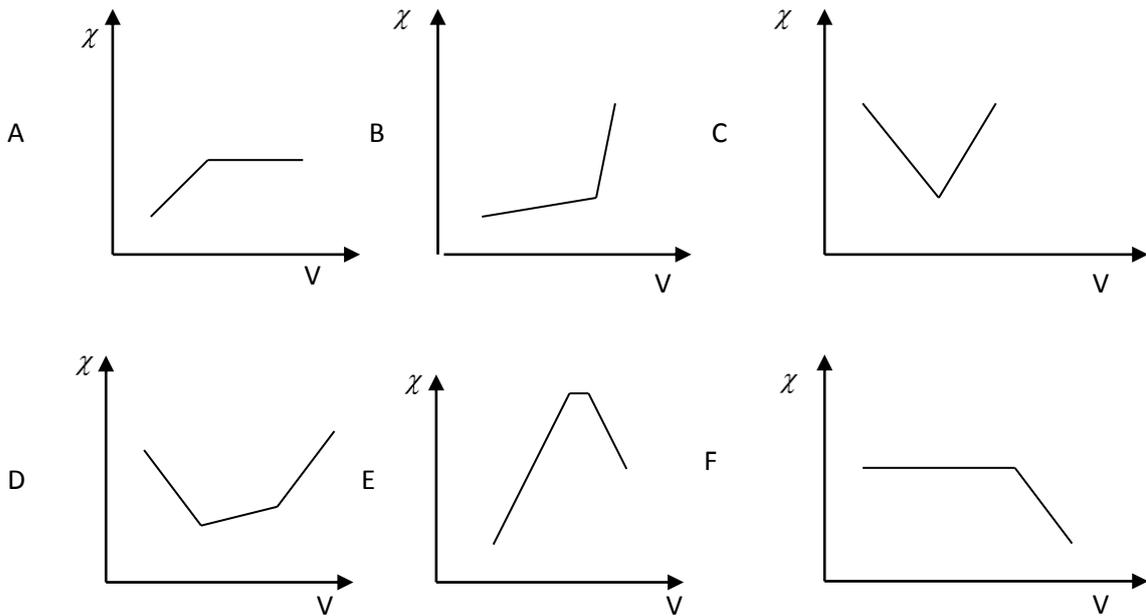
1) графит, 2) фарфор, 3) ртуть, 4) резина, 5) расплавы солей, 6) кислоты, 7) древесина, 8) алюминий, 9) алмаз.

$$a) 1,2,3 \text{ б) } 4,5,6 \text{ в) } 1,3,8 \text{ г) } 1,9$$

11. Число Фарадея:

$$a) 6.02 \cdot 10^{23} \text{ б) } 22.4 \text{ л в) } 96500 \text{ г) } 1.6 \cdot 10^{-19}$$

12) Кривая кондуктометрического титрования сильной кислоты сильным основанием.



13. Единица

измерения эквивалентной электропроводности:

а) см^{-1} б) Ом^{-1} в) $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ г) $\text{Ом}^{-1}\text{см}^2\text{г-экв}^{-1}$ д) Ом

14. Формула для расчета растворимости плохо растворимой соли с помощью электропроводности:

$$\text{а) } \chi = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}, \text{ б) } R = \frac{1}{\chi} \cdot \frac{l}{S}, \text{ в) } C = \frac{(\chi - \chi_{\infty}) \cdot 1000}{\lambda_{\infty}} \text{ д) } E = \varphi_1 + \varphi_2 \text{ е) } R = \chi \cdot 1000 \cdot V$$

15. Формула сопротивления проводника:

$$\text{а) } R = \frac{C}{\chi} \text{ б) } R = \frac{R_1 R_2}{R_3} \text{ в) } R = \rho \frac{l}{S} \text{ д) } R = \frac{1}{\chi} \frac{l}{S} \text{ е) } C, d.$$

16. Ученый открывший законы электролиза:

а) Ом; б) Вольта; в) Кулон; д) Фарадей; е) Нернст.

17. Уравнение Кольрауша:

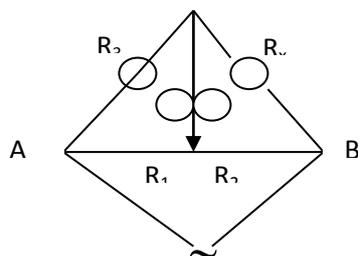
$$\text{а) } \lambda = \lambda_{\infty} - A \sqrt{C} \text{ б) } \lambda_v = \lambda_{\infty} - \alpha C \text{ в) } \lambda_c = \frac{\lambda \cdot 1000}{C} \text{ д) } \lambda_{\infty} = F(V_k + V_A) \text{ е) } A, D$$

18. Уравнение закона Освальда для слабых электролитов

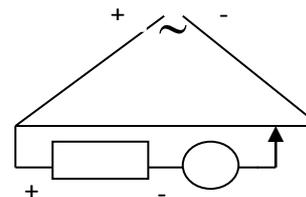
$$\text{а) } \alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}} \text{ б) } \lambda_v = \chi \cdot 1000 \cdot V \text{ в) } K = \frac{C_1}{C_2} \text{ д) } K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \text{ е) } K = \Delta t / m$$

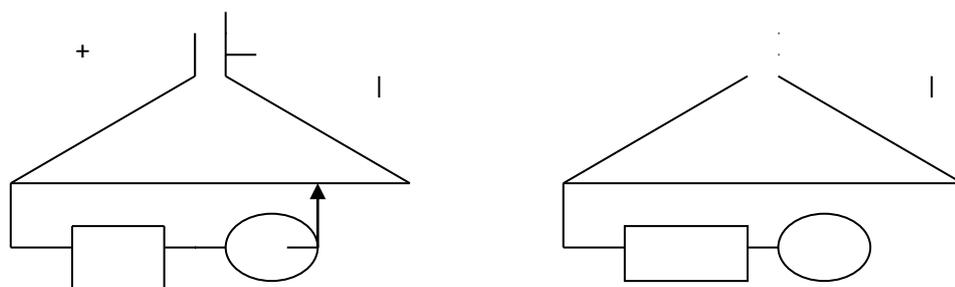
19. Схема измерения сопротивления раствора:

A



B





20. Подвижность ионов:

$$a) \lambda_{\infty} = \alpha \cdot F(V_+ + V_-) \quad b) \lambda_{\infty} = F(U_+ + U_-) \quad c) \lambda_{\infty} = \lambda_{(+)} + \lambda_{(-)} \quad d) A, B, C.$$

21. Формула удельной электропроводности раствора

$$a) \lambda = \lambda \cdot 1000 \cdot V \quad b) \chi = C / R_c \quad c) \lambda_{\infty} = \chi \cdot 1000 \cdot C \quad d) \lambda = \chi \cdot 1000 \cdot C$$

Часть II: Электродвижущая силы и электродные процессы

Технологическая карта

Обоснование темы: Умение определить pH растворов, активность ионов в растворах, производить потенциометрическое титрование основано на измерении ЭДС и электродных потенциалов. Поэтому тема является фундаментальной базой для обучения на старших курсах в фармацевтических вузах при практической деятельности провизоров.

Основные задачи: Определение электродных и редокс потенциалов, потенциометрическое определение pH среды, потенциометрическое титрования.

Цель работы : Формирование у студентов умения определять электродные и редокс потенциалы, умения проводить потенциометрические определения pH среды и потенциометрические титрования.

План и организация структуры занятия.

Данная тема распределена на 4 занятия в каждой из которой отводится на

- опрос заданного материала- 40 минут
- выполнение эксперимента – 30 – 40 минут
- расчёт и оформление отчёта о проделанной работе – 20-30 минут
- приведение в порядок рабочего места- 10- 20 минут.

Технологическая осуществления процесса обучения

Метод: устный опрос, бумеранг, инсерт, SWOT, блиц-игра

Форма: практическое занятие

Приборы и реактивы: аккумулятор на 2 В, нормальный элемент Вестона, реохорд, каломельный, водородный и хингидронные электроды, потенциометр типа ППТВ-1 или Р-375 (Р-300), медные и цинковые электроды (пластинки), солевой мостик, хингидрон, бюретка, растворы КСl, НСl, NaOH, CuSO₄, ZnSO₄, дистиллированная вода.

Контроль: устный контроль, ответы-вопросы, наблюдение, инсерт, самоконтроль.

Оценки: поощрение, самооценка

Метод Бумеранг

Задание №1

1. Указать причину возникновения скачка потенциала на границе металл-раствор.
2. Что понимают под электродным потенциалом? Относительно какого электрода его измеряют?
3. Определение электродных и редокс потенциалов. От каких факторов зависит их величина? Уравнение Нернста и Петерса.

Задание №2

1. Какие электроды взяты в качестве стандартных электродов сравнения?
2. Что такое диффузионный потенциал? Как его устраняют?
3. Стандартный элемент Вестона. Для каких измерений он используется?

Задание №3

1. В чем состоит принцип потенциометрического титрования?
2. Формула Нернста для обратимого электродного потенциала.
3. Нормальный элемент Вестона и его ЭДС. Химическая цепь, как возникает в нем ЭДС.

Задание №4

1. Какой потенциал называется диффузионным? Назначение насыщенного раствора КСl в элементе Даниэля.

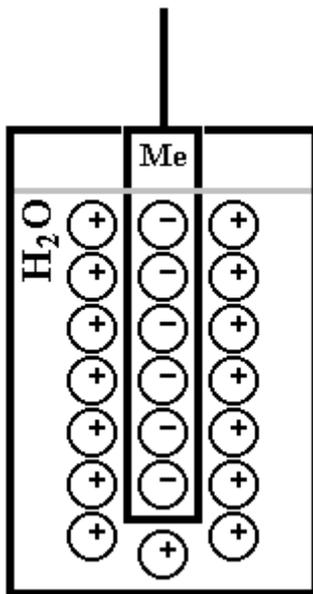
2. Как находят отдельные скачки потенциала φ_{Cu} и φ_{Zn} ?
3. Перечислить все химические цепи гальванических элементов, описанных в данной работе.

Задание №5

1. Как изменяется потенциал электрода при разведении раствора?
2. Как изменяется ЭДС элемента Якоби-Даниэля при разведении раствора $CuSO_4$?
3. Что называется электролитической упругостью растворения металлов?

Электродные потенциалы. Электродвижущая сила (ЭДС). Теория гальванического элемента

При погружении металла в воду происходит отрыв ионов от кристаллической решетки металла под влиянием полярных молекул растворителя (воды).



В результате перехода катионов в раствор металл приобретает некоторый отрицательный заряд засчет оставшихся на нем электронов, тогда как прилежащий к нему слой жидкости заряжается положительно за счёт катионов, удерживаемых отрицательным зарядом металла.

Возникает двойной электрический слой (ДЭС), состоящий из электронов на поверхности пластинки и катионов в слое жидкости около электрода.

Электрод представляет собой по существу систему из

Рис -1 двух находящихся в контакте проводников – электронного (проводник первого рода) и электролита (проводник второго рода). На поверхности раздела (например, металл/ион металла в растворе) возникает разность потенциалов, то есть электродный потенциал.

Величина потенциала зависит от концентрации ионов в растворе. Чем больше концентрация ионов в растворе, тем труднее переходят катионы с

металла в раствор. Поэтому с повышением концентрации отрицательный заряд металла уменьшается. Если кристаллическая решетка металла очень прочна, и он помещен в достаточно концентрированный раствор своей соли, то ионы могут осаждаться на пластинке, заряжая ее положительно, а раствор, окружающий электрод, заряжается отрицательно. Здесь также образуется двойной электрический слой, внутренняя поверхность которого положительна, внешняя – отрицательна.

Таким образом, при погружении металла в воду или в раствор, содержащий ионы данного металла, на поверхности раздела металл-раствор образуется двойной электрический слой и возникает разность потенциалов (скачок потенциала $-\varphi$) между металлом и раствором (рис.1).

Нернст вывел формулу, выражающую зависимость скачка потенциала (φ) от электролитической упругости растворения металла (F) и осмотическим давлением раствора (P)

$$\varphi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p} \quad (1)$$

Осмотическое давление прямо пропорционально концентрации раствора

$$P = KC \quad ; \quad \text{подставляя его в уравнение (1), получим: } \varphi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{KC}{p}$$

$$\varphi = \frac{RT}{nF} \ln K + \frac{RT}{nF} \ln C - \frac{RT}{nF} \ln p$$

Величины R, T, F, P, K – постоянные для данной

$$\text{температуры, данного металла и раствора, тогда } \varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln C \quad (2)$$

Это формула Нернста для обратимого электродного потенциала. Это уравнение Нернста справедливо для разбавленных растворов, когда значение коэффициента активности близко к 1. Если коэффициент активности не равен единице. То уравнение записывается так:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a^{n+} \quad (3) \text{ где:}$$

φ - электродный потенциал; φ^0 - нормальный потенциал электрода, соответствующий потенциалу при активности ионов

металлов в растворе, равной $1 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$,

R-газовая постоянная, равная $8.31 \frac{\text{Ж}}{\text{град.моль}}$;

T – абсолютная температура;

n- количество электронов, которое теряет металла, или ион металла присоединяет, превращаясь в атом (на положительном электроде); F – число

Фарадея, равное 96500 К, a^{n+} -активность ионов металла в растворе, $\frac{\text{моль}}{\text{л}}$.

Гальванические элементы. Элемент Якоби – Даниэля

Из двух электродов можно составить цепь, которая называется гальваническим элементом. Чтобы гальванический элемент был замкнут,

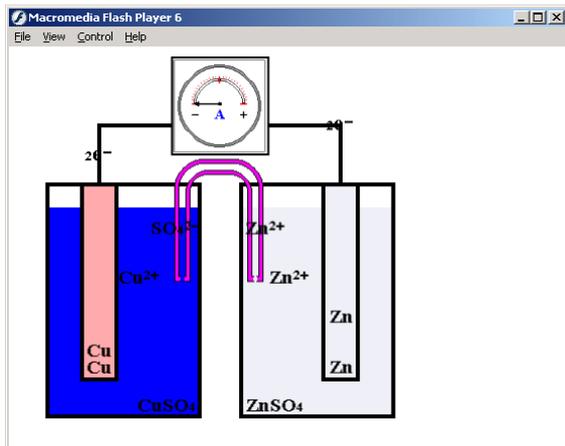


Рис-2

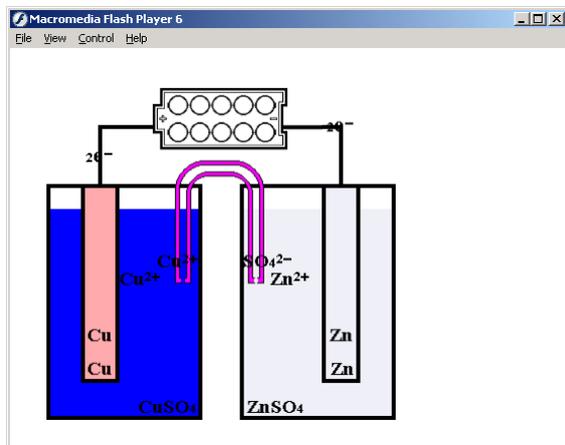


Рис -3

надо соединить проводником пластинки металлов, а растворы электролитов при помощи электролитического (слоеного) мостика – трубки, наполненной насыщенным раствором KCl и агаровым гелем.

В гальваническом элементе химическая энергия превращается в

электролитическую. Например, в элементе Якоби-Даниэля, составляем из цинкового и медного электродов, который схематически можно записать – $Zn|ZnSO_4||CuSO_4|Cu +$, электрическая энергия возникает за счет протекания реакции окисления цинка на цинковом

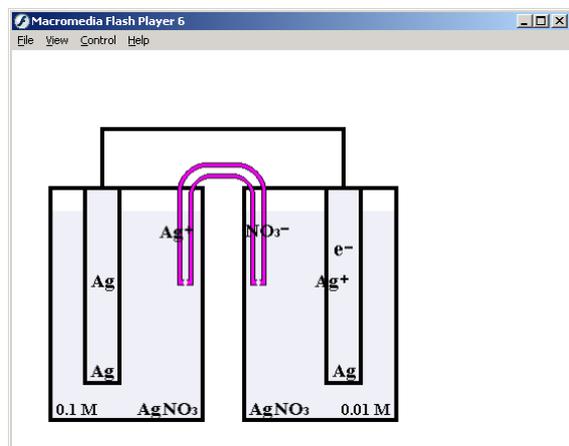
электроде $Zn^0 \rightarrow Zn^{2+} + 2e$ и реакции восстановления $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu^0$.

Электроны, накапливающиеся на пластинке цинка (вследствие перехода цинка в виде иона Zn^{2+} с пластинки в раствор), будут по проводнику переходить на медную пластинку и восстанавливать на ней ионы меди (рис.2.) Общая химическая реакция в элементе, за счет которой получается электрическая энергия, пишется так: $Zn^0 + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu^0$

Максимальная разность потенциалов между электродами гальванического элемента называется электродвижущей силой (ЭДС). ЭДС – это сила, действующая между двумя точками и вызывающая прохождение тока (рис.3,4).

Следовательно, причиной возникновения электрического тока является электродвижущая сила. За меру ЭДС принимают разность потенциалов соприкасающихся тел.

Для определения величины электродных потенциалов применяют стандартные электроды (электроды сравнения). Таким стандартным электродами являются: каломельный, хлорсеребряный и нормально водородные электроды.



По свойствам веществ в потенциалоопределяющих процессах, а также по устройству все обратимые

Рис-4

электроды делят на следующие группы:

1. Электроды первого рода
2. Электроды второго рода
3. Окислительно-восстановительные (редокс) электроды.
4. Ионоселективные

Электроды первого рода : $Cu|CuSO_4$; $Zn|ZnSO_4$, $Ag|AgNO_3$

Электродный потенциал этих электродов зависит от концентрации ионов металла и определяется уравнением:

$$\varphi_{Me} = \varphi_{Me}^0 + \frac{0,0591}{n} \lg [Me^{n+}]$$

$$\varphi_{Ag} = \varphi_{Ag}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [Ag^+] \quad \varphi_{Cu} = \varphi_{Cu}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [Cu^+]$$

Примеры:

Для серебряного электрода

$$\varphi_{Ag}^0 = 0,80$$

если опустить его в 0,01н раствор азотнокислого серебра значение потенциала будет:

$$\varphi_{Ag} = \varphi_{Ag}^0 + 0,0591 \lg [Ag^+] = 0,80 + 0,0591 \lg 0,01 = 0,80 - 0,118 = 0,682B$$

В 2н раствор: $\varphi_{Ag} = 0,80 + 0,0591 \lg 2 = 0,80 + 0,002 = 0,802B$

К электродам первого рода относятся и металлоидные электроды: Se|Se⁻²

$$\varphi_{Se} = \varphi_{Se}^0 - \frac{RT}{nF} \ln [e^-]$$

Электроды второго рода:

Эти электроды состоят из металла, трудно растворимой соли этого металла и второго соединения, раствора хорошо растворимой соли с одноименном анионом. В общем виде: Me/MeA, Aⁿ⁻

Например, Ag|AgCl, KCl – хлорсеребряный электрод

Hg|Hg₂Cl₂, KCl – каломельный электрод

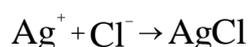
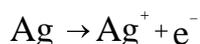
Ионоселективные электроды. К ионоселективным электродам относят электроды, состоящие из двух фаз: ионита и раствора. Потенциал в них на границе раздела фаз ионита и раствора за счет обмена между ними ионами. В результате поверхности ионита и раствора приобретают противоположные заряды. Ярким примером ионоселективных электродов является стеклянный электрод.

Ag|AgCl|HCl (с=0,1 моль/л) стекло | H⁺

Электроды сравнения

Эти электроды часто относятся к электродам второго ряда, представляющим собой металлические электроды, покрытие слоем труднорастворимой соли того же металла и погруженные в раствор, который содержит тот же анион, что и труднорастворимая соль электродного металла. Ими являются такие электроды, как хлорсеребряный ($Ag|AgCl, KCl$), ртутносульфатный ($Hg|Hg_2SO_4, K_2SO_4$), и каломельный ($Hg|Hg_2Cl_2, KCl$). Во всех случаях электродный потенциал определяется активностью (концентрацией) аниона в растворе, то есть электрод обратим по отношению к аниону: $\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{nF} \ln a^{n-}$. Наибольшее практическое значение имеют хлорсеребряный и каломельный электроды.

Хлорсеребряный электрод, используемый в качестве электрода сравнения, представляет собой полоску или диск из металлического серебра, на котором осажден слой.



В этом электроде KCl находится в равновесии с твёрдым хлористым серебром. Электродная реакция в случае, если хлорсеребряный электрод ($Ag|AgCl, KCl$), имеет отрицательный знак, заключается в переходе серебра в раствор в виде ионов, которые взаимодействуют с ионами хлора и образуют твердое хлористое серебро. Если же электрод положительный, то на нем накапливается серебро. Потенциал этого электрода зависит от концентрации ионов хлора. Потенциал хлорсеребряного электрода с насыщенным раствором KCl при $25^{\circ}C$ равен 0,201 В.

Каломельный электрод – это электрод сравнения, который состоит из ртути, хлористой ртути (каломели) и раствора хлористого калия заданной концентрации, то есть $Hg|Hg_2Cl_2, KCl$. Каломельный электрод ведет себя

подобно обратимому хлорному электроду. Электродный потенциал φ зависит от концентрации раствора хлористого калия.

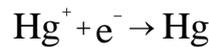


Рис-5

Для приготовления каломельного электрода на дно сосуда наливают ртуть, покрывают ее сверху пастой из каломели Hg_2Cl_2 и помещают платиновую проволоку, впаянную в стекло и служащую для подвода и отвода электронов. Сосудик заполняют насыщенным 0,1 М или 1,0 М раствором хлорида калия (рис. 5).

При работе каломельного электрода протекает

следующая реакция: $Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Hg + 2Cl^-$,



При постоянной температуре концентрация ионов ртути в растворе постоянна, что обеспечивает необходимую устойчивость потенциала каломельного электрода. Потенциал, устанавливающийся на границе $Hg|Hg_2Cl_2$ зависит от концентрации раствора хлорида калия.

Водородный электрод. Если на платиновую пластинку нанести платиновую чернь насыщенную газообразным водородом, и погрузить в раствор, содержащий (H^+) ионы, то она ведет себя как металлический

электрод. $\frac{1}{2} H_2(\text{газ}) \rightarrow H^+ + e^- \frac{1}{2}$. Водород

адсорбируется на поверхности платины, распадаясь при этом на атомы. Между атомами водорода на платине и ионами водорода в растворе устанавливается вышеприведенное равновесие.

Потенциал водородного электрода выражается

$$\varphi_H = \varphi_H^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{H^+} \quad \varphi_H = \varphi_H^0 + 0.059 \ln a_{H^+} .$$

Если $a_{H^+} = 1 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ и $P = 1 \text{ атм}$, то $\varphi_{H^+} = \varphi_H^0$; φ_H^0

условно принят за нуль.

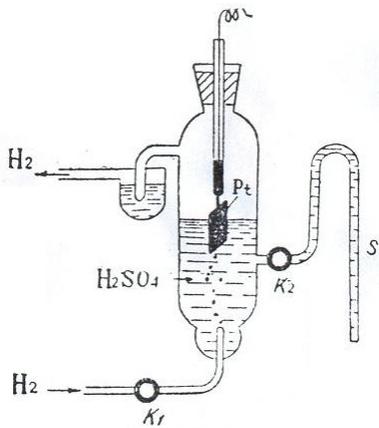


Рис-6

Нормальный потенциал любого электрода определяется относительно нормально-водородного электрода (рис.6).

К преимуществам водородного электрода относятся высокая точность и воспроизводимость по всей области рН (0-14), отсутствие солевой ошибки (то есть не наблюдается изменения рН при изменении ионной силы раствора), низкое электрическое сопротивление, что позволяет работать с обычными потенциометрами.

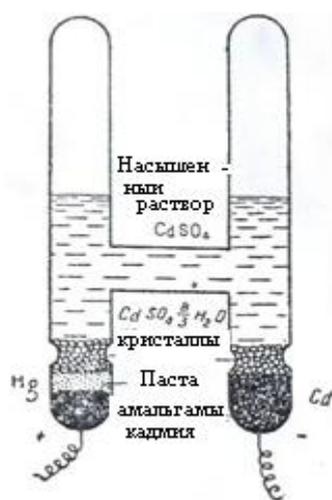
Водородный электрод имеет следующие недостатки: его нельзя использовать в присутствии воздуха, кислорода, окислителей и восстановителей. Кроме того, платиновая чернь со временем загрязняется, и ее надо часто обновлять. Такая поверхность электрода быстро отравляется алкалоидами, цианидами, соединениями мышьяка и сурьмы, а также адсорбирующимися на ней коллоидами.

Измерение ЭДС

Электродвижущая сила гальванических элементов определяется компенсационным методом. Этот метод состоит в следующем.

Схема измерения ЭДС методом компенсации.

Аккумулятор соединяется проводами с концами мостика сопротивления А и В. Затем левый конец мостика (А) соединяется с положительным полюсом



нормального элемента Вестона, а его отрицательный полюс соединяется через гальванометр (Г) и телеграфный ключ (К) с подвижным контактом мостика (С). Измерение электродвижущей силы производят следующим образом: отпускают стрелку гальванометра поворотом кнопки и устанавливают стрелку его на нуле. Затем включают аккумулятор АКК нажав на секунду телеграфный ключ, смотрят на

Рис-7 гальванометр: если в ветви А при этом проходит ток, то стрелка гальванометра отклоняется.

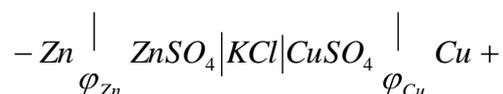
После этого, передвигая подвижной контакт вправо или влево, находят такое его положение, при котором, в цепи тока не будет, а следовательно и стрелка гальванометра при нажиме телеграфного ключа будет оставаться на нуле.

Аккумулятор включается только во время непосредственного измерения, а в остальное время аккумулятор каждый раз отключается. В качестве испытуемого элемента берется элемент Даниэля. Последний состоит из цинка, опущенного в раствор 1 н $ZnSO_4$ и меди, опущенной в раствор 1 н $CuSO_4$. Растворы соединяются между собой через насыщенный раствор KCl , хлористый калий является связующим проводником. В элементе Даниэля на границе двух соприкасающихся растворов (1н $ZnSO_4$ 1н $CuSO_4$). Растворы соединяются между собой через насыщенный раствор 1н KCl , хлористый калий является связующим проводником.

В элементе Даниэля на границе двух соприкасающихся растворов (1н $ZnSO_4$ 1н $CuSO_4$) может возникнуть диффузионный потенциал. Следовательно, раствор KCl служит для уничтожения диффузионного потенциала. Электродвижущая сила элемента Даниэля обуславливается реакцией: $Zn^0 + Cu^{2+} \leftarrow Zn^{2+} + Cu^0$

При этом медь будет положительной, а цинк – отрицательным. Необходимо, чтобы соединительные трубки полуэлементов были заполнены их растворами.

Схематически элемент Даниэля-Якоби изображается так:



Для непосредственного определения ЭДС элемента Даниэля сначала включают в компенсирующую цепь нормальный элемент $-(Hg)|Cd|CdSO_4||HgSO_4|Hg +$ и находят точку компенсации (АС). Допустим, что она лежит на расстоянии АС от начала струны до места подвижного контакта В.

После этого вместо нормального элемента Вестона (рис. 7) включают испытуемый элемент Даниэля и находят для него точку компенсации. Пусть это будет AC_1 , тогда, зная, что ЭДС нормального элемента Вестона равна 1,0183 В, составляет пропорцию:

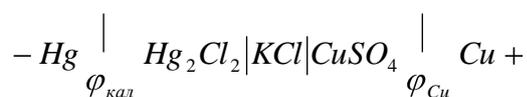
$$\frac{AC - 1,0183}{AC_1 - X} \quad X = E = \frac{1,0183 \cdot AC_1}{AC}$$

$X=E$ и будет ЭДС элемента Даниэля.

Кроме определения ЭДС элемента Даниэля непосредственным путем, можно пользоваться также, законом аддитивности (суммирования), исходя из отдельных скачков потенциала на электродах, то есть $E = \varphi_{Cu} - \varphi_{Zn}$.

В данной работе в качестве сравнительного элемента берется каломельный электрод: $Hg|Hg_2Cl_2, KCl$. Скачок потенциала каломельного электрода относительно нормального водородного элемента при $20^\circ C$ равен $\varphi_{кал} = 0.2486В$.

Для определения потенциала медного электрода заменяет сосудик с цинковым электродом каломельным электродом составляет цепь:



Находят по схеме 1 для этого элемента точку компенсации AC_2 и вычисляют

$$\text{его ЭДС. } \frac{AC - 1,0183}{AC_2 - X} \quad X = E = \frac{1,0183 \cdot AC_2}{AC}$$

$$X = E_2 = \varphi_{Cu} - \varphi_{кал} \quad \varphi_{Cu} = E_2 + \varphi_{кал}$$

Для нахождения потенциала цинкового электрода заменяют сосудик с медным электродом каломельным электродом и составляют цепь:



Находят точку компенсации AC_3 и вычисляют его ЭДС (E_3)

$$\frac{AC - 1,0183}{AC_3 - X} \quad X = E_3 = \frac{1,0183 \cdot AC_3}{AC}$$

$$X = E_3 = \varphi_{кал} - \varphi_{Zn} \quad \varphi_{Zn} = \varphi_{кал} - E_3$$

Вычислив величину φ_{Cu} и φ_{Zn} , находят E по формуле и сравнивают с величиной при непосредственном измерении ЭДС элемента Даниэля (E)

$$E = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}}$$

Вопросы для определения уровня исходных знаний:

1. Теория возникновения скачка потенциала.
2. Образование двойного электролитического слоя.
3. Ряд напряженности металлов. Нормальный электрод и нормальные потенциалы (дать определения).
4. Нахождение ЭДС элемента Якоби-Даниэля двумя способами:
 - А) непосредственным;
 - Б) Способ аддитивности, то есть нахождением отдельных скачков потенциалов и последующим суммированием.

Тесты

1. Для определения степени диссоциации слабого электролита методом кондуктометрии нужно измерять:
 - А) Сопротивление раствора
 - Б) Электродвижущую силу
 - С) Удельную электропроводность
 - Д) Эквивалентную электропроводность
2. Укажите рН раствора, в котором $[H^+] = 1,0 \cdot 10^{-8}$ моль / л
 - А) 8 ; б) -8; с) 1; Д) 2
3. Какой ион обладает большой подвижностью в водных растворах?
 - А) $[H^+]$; б) K^+ ; С) F^- ; д) Mg^{2+} ;
4. Удельной электрической проводимостью называется;
 - А) Проводимость 1 м³ раствора
 - Б) Проводимость столба раствора , содержащего 1 моль электролита
 - С) Проводимость столба раствора, содержащего 1 г электролита
 - Д) Величина, обратная сопротивлению раствора.
5. Молярная электрическая проводимость сильных электролитов при данной температуре с разведением:

- А) Быстро увеличивается и стремится к предельному значению
 Б) Медленно возрастает
 С) Не изменяется
 Д) Медленно уменьшается
6. Молярная электрическая проводимость слабых электролитов при данной температуре с разведением:
- А) не изменяется
 Б) медленно возрастает
 с) Быстро увеличивается и достигает максимума.
 Д) медленно уменьшается.
7. Степенью электрической диссоциации электролита называется отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к:
- А) Числу образованных ионов
 В) Количеству недиссоциированных молекул
 С) Общему числу молекул растворенного электролита
 Д) Общему числу частиц в растворе
8. Водородный показатель pH равен:
- а) $-\lg [H^+]$; б) $\lg [H^+]$; в) $-\ln [H^+]$; д) $\lg [H^+]$
9. Степень диссоциации зависит:
- А) От природы растворенного вещества и растворителя, концентрации, температуры.
 Б) Только от природы растворенного вещества
 С) Только от концентрации
 Д) Только от температуры
10. Электрическую диссоциацию описывает теория:
- А) Дебая-Поккеля
 В) Аррениуса
 С) БЭТ
 Д) Бренстеда-Лоури

Потенциометрическое определения концентрации ионов Водорода (рН).

Водородные ионы оказывают сильное влияние на ход многих химических и биохимических процессов. Поэтому точное измерение и регулирование содержания этих ионов в тех или иных системах крайне необходимо как при лабораторных исследованиях, так и на производстве.

Наиболее удобным и общепринятым способом выражения концентрации водородных ионов в растворе является водородный показатель рН, который представляет собой отрицательный логарифм концентрации водородных ионов в растворе: $pH = -\lg C_{H^+}$ (1)

При экспериментальном определении в сущности находят не концентрацию водородных ионов, а их активность (a_{H^+}), поэтому точнее следует писать так: $pH = -\lg a_{H^+}$ (2).

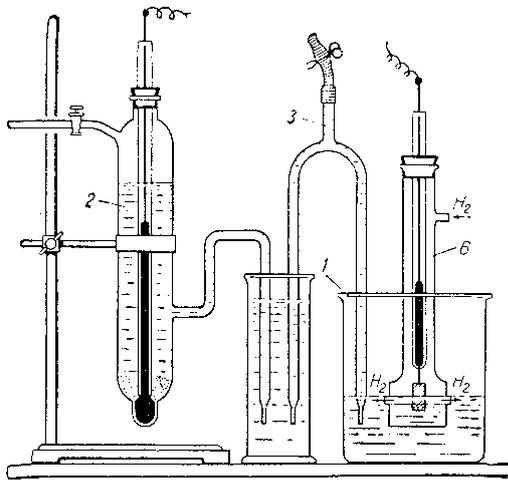


Рис-9.

Однако на практике при работе с довольно разбавленными растворами различием между активностью и концентрацией водородных ионов часто пренебрегают.

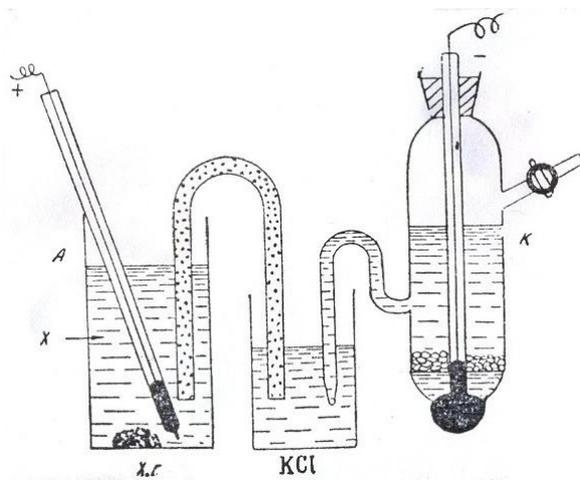


Рис - 10.

Для определения рН растворов применяют калориметрический и потенциометрический методы. При калориметрическом определении используют цветные индикаторы. Метод недостаточно точен. Более точными являются потенциометрические измерения рН.

Потенциометрический метод определения рН основан на том, что измеряют ЭДС элемента, состоящего из сравнительного электрода с известным

потенциалом, и электрода, потенциал которого зависит от концентрации водородных ионов (рис.9). Наиболее часто в качестве электрода с известным потенциалом применяют каломельный или хлорсеребряный электроды. В качестве испытуемого элемента используют водородный, хингидронный, стеклянный и сурьмяный.

Рассмотрим сущность потенциометрических определений рН с водородным и хингидронным электродами. При работе с водородным электродом собирают гальваническую цепь из каломельного и водородного электродов (Рис.9).



и измеряют ЭДС этой цепи компенсационным методом. ЭДС водородно-каломельной цепи $E = \varphi_{\text{кал}} - \varphi_{\text{H}}$; $\varphi_{\text{H}} = \varphi_{\text{H}}^0 + 0.059 \lg C_{\text{H}^+}$. Так как $\varphi^0 = 0$, то $\varphi_{\text{H}} = 0,059 \lg C_{\text{H}^+}$ (при 25°C). Потенциал насыщенного каломельного электрода при этой температуре находят по справочнику. Подставив значение φ_{H} и $\varphi_{\text{кал}}$, получим $E = 0.2438 - 0.059 \lg C_{\text{H}^+}$

С учетом (1) можно написать $pH = -\lg C_{\text{H}^+}$ $E = 0.2438 + 0.059 pH$ (3), откуда

$$pH = \frac{E - 0.2438}{0.059} \quad (4)$$

Таким образом, точно измерив ЭДС цепи, по уравнению (4) можно рассчитать рН (а следовательно и концентрации ионов водорода в данном растворе или их активность).

Для измерения рН растворов часто используется также более простой по устройству хингидронный электрод (рис.10).

Хингидронный электрод состоит из гладкого платинового электрода, погруженного в исследуемый раствор, который насыщен хингидроном (эквимолекулярной смесью хинона и гидрохинона). Хингидронный электрод – обратимая окислительно-восстановительная (редокс) электродная система $C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e = C_6H_4(OH)_2$ (5) и его потенциал выражается уравнением

$$\varphi_{x.z} = \varphi_{x.z}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[C_6H_4O_2] \cdot [H^+]^2}{[C_6H_4OH_2]}$$

При условии, что равновесие (5) не нарушается присутствием других окислительно-восстановительных систем, отношение $\frac{[хинон]}{[гидрохинон]}$ постоянно

и равно единице, тогда $\varphi_{x.z} = \varphi_{x.z}^0 + \frac{RT}{F} \ln [H^+]$.

Хингидронный электрод поэтому действует как электрод индикаторный по отношению к ионам водорода до значений рН=8. Такой электрод изготовить просто: блестящую платиновую проволоку или пластинку погружают в исследуемый раствор, содержащий избыток хингидрона (0,5-1 г в 100 мл раствора).

Хингидронный электрод имеет низкое электрическое сопротивление. В сочетании с электродом сравнения его можно использовать в простой потенциометрической схеме. Электрод быстро достигает равновесия и пригоден для макроопределений, но с ним можно работать лишь в растворах с рН до 8; при рН > 8 постоянство отношения хинон / гидрохинон не сохраняется. Окисления атмосферным кислородом также препятствует определению кислотности раствора выше этого значения рН. После проведения определения исследуемый раствор загрязняется. Электрод имеет значительную солевую ошибку, и его нельзя использовать в присутствии окислителей или восстановителей, аминосоединений, аммиака и солей аммония.

При определении рН раствора с применением хингидронного электрода методом компенсации определяют ЭДС хингидронно-каломельной

$$\text{цепи: } \left(\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{KCl} | \text{C}_{\text{H}^+} \right)_{x.z} \left(\text{Pt} | \text{C}_{x.z} \right) \quad (6)$$

Учитывая (6), можно написать

$$E = \varphi_{x.z} - \varphi_{\text{кал}} = \varphi_{x.z}^0 + 0.0591 \lg C_{\text{H}^+} - \varphi_{\text{кал}}$$

$$-0.0591 \lg C_{\text{H}^+} = \varphi_{x.z}^0 - \varphi_{\text{кал}} - E$$

$$pH = \frac{\varphi_{x,z}^0 - \varphi_{кал}^0 - E}{0.059}$$

Разность $\varphi_{x,z}^0 - \varphi_{кал}^0$ находят по справочным таблицам для данной температуры.

Вопросы для самоконтроля

1. Цель работы.
2. В чем сущность потенциометрического метода измерения рН?
3. При помощи каких электродов можно измерить рН потенциометрическим методом?
4. В каких интервалах рН можно измерить водородным, хингидронным электродами и почему?
5. Вывод формулы рН для каломельно-водородного и каломельно-хингидронного элементов.
6. Вывод уравнения для вычисления значения рН с водородным, с хингидронным электродами.
7. Как потенциометрически определить активность меди в растворе?

Тесты

1. Индикаторные электроды: 1) цинковый электрод; 2) стеклянный электрод; 3) хлорсеребряный электрод; 4) каломельный электрод; 5) водородный электрод; 6) хингидронный электрод; 7) медный электрод.

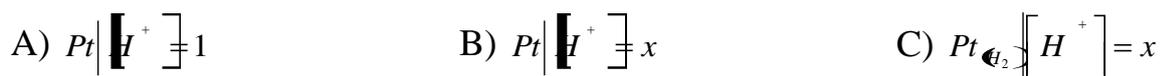
А) 1,3 В) 2,4,5,6 С) 3,4 Д) 2,5,6

2. Уравнение Петерса для редокс потенциала.

А) $\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\pi}{P}$ В) $\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1}$ С) $\varphi_0 - 0.059pH$

Д) $\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[x^-]}{[Red^-]}$ Е) $\varphi = \varphi^0 + \frac{0.059}{n} \ln \frac{[x^-]}{[Red^-]}$

3. Схема водородного электрода:

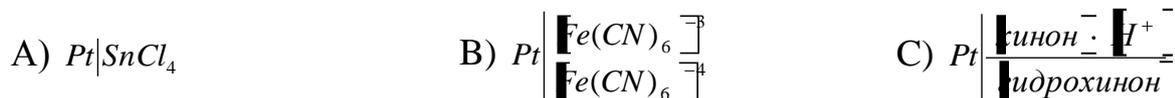


4. Число переноса ионов:

$$A) \lambda_{\infty} = l_k + l_A \quad B) l = U \cdot F \quad C) n = \frac{A}{F \cdot E}$$

$$D) \tau_{\ominus} = \frac{\pi_{\ominus} + \pi_{(-)}}{\pi_{(+)}} \quad E) \tau_{\ominus} = \frac{\pi_{(-)}}{\pi_{(-)} + \pi_{(+)}}$$

5. Редокс система II-рода (сложный):



6. Формула pH для хингидронно-каломельной цепи?

$$A) pH = \lg [H^+] \quad B) pH = \frac{E - \varphi_{\text{кал}}}{0.059} \quad C) pH = \frac{\varphi_{\text{хз}} - \varphi_{\text{хк}}}{0.059}$$

$$D) pH = \frac{E - \varphi_{H_2}^0}{0.059} \quad E) pH = \frac{\varphi_{\text{х.з}} - \varphi_{\text{кал}} - E}{0.059}$$

7. Какое значение будет у электрода, если осмотическое давление преобладает электрохимической упругости раствора металла $P > \pi$

- 1) электрод имеет положительный заряд;
- 2) электрод имеет отрицательный заряд;
- 3) на электроде происходит окисление $Me^0 - ne^- \rightarrow Me^{n+}$;
- 4) на электроде происходит восстановление $Me^{n+} + ne^- \rightarrow Me^0$

$$A) 1, 3 \quad B) 2, 3 \quad C) 2, 4 \quad D) 1, 4$$

8. ЭДС гальванического элемента, состоящего из серебряного и кадмиевого электродов погруженных в раствор с концентрации ионов 1 моль/л равна: ($\varphi_{Ag}^0 = 0.800V$; $\varphi_{Cd}^0 = 0.250V$)

$$A) 1.0 \quad B) 1.05 \quad C) 2.4 \quad D) 1.4$$

9. Формула pH для водородно-каломельной цепи:

$$A) pH = \lg [H^+] \quad B) pH = \frac{E - \varphi_{\text{кал}}}{0.059} \quad C) \varphi_0 - 0.059pH$$

$$D) pH = \frac{E - \varphi^0_{H_2}}{0.059} \qquad E) pH = \frac{\varphi_{х.з} - \varphi_{кат} - E}{0.059}$$

11. Стандартный водородный электрод-это платиновая пластинка, покрытая платиновой чернью и погруженная в раствор с активностью ионов водорода:

- А) 1 моль/л
- Б) 0.5 моль/л
- С) 0,2 моль/л
- Д) 2 моль/л

Окислительно-восстановительные системы и потенциалы (редокс системы и редокс потенциалы)

Редокс система – это раствор, который содержит окислительную и восстановительную формы одного или нескольких веществ, находящихся в равновесии. Окислительно-восстановительный электрод (редокс электрод) представляет собой пластинку из инертного металла (Pt, Ag, Au), погруженную в раствор, содержащий окислительную и восстановленную формы веществ. Так например:



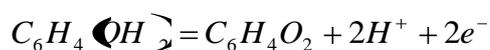
Окислительно-восстановительный потенциал (редокс потенциал) – это потенциал электрода, возникающий при погружении данного электрода в раствор, содержащий окисленную и восстановленную формы веществ. Если соединить электрод $Pt \left| \begin{matrix} Fe^{3+} \\ Fe^{2+} \end{matrix} \right.$ с любым другим в замкнутый гальванический элемент, то знак заряда окислительно-восстановительного электрода будет определяться направлением реакции:

$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$ Если в системе осуществляется процесс окисления, на электроде образуется избыток электронов, и знак его будет отрицательным. Если протекает процесс восстановления, то знак электрода положительный.

Редокс потенциал у редокс системы первого рода сильно изменяется с изменением соотношения концентраций (активностей) окисленной (OX) и восстановленной (Red) форм. $Red - ne^- \rightarrow OX$. Переход окисленной формы в восстановительную и наоборот происходит за счет перемещения электронов. Уравнение Петерса (1910) для редокс электродного потенциала:

$$\varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[OX]}{[Red]}$$

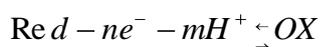
Величина окислительно-восстановительных потенциалов ряда систем особенно органических и биологических, зависит также от концентрации ионов водорода или pH среды. Такие редокс системы, потенциалы которых зависят от pH среды. Такие редокс системы, потенциалы которых зависят от pH среды, называются сложными редокс системами. Так, например, редокс потенциал хингидронного электрода зависит от соотношения окисленной и восстановленной форм и концентрации ионов водорода (редокс системы второго рода).



гидрохинон хинон

Потенциал хингидронного электрода выражается:

$$\varphi_{x.e} = \varphi_{x.e}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[C_6H_4O_2] \cdot [H^+]^2}{[C_6H_4(OH)_2]}$$



Или в общем виде:

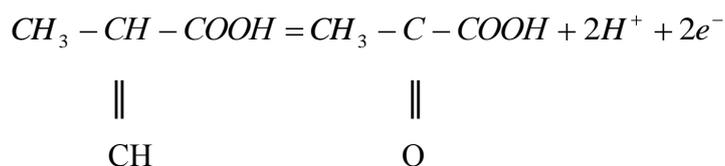
В кислых растворах степень диссоциации гидрохинона очень мала, поэтому практически концентрации хинона и гидрохинона можно считать равными, и потенциал хингидронного электрода можно представить:

$$\varphi_{x.e} = \varphi_{x.e}^0 + \frac{RT}{2F} \ln [H^+]^2 \quad \varphi_{x.e} = \varphi_{x.e}^0 + \frac{RT}{F} \ln [H^+], \quad \varphi_{x.e} = \varphi_{x.e}^0 - 0.059pH$$

, отсюда

Это положение используется для определения pH раствора.

Окислительно-восстановительный потенциал системы пировиноградная кислота/молочная кислота.



Зависят от соотношения окисленной и восстановленной форм и

концентрации ионов водорода:

$$\varphi_{\text{П/М}} = \varphi^0_{\text{П/М}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{I}] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{M}]},$$

где П-пировиноградная кислота, М-молочная кислота.

В этом случае стандартный редокс потенциал φ^0 п/м определяется как потенциал электрода в растворе, в котором окисленная и восстановленная формы равны между собой и активность ионов водорода равна единице.

В отличие от ранее рассмотренных электродов, в случае окислительно-восстановительных электродов продукты окисления и восстановления остаются в растворе, а не выдаются на электроде.

Окислительно-восстановительные свойства системы определяются величиной редокс потенциала: чем выше концентрация окисленной формы, тем выше значение редокс потенциала; чем больше положительное значение потенциала данного электрода, тем больше окислительными свойствами обладает данная система;

Как видно на таблицы, величина редокс потенциала системы $\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} | \text{Pt}$, $\varphi^0 = 0.153\text{В}$; $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}$, $\varphi^0 = 0.783\text{В}$; На основании этих данных можно заранее (не проводя реакции) сказать о том, что окислительно-восстановительная реакция $\text{Sn}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ фактически не идет; хотя на бумаге ее можно написать, так как величина редокс потенциала системы $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}$ более положительная по сравнению с величиной редокс потенциала системы $\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} | \text{Pt}$. Таким образом, сравнивая между собой величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов различных систем, можно заранее сказать, возможно данная окислительно-восстановительная реакция или нет.

Редокс потенциалы биологических систем представляют большой интерес. Последовательность окислительных реакций в организме определяется уравнениями потенциалов редокс систем. Определение редокс системы

$Pt \left| \begin{matrix} Fe(CN)_6^{3-} \\ Fe(CN)_6^{4-} \end{matrix} \right.$ и изучение зависимости потенциала данной системы от соотношения составных частей и разбавлений

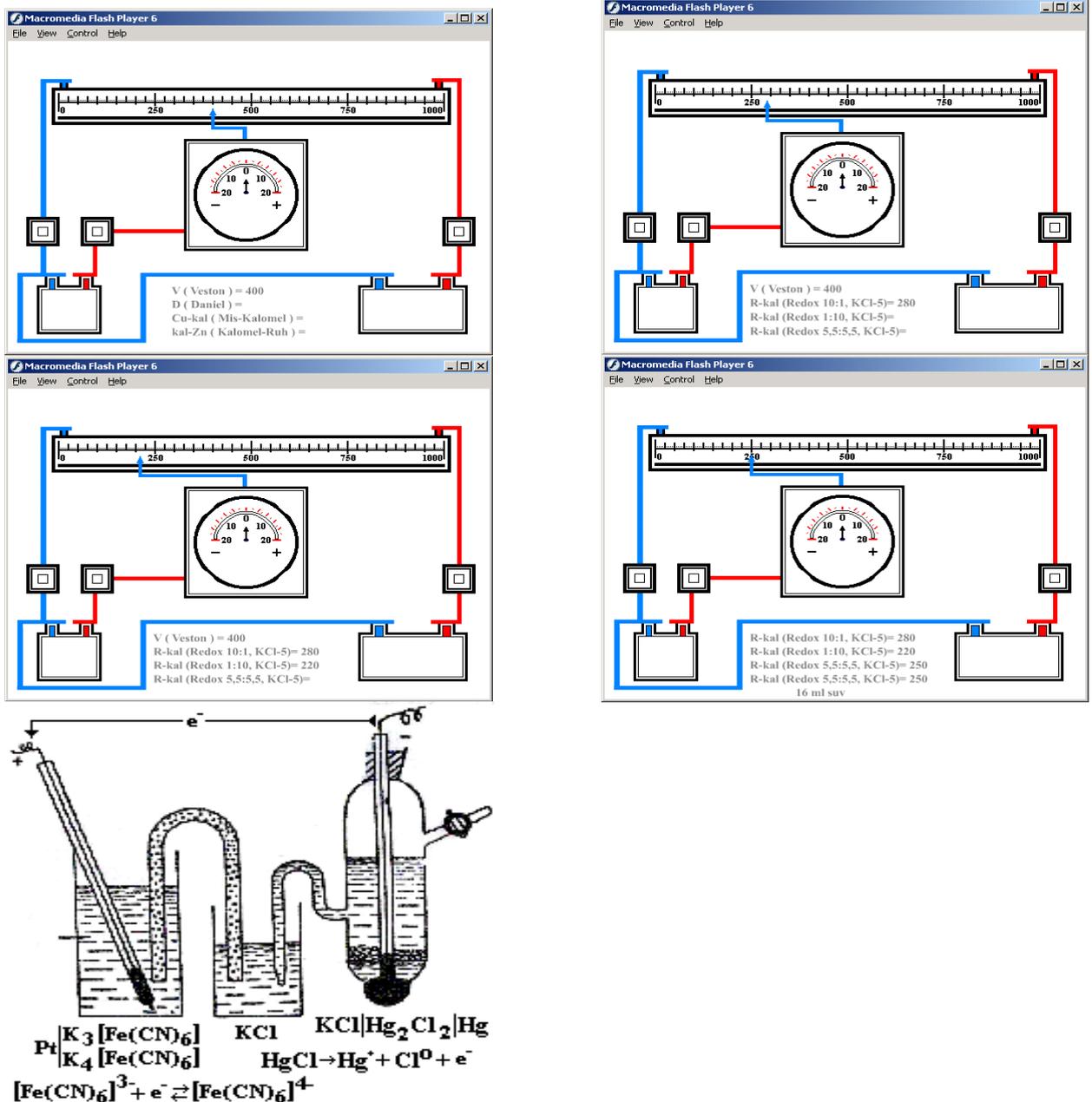


Рис-11

Справа в схему подключают стандартный элемент Вестона и находят

компенсационную точку $AC = R_B$. Затем подключают исследуемый электрод и каломельный электрод, находят R_x и составляют пропорцию (рис.11):

$$\frac{R_B - E_B}{R_x - E_x} = \frac{E_B \cdot R_x}{R_B} \quad \text{мы знаем, что} \quad E_x = \varphi_r - \varphi_{\text{кал}} \quad \text{отсюда} \quad \varphi_r = \varphi_{\text{кал}} + E_x$$

$$E_B = 0.0183B; \varphi_{\text{кал}} = 0,2486B,$$

E_B -ЭДС элемента Вестона, E_x -ЭДС исследуемого элемента.

0.01M $K_3[Fe(CN)_6]$	0.01M $K_4[Fe(CN)_6]$	2M KCl	H_2O	R_x	E_x	$\varphi_r = \varphi_{\text{кал}} + E_x$	$\varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{Ox^-}{Red^-}$
10.0	1.0	5.0	-				
1.0	10.0	5.0	-				
5.5	5.5	5.0	-				
5.5	5.5	5.0	16.0				

Вопросы для подготовки и самоконтроля

1. Цель работы
2. Что представляет собой редокс электрод или редокс система.
3. Какие бывают редокс системы (с записями), с каким типом редокс системы мы имеем дело на практике?
4. Уравнение Петерса для редокс систем.
5. Где возникает φ_r ?
6. От каких факторов зависит φ ?
 - а) от природы редокс системы или φ_r^0 ?
 - б) от температуры?
 - в) от соотношения $\frac{Ox^-}{Red^-}$
7. Какой потенциал (электрод) мы называем нормальным редокс потенциалом (электродом)?
8. Схема гальванического элемента.

9. Порядок работы.

10. Вывод.

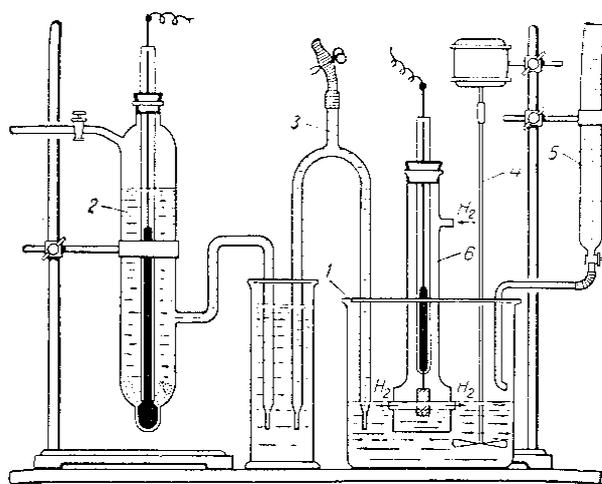
Потенциометрическое титрование

Потенциометрическое титрование – один из важных, часто применяемых на практике методов физико-химического анализа. В основе его лежит измерение по ходу титрования потенциалов индикаторных электродов, погруженных в исследуемый раствор.

Электрод, потенциал которого зависит от концентрации данного иона и изменяется с изменением его концентрации, называется индикаторным.

Известно, что электродные потенциалы зависят не только от природы вещества, но и от концентрации C тех ионов в растворе, по отношению к которым данным электрод является обратимым.

$$\varphi_{Me/Me^{n+}} = \varphi^0_{Me/Me^{n+}} + \frac{0.059}{n} \lg C$$



Так как по мере титрования непрерывно изменяется концентрация определяемого иона, то одновременно будет изменяться и потенциал электрода.

Его применяют при исследовании растворов окрашенных и мутных,

Рис.12

многокомпонентных, с малой

концентрацией, слабых электролитов и других, визуальное титрование которых затруднено (рис.12). Потенциометрические титрования основаны на реакциях осаждения, окисления, восстановления, комплексообразования в водных и неводных растворах.

В качестве примера рассмотрим потенциометрическое титрование раствора сильной кислоты (HCl) раствором щелочи (NaOH).

Индикаторными электродами являются те же электроды, что и при

измерении рН (водородный, хингидронный и др.). Допустим, что в работе используется водородный электрод. Его погружают в исследуемый (титруемый) раствор кислоты и соединяют с помощью солевого мостика с

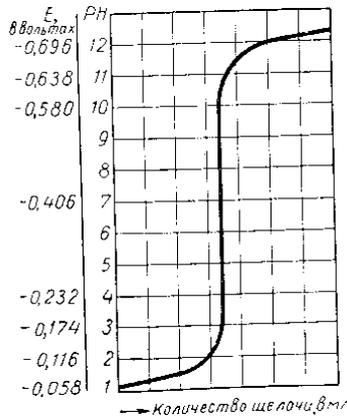


Рис.13.

каким-либо электродом сравнения, чаще всего с каломельным. Определяют ЭДС данного водородно-каламельного гальванического элемента в начальный момент, а затем каждый раз после добавления из бюретки определенных объемов титрованного раствора кислоты будет постепенно уменьшаться, а рН расти. Одновременно будет возрастать и ЭДС

водородно-каламельной цепи, так как между ЭДС и рН раствора существует линейная зависимость $E = 0.2438 + 0.059pH$. Наибольшее изменения (скачок) рН и ЭДС наблюдаются при прохождении точки эквивалентности, после чего при избытке щелочи эти изменения снова данные наносят на график в координатах $E - V_{\text{шикор}}$ или строят более наглядную дифференцированную кривую в координатах $E/\Delta V - V_{\text{шикор}}$ (или точку наибольшего подъема на дифференцированной кривой). Спроектировав середину скачка E на ось абсцисс, можно найти объем раствора щелочи, соответствующий достижению момента эквивалентности (V_1). (Рис.13).

Так как объем анализируемой кислоты, взятый для титрования (V_k), и нормальность рабочего раствора щелочи ($N_{щ}$) известны, то нормальность

кислоты легко определить из соотношения:

$$\frac{N_k}{V_u} = \frac{N_u}{V_k} \quad N_k = \frac{V_u N_u}{V_k}$$

В случае титрования слабой кислоты с сильной щелочью скачок оказывается менее резким.

У смесей сильной и слабой кислот на кривых титрования наблюдаются два скачка: первый (значительный) соответствует достижению момента

эквивалентности для сильной кислоты, второй (незначительный) полному связыванию щелочью слабой кислоты.

Потенциометрические можно определять в растворах содержание Cl^- , Br^- , I^- ионов и их смесей титрованием раствором нитрата серебра. Индикаторным электродом служит серебряная пластинка, а соединительным раствором – раствор нитрата калия. При определении окислителей и восстановителей индикаторным электродом является платиновая пластинка важно обеспечить хорошее перемешивание растворов.

Практическая работа

При подготовке к практической работе необходимо по учебнику, конспекту лекций и методической разработке изучить следующие вопросы.

Сущность метода потенциометрического титрования, определение точки эквивалентности при потенциометрическом титровании. Простая и дифференциальная кривая потенциометрического титрования. Потенциометрическое титрование кислот, щелочей, окислителей, восстановителей галоидов. Индикаторные электроды, применяемые в потенциометрическом титровании, измерение ЭДС на потенциометре при потенциометрическом окислительно-восстановительном титровании (техника работы).

Задание. Определить концентрацию раствора иодида калия методом потенциометрического титрования, используя в качестве титранта раствор KMnO_4 в кислой среде.

Сущность потенциометрического метода титрований сформулируйте самостоятельно после ознакомления с теорией вопроса и ходом работы.

Запишите уравнение протекающей реакции.

Ход работы

1. На потенциометре измеряют ЭДС гальванической цепи, составленной из хлоросеребряного электрода (электрод сравнения) и редокс электрода (электрод определения), представляющего собой платиновую проволоку,

погруженную в анализируемый раствор (10,0 мл КJ неизвестной концентрации и 5мл 2 н H₂SO₄).

2. Титруют анализируемый раствор раствором KMnO₄ определенной концентрации, приливая его к исследуемому раствору по 0,5 мл. После каждого добавления раствора (титранта) производят измерение ЭДС цепи (данные записывают в виде таблицы).

Объем приливаемого раствора	E, мВ	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$, мВ мл
1.		
2.		

3. По полученным данным строят кривые: простую $E = f(V)$ и дифференциальную $\frac{\Delta E}{\Delta V} = f(V)$, кривые потенциометрического титрования, по которым определяют объем раствора KMnO₄, поведший на титрование, и рассчитывают концентрацию раствора КJ, зная концентрацию раствора KMnO₄. Полученные данные проверяет преподаватель.

Замечания по теории потенциометрического титрования. Наряду с определением активности ионов водовода или рН раствора потенциометрический метод широко применяется для определения общей концентрации под названием потенциометрического титрования. Сущность потенциометрического титрования заключается в том, что при титровании изменяется потенциал электрода, погруженного в титруемый раствор (потенциал электрода меняется по мере титрования), причем в эквивалентной точке происходит резкое его изменение.

ЗАДАНИЕ ДЛЯ УИРС ПО ДАННОЙ ТЕМЕ

1. Почему в данной работе в качестве индикаторного электрода используют редокс электрод?

2. По какому признаку можно судить о конце титрования?
3. Как объяснить ход полученной кривая потенциометрического титрования в данной работе?
4. Можно ли в данной работе использовать в качестве индикаторного электрода стеклянный или хингидронный электроды? Если нельзя, по почему?

Тесты

1. Связь между степенью и константой диссоциации слабого электролита выражает закон:
А) Оствальда
В) Вант-Гоффа
С) Дебая
Д) Фарадея
2. Разведения –это величина, обратная:
А) Молярной концентрации
В) Массовой доле
С) молярной доле
Д) Моляльной концентрации
3. Предельную молярную проводимость для слабых электролитов можно определить:
А) по закону Вант-Гоффа
В) По закону Освальда
С) По закону Кольрауша
Д) По закону Дебая
4. Удельную электрическую проводимость растворов в СИ измеряют в:
А) Ом. м⁻¹ в)См.м. С) См⁻¹ Д) Ом⁻¹.м⁻¹
5. Молярная электрическая проводимость при бесконечном разведении равна сумме ионных электрических проводимостей. Это формулировка закона:
А) Вант-Гоффа

10. Медная пластинка была погружена в 0,1 М раствор сульфата меди. Какой потенциал возникает на границе двух фаз?

- А) Электродный
- Б) Диффузионный
- С) Контактный
- Д) Мембранный

11. К какому типу относится электрод Ag/Ag^+ ?

- А) Электрод второго рода
- Б) электрод первого рода
- С) Окислительно-восстановительный электрод
- Д) Ионселективный электрод

Задачи для контроля уровня усвоения учебного материала

1. Как (на сколько) изменится потенциал цинкового электрода, если 1 н раствор ZnSO_4 разбавить в 10 раз. $\varphi^0 = -0.76\text{В}$.

Ответ: на 0,029 В.

2. Как изменится потенциал хингидронного электрода при 18°C , если 1 н раствор HCl , куда помещен электрод, разбавить в 1000 раз ($\gamma=1$)?

Ответ: на 0,174 В.

3. Цель состоит из каломельного электрода с насыщенным раствором KCl и хингидронного, опущенного в растворе с $\text{pH}=3,7$. Определить ЭДС при 25°C .

Ответ: на 0,231 В.

4. Элемент состоит из двух водородных электродов. Один электрод опущен в раствор с $\text{pH}=0$. Рассчитать pH раствора у второго электрода, если при 18°C составляет 0,243 В.

Ответ: pH 4,19 .

5. Элемент состоит из хингидронного электрода, опущенного (10^{-5}г-ион/л) в раствор с неизвестной концентрацией водородных ионов, и каломельного с насыщенным раствором KCl ; ЭДС элемента при 18°C составляет 0,190 В. Рассчитать pH .

Ответ: рН 4,55 .

6. Вычислить редокс потенциал. Если $\varphi_r^0 = -0.15В$ и в системе 20 % окисленной формы и 80 % восстановленной. В окислительно-восстановительной реакции принимает участие один электрон.

Ответ: -0,115В.

7. Дан элемент $\left(Pt \left| \text{Pb}^{4+}, \text{Pb}^{2+} \right| Pt \right)$. Чему равен редокс потенциал свинца при 25⁰С, если ЭДС цепи равна 1,72 В?

Ответ: 1,72В.

8. Рассчитать значение ЭДС элементов, состоящих из Al и Pb, Mg и Al, Fe и Mn при нормальной концентрации применяемых электролитов.

9. ЭДС цепи, составленной из насыщенного каломельного электрода и водородного электрода, заполненного исследуемым раствором, при 18⁰С, равна 0,83 В. Найти рН испытуемого раствора.

Ответ: рН =10

10. На каком расстоянии от начала линейки следует поставить ползунок, чтобы нулевое положение гальванометра при электрометрическом титровании с насыщенным каломельным электродом и водородным электродом с исследуемым раствором соответствовало рН=7,4 при 18⁰С? Расстояние для компенсации ЭДС элемента Вестона равно 679 мм.

Ответ: 452,8

11. В распоряжении эксперимента при 18⁰С имеются водородный и хингидронный электроды, погруженные в 0,03 н раствор HCl, степень диссоциации которой $\alpha_{HCl}=1$, и насыщенный каломельный электрод.

Какая комбинация из двух электродов дает 1) наибольшую, 2) наименьшую электродвижущую силу?

Составить схему обеих цепей и указать направление тока.

1. Приготовление медного электрода. Поверхность пластинку меди зачищают наждачной бумагой, промывают дистиллированной водой, погружают на 1-2 мин в 5 %-ный раствор H_2SO_4 (декапируют). Электролитические покрывают пластинку медью. Ванна меднения содержит в своем составе $CuSO_4$ (200 г/л), H_2SO_4 (50 г/л), C_2H_5OH (50 г/л).

2. Приготовление цинкового электрода. Пластинку цинка непосредственно перед опытом зачищают наждачной бумагой, промывают дистиллированной водой и декапируют. Электролитические покрывают пластинку цинком. Состав раствора для электролиза на 100 мл воды (г): 2,15 $ZnSO_4$, 3,0 $Al_2(SO_4)_3$, 7,0 Na_2SO_4 и 1,0 декстрина; pH ванны ~4. Время цинкования 15 мин. Плотность тока 10-20 ма/см².

3. Приготовление каломельного электрода (проводят на противне под тягой). В сосуд наливают очищенную ртуть. В ртуть полностью погружают для контакта платиновую пластинку (проволоку), впаянную в стеклянную трубку. Предварительно к платиновой проволоке припаивают медный контакт или опускают медную проволоку в ртуть, налитую в стеклянную трубку. На поверхность ртути наносят слой пасты из каломели толщиной 1-2 мм. Для этого осторожно наливают суспензию из хлорида ртути (каломель) (х.ч.) в свежеприготовленном растворе заданной концентрации хлорида калия (х.ч.). Когда паста осядет на ртуть, в сосуд наливают раствор.

4. Слои ртуть-паста-раствор KCl , насыщенный по отношению к Hg_2Cl_2 ($PP=2 \cdot 10^{-18}$), не должны перемешиваться, и каломель не должна попадать на поверхность платиновой пластинки. С электродом обращаться осторожно: не встряхивать, не наклонять и не вынимать из закрепляющего устройства во время измерений. После приготовления электрод до употребления выдерживают не менее суток.

Наибольшей устойчивостью и воспроизводимостью по сравнению с другим электродами обладает электрод с насыщенным раствором KCl .

Очистка ртути (проводят на противне под тягой). Ртуть отмывают свежеприготовленной хромовой смесью, водой, фильтруют через бумажный, складчатый фильтр, вершину конуса которого прокалывают иглой. После фильтрования ртуть длительно встряхивают в закрытой бутылки с 5-10 % ным раствором HNO_3 , содержащим 1% $Hg_2(NO_3)_2$. Тщательной бумагой. Ртуть отделяют от раствора в делительной воронке.

Приготовление пасты и суспензии из каломели. Пасту готовят из каломели (х.ч), промытой 2-3 раза декантацией свежеприготовленным раствором KCl заданной концентрации. Промытую каломель растирают в фарфоровой чашке пестиком с несколькими каплями ртути и небольшим количеством раствора KCl . Дают жидкости отстояться, после электродов. Это повторяют 3-4 раза. Суспензию получают из каломельной пасты, взбалтывая её с раствором KCl .

Приготовление электролитического моста из агар-агара и хлорида калия. Растворяют 3 г агар-агара в 100 г кипящей воды. Вводят в раствор, помешивая, 10 г KCl . Теплый раствор всасывают в стеклянную изогнутую U образную трубку и охлаждают. В студне не должно быть пустот и пузырей.

Патинирование.

Патинирование платиновых электродов производится в ванне состава:

Платинохлористовородная кислота	-3 г
Уксуснокислый свинец	-0,02-0,03 г
Вода	– 100 мл

Источник тока –аккумулятор на 2 В, вспомогательный электрод платиновая проволочка. Продолжительность электроосаждения не должна превышать 1-2 мин во избежание образования чересчур толстого осадка, так как в этом случае возрастает время установления равновесного потенциала. После окончания процесса электрод должен быть покрыт бархатистым черным осадком платиновой черни.

Вынув электроды из ванны, их промывают дистиллированной водой и подвергают катодной поляризации в 10-20 % ном растворе серной кислоты в течение 2 мин. При этом хлорная платина восстанавливается до металла.

Платинированные электроды хранятся в дистиллированной воде.

Таблица 1

Единицы измерения в системе СИ и СГС некоторых величин и коэффициенты пересчета величин из систем СГС в систему СИ.

Название величин	Символ	СИ	СГС	Коэффициенты пересчета
Удельное сопротивление	ρ	Ом.м	Ом.см.	10^{-2}
Радиус	R	М	А^0	10^{-10}
Абсолютная скорость ионов	v	$\text{М}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$\text{См}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	10^{-4}
Разбавление, разведение	v	$\text{М}^3/\text{кмоль}$	л/моль	1
Объем	V	М^3	л	10^{-3}
Удельная электропроводность	χ	$\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	$\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	10^{-2}
Эквивалентная электропроводность	λ	$\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{кгЭкв}$	$\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2/\text{г-Экв}$ Симонс	10^{-1}
Температура	T	К	$^{\circ}\text{С}$	$t+273$

Таблица 2

Потенциалы каломельных электродов при различных температурах

t, $^{\circ}\text{С}$	φ , В при концентрации КСl		
	0.1 н	1.0 н	Насыщенный раствор
18	0.3369	0.2845	0.2483
19	0.3369	0.2842	0.2477
20	0.3368	0.2840	0.2471
21	0.3367	0.2833	0.2464

22	0.3367	0.2835	0.2458
23	0.3366	0.2833	0.2451
24	0.3366	0.2830	0.2445
25	0.3365	0.2828	0.2438
30	0.3362	0.2816	0.2405
40	0.3356	0.2792	0.2340
50	0.3350	0.2768	0.2275

Таблица 3

Значение величины $V = 2.303 \frac{RT}{nF}$ при различных температурах ($n=1$)	
T, °C	V
273+18	0.0577
273+19	0.0579
273+20	0.0581
273+21	0.0583
273+24	0.0589
273+25	0.0591
273+30	0.0604
273+40	0.0621
273+45	0.0631
273+50	0.0641

Таблица 4

Электровижушая сила нормального элемента Вестона при разных температурах	
t, °C	E, В
18	1.01839
19	1.01834
20	1.01830
21	1.01826
22	1.01822
23	1.01817
24	1.01812
25	1.01807
28	1.01802
29	1.01792
30	1.01781

Нормальные (стандартные) окислительно-восстановительные потенциалы
некоторых систем в водном растворе при 25⁰.

№	Электрод	Электродный процесс		φ^0 , В
		Окислительное	восстановительные	
1	$Cr^{3+}, Cr^{2+} / Pt$	$Cr^{3+} + e \rightleftharpoons Cr^{2+}$		- 0.41
2	$Sn^{4+}, Sn^{2+} / Pt$	$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$		+ 0.153
3	$Cu^{2+}, Cu^+ / Pt$	$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^+$		+ 0.167
4	гидрохинон– хинон H^+ / Pt	$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons C_6H_4 \overleftarrow{QH} \overrightarrow{}$		+ 0.6994
5	$Fe^{3+}, Fe^{2+} / Pt$	$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$		+ 0.783
6	$Mn^{3+}, Mn^{2+} / Pt$	$Mn^{3+} + e \rightleftharpoons Mn^{2+}$		+ 1.751
7	$Pb^{4+}, Pb^{2+} / Pt$	$Pb^{4+} + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+}$		+ 1.70
8	$Co^{3+}, Co^{2+} / Pt$	$Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+}$		+ 1.82
9	$Fe(CN)_6^{3-}, Fe(CN)_6^{4-} / Pt$	$Fe(CN)_6^{3-} + e \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$		+0.486
10	Li^+ / Li	$Li^+ + e \rightleftharpoons Li$		-3.045
11	Rb^+ / Rb	$Rb^+ + e \rightleftharpoons Rb$		-2.925
12	K^+ / K	$K^+ + e \rightleftharpoons K$		-2.925
13	Ba^{2+} / Ba	$Ba^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ba$		-2.90
14	Ca^{2+} / Ca	$Ca^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ca$		-2.87
15	Na^+ / Na	$Na^+ + e \rightleftharpoons Na$		-2.714
16	Mg^{2+} / Mg	$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$		-2.37
17	AlO_2^- / Al	$AlO_2^- + 2H_2O + 3e \rightleftharpoons Al + 4OH^-$		-2.35
18	Al^{3+} / Al	$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$		-1.70
19	ZnO_2^{2-} / Zn	$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons Zn + 4OH^-$		-1.216
20	Mn^{2+} / Mn	$Mn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mn$		-1.18
21	SO_4^{2-} / SO_3^{2-}	$SO_4^{2-} + H_2O + 2e \rightleftharpoons SO_3^{2-} + 2OH^-$		-0.93
22	Zn^{2+} / Zn	$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$		-0.763
23	Cr^{3+} / Cr	$Cr^{3+} + 3e \rightleftharpoons Cr$		-0.74
24	$Fe \overleftarrow{QH} \overrightarrow{3} / Fe \overleftarrow{QH} \overrightarrow{2}$	$Fe \overleftarrow{QH} \overrightarrow{3} + e \rightleftharpoons Fe \overleftarrow{QH} \overrightarrow{2} + OH^-$		-0.56
25	Fe^{2+} / Fe	$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$		-0.440

№	Электрод	Электродный процесс		φ^0 , В
		Окислительное	восстановительные	
26	$2H^+ / H_2$ ($\varphi_H = 7$)	$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$		-0.414
27	Cr^{3+} / Cr^{2+}	$Cr^{3+} + e \rightarrow Cr^{2+}$		-0.41
28	$PbSO_4 / Pb$	$PbSO_4 + 2e \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$		-0.356
29	Cd^{2+} / Cd	$Cd^{2+} + 2e \rightarrow Cd$		-0.403
30	Ni^{2+} / Ni	$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$		-0.250
31	Sn^{2+} / Sn	$Sn^{2+} + 2e \rightarrow Sn$		-0.136
32	$CrO_4^{2-} / Cr(OH)_3$	$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e \rightarrow Cr(OH)_3 + 5OH^-$		-0.13
33	Pb^{2+} / Pb	$Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb$		-0.126
34	$2H^+ / H_2$ ($\varphi_H = 0$)	$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$		0.000
35	S / H_2S	$S + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2S$		+0.141
36	Sn^{4+} / Sn^{2+}	$Sn^{4+} + 2e \rightarrow Sn^{2+}$		+0.15
37	Cu^{2+} / Cu^+	$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu^+$		+0.153
38	SO_4^{2-} / SO_3^{2-}	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightarrow SO_3^{2-} + H_2O$		+0.17
39	$AgCl / Ag$	$AgCl + e \rightarrow Ag$		+0.222
40	$SO_4^{2-} / S_2O_3^{2-}$	$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e \rightarrow S_2O_3^{2-} + 5H_2O$		+0.29
41	Cu^{2+} / Cu	$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$		+0.34
42	$Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_6^{4-}$	$Fe(CN)_6^{3-} + e \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$		+0.36
43	SO_4^{2-} / S	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e \rightarrow S + 4H_2O$		+0.36
44	O_2 / OH^- ($pH = 14$)	$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$		+0.401
45	H_2SO_3 / S	$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e \rightarrow S + 3H_2O$		+0.45
46	$J_2 / 2J^-$	$J_2 + 2e \rightarrow 2J^-$		+0.5355
47	$J_3 / 3J^-$	$J_3 + 3e \rightarrow 3J^-$		+0.536
48	MnO_4^- / MnO_4^{2-}	$MnO_4^- + e \rightarrow MnO_4^{2-}$		+0.564
49	MnO_4^- / MnO_2	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$		+0.588
50	MnO_4^{2-} / MnO_2	$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$		+0.60
51	O_2 / H_2O_2	$O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O_2$		+0.682
52	$C_6H_4O_2 / C_6H_4(OH)_2$	$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow C_6H_4(OH)_2$		+0.6990

53	Fe^{3+} / Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0.771
----	---------------------	--	--------

№	Электрод	Электродный процесс		φ^0 , В
		Окислительное	восстановительные	
54	NO_3^- / NO_2	$NO_3^- + 2H^+ + 1e \rightleftharpoons NO_2 + H_2O$		+0.79
55	Ag^+ / Ag	$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$		+0.799
56	$O_2 / H_2O \text{ (pH=7)}$	$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$		+0.815
57	Hg^{2+} / Hg	$Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg$		+0.854
58	ClO^- / Cl^-	$ClO^- + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons Cl^- + 2OH^-$		+0.89
59	Hg^{2+} / Hg_2^{2+}	$Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$		+0.92
60	NO_3^- / HNO_2	$NO_3^- + 3H^+ + 2e \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$		+0.94
61	NO_3^- / NO	$NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$		+0.96
62	HNO_2 / NO	$HNO_2 + H^+ + e \rightleftharpoons NO + H_2O$		+1.00
63	$Br_2 / 2Br^-$	$Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$		+1.0652
64	IO_3^- / I^-	$IO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons I^- + 3H_2O$		+1.09
65	$2IO_3^- / I_2$	$2IO_3^- + 12H^+ + 10e \rightleftharpoons I_2 + 6H_2O$		+1.195
66	$O_2 / H_2O \text{ (pH=0)}$	$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$		+1.229
67	MnO_2 / Mn^{2+}	$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$		+1.23
68	$Cr_2O_7^{2-} / 2Cr^{3+}$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$		+1.33
69	$Cl_2 / 2Cl^-$	$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$		+1.359
70	ClO_3^- / Cl^-	$ClO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons Cl^- + 3H_2O$		+1.45
71	PbO_2 / Pb^{2+}	$PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$		+1.456
72	$2ClO_3^- / Cl_2$	$2ClO_3^- + 12H^+ + 10e \rightleftharpoons Cl_2 + 6H_2O$		+1.47
73	Au^{3+} / Au	$Au^{3+} + 3e \rightleftharpoons Au$		+1.50
74	MnO_4^- / Mn^{2+}	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$		+1.51
75	$PbO_2 / PbSO_4$	$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons PbSO_4 + 2H_2O$		+1.685
76	MnO_4^{2-} / MnO_2	$MnO_4^{2-} + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$		+1.695
77	H_2O_2 / H_2O	$H_2O_2 + H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O$		+1.77
78	$S_2O_8^{2-} / 2SO_4^{2-}$	$S_2O_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$		+2.01
79	$F_2 / 2F^-$	$F_2 + 2e \rightleftharpoons 2F^-$		+2.87
80	$F_2 / 2HF$	$F_2 + H^+ + 2e \rightleftharpoons 2HF$		+3.06

Список использованной литературы

1. Физическая и коллоидная химия. К.И.Евстратова и др. М., “Высшая школа”, 1990. стр.74-82
2. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. Учеб. для мед. спец. вузов/ Ю.А.Ершов, В.А.Попков, А.С. Берлянд и др.; М. «Высшая школа», 2003.-с. 66
3. Бугреева Е.Б., Евстратова К.И., Купина Н.А., Майофис С.Л. Практикум по физической и коллоидной химии (Москва “ Высшая школа” 1990., -с. 96.
4. Учебное пособие для фармацевтических вузов и факультетов. Евстратова К.И. , Купина Н. А. , Малахова Е. Е. Физическая и коллоидная химия. Москва “ Высшая школа” 1990 , -с.131