

**Министерство образования Российской Федерации**  
**Томский политехнический университет**

---

---

**Равновесные электродные  
процессы. Потенциометрия**

---

---

**Методическое пособие**

**Томск 2003**

УДК 541.1

Равновесные электродные процессы. Потенциометрия. Методическое пособие. С. В. Романенко. – Томск: ИПФ ТПУ, 2003. 32 с.

В методическом пособии кратко изложены основные понятия равновесных электродных процессов.

Пособие является руководством к практическим работам по потенциометрии и предназначено для студентов химических и химико-технологических специальностей. Пособие также может быть полезным для преподавателей физической химии в техникумах и нехимических вузах.

Методическое пособие рассмотрено и рекомендовано к изданию методическим семинаром кафедры физической и аналитической химии 22 марта 2002 г.

Зав. кафедрой

А. А. Бакибаев

# ВВЕДЕНИЕ

## ВОЗНИКНОВЕНИЕ ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА. УРАВНЕНИЕ НЕРНСТА

Растворы, обладающие электрической проводимостью (электролиты), по своим свойствам существенно отличаются от растворов неэлектролитов. Отличительной особенностью электролитов является наличие ионов (т. е. частиц, обладающих избыточным электрическим зарядом) в растворе. Наличие ионов приводит не только к существенному отклонению свойств растворов электролитов по сравнению с растворами неэлектролитов, но и приводит к совокупности новых свойств и явлений. При рассмотрении термодинамических систем, участниками которых являются ионы, необходимо учитывать кроме механической работы электрическую работу, связанную с переносом заряженных частиц.

Таким образом, *в системах состоящих из проводников первого рода (обладающих электронной проводимостью), находящихся в контакте с проводниками второго рода (обладающих ионной проводимостью), происходит взаимное превращение химической и электрической форм энергий. Такая система называется электродом.*

Проводники первого рода — это, как правило, металлы, проводники второго рода — электролиты. Перенос заряда через границу раздела фаз (электрический ток) в электроде осуществляется за счет электрохимической реакции.

Перенос  $i$ -го компонента в виде заряженного иона кроме переноса массы связан также с переносом заряда. Запишем *уравнение электродной реакции* в общем виде

$$0 = \sum_i \nu_i A_i^{z_i} - z e^-, \quad (1)$$

где  $\nu_i$  — стехиометрический коэффициент  $i$ -го вещества или иона (для исходных веществ стехиометрические коэффициенты принимают отрицательные значения, а для продуктов реакции — положительные),  $z_i$  — заряд иона  $A_i^{z_i}$ ,  $z$  — общее число электронов участвующих в электродной реакции (полуреакции).

Фундаментальное уравнение Гиббса с учетом переноса заряженных частиц запишется следующим образом:

$$dU = T dS - p dV + \sum \mu_i dn_i + \sum \phi dq_i,$$

где  $\sum \mu_i dn_i$  — слагаемое, характеризующее химическую работу,  $\mu_i$  — химический потенциал  $i$ -го компонента,  $dn_i$  — приращение его количества,  $\sum \varphi dq_i$  — слагаемое, характеризующее работу по переносу заряда из одной фазы в другую в поле с разностью потенциалов  $\varphi$ ,  $dq_i$  — приращение заряда за счет переноса  $i$ -го иона, которое связано с количеством переносимого иона

$$dq_i = z_i F dn_i,$$

где  $z_i$  — заряд  $i$ -го иона,  $F$  — постоянная Фарадея равная 96485 Кл/моль.

Запишем фундаментальное уравнение Гиббса через характеристическую функцию  $G$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i + \sum \varphi z_i F dn_i$$

и объединим взаимно связанные координаты

$$dG = -SdT + Vdp + \sum (\mu_i + z_i F \varphi) dn_i$$

В правой части теперь находятся только дифференциалы независимых переменных. Тогда, при переносе заряженных частиц полный потенциал  $i$ -го компонента

$$\tilde{\mu}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} = \mu_i + z_i F \varphi.$$

Величину  $\tilde{\mu}_i$  называют также электрохимическим потенциалом.

Равновесие на электроде характеризуется равенством электрохимических потенциалов компонентов во всех фазах. В случае их неравенства происходит переход заряженных частиц через границу раздела фаз, что вызвано стремлением системы к термодинамическому равновесию. В результате этого нарушается баланс электрических зарядов в каждой фазе, металл и раствор приобретают электрический заряд и на границе их раздела возникает скачок потенциала. Другими словами между фазами электрода возникает некий определенный потенциал, обусловленный природой составляющих его компонентов, их концентрациями и значениями внешних термодинамических параметров.

При протекании химической реакции количества отдельных реагентов изменяются пропорционально их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции. Взаимную пропорциональность величин  $dn_i$  можно выразить совокупностью уравнений:

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \dots = \frac{dn_i}{\nu_i}$$

Таким образом, перераспределение количеств всех веществ в системе можно выразить с помощью единственной переменной, которая обозначает-

ся  $\xi$  и называется *химической переменной*. Дифференциал химической переменной определяется с помощью любого из приведенных выше уравнений:

$$\frac{dn_i}{v_i} \equiv d\xi;$$

$$dn_i = v_i d\xi;$$

Тогда с учетом этого выражения для  $dG$  получим

$$dG = -SdT + Vdp + d\xi \sum (\mu_i + z_i F \varphi) v_i.$$

При постоянных температуре и давлении условием равновесия в системе является минимум энергии Гиббса. Это означает, что для равновесной системы

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum (\mu_i v_i + F \varphi z_i v_i) = 0;$$

$$\sum \mu_i v_i + F \varphi \sum z_i v_i = 0.$$

Для произвольных жидких и твердых растворов химический потенциал  $i$ -го компонента выражается через его активность в растворе ( $a_i$ )

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i, \quad (2)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — температура.

В соответствии с балансом зарядов в уравнении (1)

$$\sum z_i v_i = -z.$$

Тогда

$$z F \varphi = \sum \mu_i^\circ v_i + RT \sum v_i \ln a_i;$$

Так как стандартный химический потенциал компонента равен значению его стандартной энергии Гиббса, получим

$$\sum \mu_i^\circ v_i = \Delta_r G^\circ.$$

Тогда,

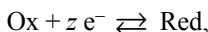
$$\varphi = \frac{\Delta_r G^\circ}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{v_i}.$$

Объединив все постоянные величины в одну величину —  $\varphi^\circ$ , которая называется *стандартным электродным потенциалом*, получим выражение для разности потенциалов между фазами, составляющими электрод:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{v_i} . \quad (3)$$

Полученное уравнение называется уравнением Нернста. Стандартный электродный потенциал — это величина, характерная для каждого электродного процесса, которая также зависит от температуры и природы растворителя. Уравнение Нернста связывает величину разности потенциалов между фазой раствора электролита и фазой проводника первого рода с активностями компонентов, участвующих в электродной реакции.

Для обратимой электродной реакции окисленная форма вещества переходит в восстановленную и наоборот

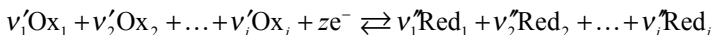


тогда уравнение Нернста будет выглядеть

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}},$$

где  $z$  — число электронов, участвующих в электрохимической реакции,  $a_{\text{Ox}}$  — активность окисленной формы вещества,  $a_{\text{Red}}$  — активность восстановленной формы вещества и  $\varphi^\circ$  — стандартный потенциал электродной реакции.

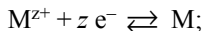
В более общем случае для реакции на электроде



можно записать:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod_i a_{\text{Ox}_i}^{v_i'}}{\prod_i a_{\text{Red}_i}^{v_i''}},$$

Например, для обратимого перехода металла  $M$  в его ионную форму в растворе можно записать:



Запишем для нашей реакции уравнение Нернста:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_M},$$

где  $a_M$  и  $a_{M^{z+}}$  — активности металла и иона этого металла на электроде и в растворе соответственно. В связи с тем, что активность металла остается по-

стоянной, так как металл образует отдельную фазу чистого компонента, а ее значение зависит от выбора стандартного состояния,  $a_M$  тоже можно включить в стандартный потенциал  $\varphi^\circ$ . Обычно за стандартное состояние принимают состояние чистого компонента при стандартном давлении (симметричная система отсчета химического потенциала). В этом случае, согласно выражению (2), активность металла будет равной единице, и уравнение Нернста для рассматриваемого случая предстанет в следующем виде:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}.$$

Следует отметить, что в общем случае при записи уравнения Нернста под логарифмом остаются только те величины, которые могут варьироваться. Таким образом, **при записи уравнения Нернста для разных случаев необходимо соблюдать несколько правил**, связанных с применением выражения (2) для различных типов растворов и выбором стандартного состояния для чистых компонентов и растворителя:

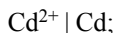
1. Активности чистых компонентов, образующих отдельную фазу постоянного состава, (как правило это твердые вещества) принимаются равными единице;
2. Активность растворителя принимается равной единице;
3. Вместо активностей газообразных веществ в уравнение входят относительные парциальные давления этих газов над раствором. Давление приводится относительно стандартного ( $1.01325 \times 10^5$  Па), т. о. эта величина является безразмерной, хотя численно она совпадает с парциальным давлением газа, выраженным в атмосферах (атм). Использование парциальных давлений справедливо для случая не очень высоких давлений (порядка нескольких атмосфер). В случае высоких давлений необходимо использовать фугитивности газов.

В настоящее время нет прямых экспериментальных и расчетных методов определения отдельных скачков потенциала на границе раздела фаз в электроде. Поэтому значение абсолютного потенциала электрода в современной физической химии не определяется. Значение потенциала электрода определяется относительно потенциала какого-либо стандартного электрода. Переход к условной шкале потенциалов позволяет избавиться от многих трудностей и неопределенностей при решении большинства электрохимических задач.

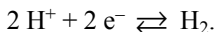
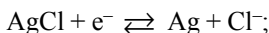
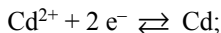
## ПРАВИЛА СХЕМАТИЧЕСКОЙ ЗАПИСИ ЭЛЕКТРОДОВ

При схематической записи электрохимических систем и уравнений протекающих в них реакций необходимо соблюдать следующие основные правила.

1. Для электродов (полуэлементов): вещества, находящиеся в растворе (можно только потенциалопределяющие ионы), указываются слева от вертикальной черты, справа указываются вещества, образующие другую фазу, или материал электрода.
2. Если в растворе находится несколько веществ и/или справа необходимо указать несколько фаз, то они разделяются запятыми. Например:



3. Уравнение электродной реакции записывается так, чтобы слева располагались вещества в окисленной форме и электроны, а справа вещества в восстановленной форме:



## КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОДОВ

Единой общепринятой классификации электродов не существует. В различных учебниках можно найти разные классификации электродов. Однако мы рекомендуем придерживаться следующей классификации.

### Электроды первого рода

1. Металл погруженный в раствор, содержащий ионы этого металла  $\text{M}^{z+} | \text{M}$ .
2. Неметалл погруженный в раствор, содержащий ионы этого неметалла  $\text{A}^{z-} | \text{A}$ .
3. Газовые электроды  $\text{H}^+ | \text{H}_2, \text{Pt}$ .
4. Амальгамные электроды (амальгама — раствор металла в ртути)  $\text{M}^{z+} | \text{M}(\text{Hg})$ .

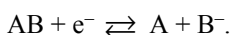


$$\varphi = \varphi_{M^{z+}, M}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_{M(Hg)}}$$

где  $a_{M(Hg)}$  — активность металла в амальгаме.

### Электроды второго рода

Электрод второго рода обратим относительно иона ( $B^-$ ) (т. е. его потенциал зависит от концентрации этого иона), образующего с потенциалопределяющим ионом ( $A^+$ ) малорастворимое соединение ( $AB$ ).



$$\varphi_2 = \varphi_{B^-, AB, A}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{AB}}{a_A a_{B^-}} = \varphi_{B^-, AB, A}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{B^-}$$

Примеры,

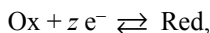
$Cl^- | AgCl, Ag$  — хлоридсеребряный электрод;

$Cl^- | Hg_2Cl_2, Hg$  — каломельный электрод.

Электроды второго рода часто используются в лабораторной практике как электроды сравнения, это связано с надежностью их работы, хорошей воспроизводимостью потенциала и простотой изготовления.

### Окислительно-восстановительные электроды

Окислитель и восстановитель, как правило, находятся в растворе, а электрод выполнен из инертного материала (например, Pt), который выступает в качестве контакта.



Примеры,

$Fe^{2+}, Fe^{3+} | Pt$ ;

$C_6H_4O_2, C_6H_4(OH)_2, H^+ | Pt$  (хингидронный электрод).

Формально все электроды являются окислительно-восстановительными, однако группу этих электродов выделяют по признаку того, что вещество(а), составляющее фазу проводника первого рода, не участвует в электрохимической реакции.

### Ион-селективные электроды

Ион-селективные электроды обратимы относительно некоторых специфических ионов, находящихся в растворе.

Наибольшее применение в практике получили фтор-селективный и стеклянный электроды.

Стеклянный электрод изготавливается из специальных сортов стекла. Потенциал стеклянного электрода зависит от активности ионов водорода:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = \varphi^\circ - \frac{RT \ln 10}{F} \text{pH}.$$

Обычно  $RT \ln 10 / F$  объединяют в специальную переменную  $b$

$$b = RT \ln 10 / F.$$

Следует обратить внимание, что  $b$  не является константой, так как она зависит от температуры.

На использовании стеклянного электрода основан метод pH-метрии.

### ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Из двух электродов может быть составлена электрохимическая цепь — *гальванический элемент*, в которой электрическая энергия вырабатывается за счет протекания электрохимических реакций на электродах. Отдельный электрод в гальваническом элементе иногда называют *полуэлементом*. Основной электрической характеристикой электрохимической цепи является *разность электрических потенциалов* между электродами.

#### При схематической записи электрохимической цепи:

1. Левый электрод записывается в обратном порядке (вещества, находящиеся в растворе, указываются справа от вертикальной черты, слева указываются вещества, образующие другую фазу, или материал электрода). Правый электрод записывается в обычном порядке согласно правилам схематической записи электродов;
2. Растворы обоих электродов отделяются вертикальной пунктирной линией, если они контактируют друг с другом (диффузионный потенциал не устранен) или двумя сплошными вертикальными линиями, если диффузионный потенциал между растворами устранен (например, с помощью солевого мостика).

Разность электрических потенциалов равна по знаку и значению электрическому потенциалу металлического проводника, присоединенного к правому электроду, минус потенциал идентичного проводника, присоединенного к левому электроду [4].

$$E = \varphi_{\text{п}} - \varphi_{\text{л}}, \quad (4)$$

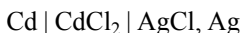
где  $\varphi_{\text{п}}$  — потенциал правого электрода,  $\varphi_{\text{л}}$  — потенциал левого.

Предельное значение разности электрических потенциалов при токе через элемент, стремящемся к нулю, называется электродвижущей силой (ЭДС) и обозначается  $E$ .

Согласно правилу записи электродной реакции, для каждого электрода окисленная форма вещества и электроны записываются слева. Суммарная реакция, протекающая в элементе, является разницей между реакциями на правом и левом электродах. Тогда, если разность потенциалов всего элемента положительна, то суммарная реакция и электрический ток в гальваническом элементе протекает слева направо, если же отрицательно, то — в обратном направлении.

Рассмотрим в качестве примера три случая.

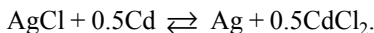
1. Оба электрода имеют общий раствор;



На электродах протекают реакции:



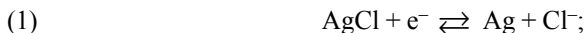
Суммарная реакция, протекающая в элементе



2. Растворы электродов различны и имеют контакт между собой через мембрану (диффузионный потенциал не устранен);



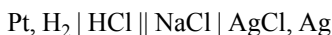
На электродах протекают реакции:



Суммарная реакция, формально протекающая в элементе



3. Растворы электродов различны и соединены между собой солевым мостиком (диффузионный потенциал устранен).

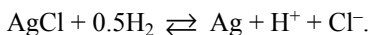


На электродах протекают реакции:





Суммарная реакция, формально протекающая в элементе



## УСЛОВНЫЙ ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

ЭДС гальванического элемента складывается из скачков потенциала на границе всех фаз образующих элемент. При этом в формировании ЭДС гальванического элемента могут участвовать не только разницы потенциалов между фазами электродов, но и разница потенциалов между металлами образующими электронопроводящую фазу электродов — так называемый *контактный потенциал*, а также разница потенциалов между фазами растворов электродов — *диффузионный потенциал*.

Диффузионный потенциал возникает на границе двух растворов из-за различных подвижностей ионов, содержащихся в электродных растворах и/или их концентраций. Гальванический элемент может иметь общий раствор электролита для обоих электродов. В этом случае диффузионный потенциал будет отсутствовать. В других случаях при проведении электрохимических измерений от диффузионного потенциала стараются по возможности избавиться. Существует несколько способов устранения диффузионного потенциала. Наиболее простым является использование для соединения растворов двух электродов солевого мостика, заполненного раствором соли, катионы и анионы которой обладают приблизительно одинаковыми подвижностями ( $\text{KCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ).

Контактный потенциал возникает в случае, когда электропроводящие фазы электродов выполнены из различных металлов. В связи с тем, что в настоящее время нет прямых экспериментальных и расчетных методов определения отдельных скачков потенциала на границе раздела фаз в гальваническом элементе, значение потенциала отдельных электродов приводят относительно потенциала какого-либо стандартного электрода — переход к *условной шкале потенциалов*. В этом случае при расчете ЭДС гальванического элемента компенсируется как сдвиг потенциалов отдельных электродов относительно абсолютной шкалы потенциалов, так и контактный потенциал<sup>1</sup>, который входит в условный стандартный электродный потенциал.

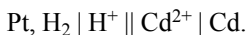
---

<sup>1</sup> Вернее не весь контактный потенциал, а лишь контактный потенциал между металлом электрода и металлом стандартного электрода. Сумма таких потенциалов для двух произвольных электродов (металлов) равна их контактному потенциалу.

Принято выражать потенциалы электродов относительно стандартного водородного электрода (условная водородная шкала потенциалов), потенциал которого принят за ноль при всех температурах. Для определения электродного потенциала электрода составляется гальванический элемент из этого электрода и стандартного водородного электрода —  $\text{H}^+ \parallel \text{H}_2, \text{Pt}$  (активность иона водорода поддерживается равной единице и парциальное давление водорода над раствором —  $1.01325 \times 10^5$  Па). Переход к условной шкале потенциалов позволяет избавиться от многих трудностей и неопределенностей при решении большинства электрохимических задач.

Согласно правилам ИЮПАК (Международный союз теоретической и прикладной химии) *условный электродный потенциал* или просто *электродный потенциал* определяется как ЭДС элемента, в котором слева расположен стандартный водородный электрод, а справа — рассматриваемый электрод.

Например, потенциал кадмиевого электрода ( $\text{Cd}^{2+} | \text{Cd}$ ) будет равен ЭДС элемента



Потенциал рассматриваемого электрода обозначается при этом символом  $E$ . В справочниках приводятся *условные стандартные потенциалы электродов* при некоторой температуре, которые измерены относительно стандартного водородного электрода при соотношении активностей веществ, участвующих в электродной реакции, равном единице.

Тогда, для рассмотренного примера, потенциал кадмиевого электрода будет записан как

$$E_{\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}} = E_{\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cd}^{2+}},$$

где  $E_{\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}}^{\circ}$  — стандартный электродный потенциал кадмиевого электрода.

Запись и порядок применения уравнения Нернста сохраняется при переходе к условной шкале потенциалов с заменой  $\varphi_x^{\circ}$  на  $E_x^{\circ}$ . Тогда уравнение Нернста для условной шкалы потенциалов запишется в виде:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{v_i}. \quad (5)$$

Выражения для ЭДС гальванического элемента через условные потенциалы будет

$$E = E_{\text{п}} - E_{\text{л}}, \quad (6)$$

где  $E_{\text{п}}$  — потенциал правого электрода,  $E_{\text{л}}$  — потенциал левого.

Разница между стандартными потенциалами электродов гальванического элемента называется *стандартным ЭДС* данного гальванического эле-

мента и обозначается  $E^\circ$ . Для рассмотренных выше примеров гальванических элементов можно записать выражения для ЭДС.

1.  $\text{Cd} | \text{CdCl}_2 | \text{AgCl}, \text{Ag}$

ЭДС этого элемента

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{н}} - E_{\text{л}} = E_{\text{Cl}^-, \text{AgCl}, \text{Ag}}^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} - E_{\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cd}^{2+}} = \\ &= E^\circ - \frac{3RT}{2F} \ln a_{\text{CdCl}_2}, \end{aligned}$$

где  $a_{\text{CdCl}_2}$  — средняя активность раствора  $\text{CdCl}_2$ .

2.  $\text{Cd} | \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 | \text{NaCl} | \text{AgCl}, \text{Ag}$

ЭДС этого элемента

$$E = E_{\text{Cl}^-, \text{AgCl}, \text{Ag}}^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} - E_{\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cd}^{2+}},$$

где  $a_{\text{Cl}^-}$  — активность ионов хлора в растворе первого электрода,  $a_{\text{Cd}^{2+}}$  — активность ионов кадмия в растворе второго электрода.

3.  $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{HCl} || \text{NaCl} | \text{AgCl}, \text{Ag}$

ЭДС этого элемента

$$E = E_{\text{Cl}^-, \text{AgCl}, \text{Ag}}^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} - E_{\text{H}^+, \text{H}_2}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{\tilde{p}_{\text{H}_2}},$$

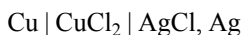
где  $a_{\text{Cl}^-}$  — активность ионов хлора в растворе первого электрода,  $a_{\text{H}^+}$  — активность ионов водорода в растворе второго электрода,  $\tilde{p}_{\text{H}_2}$  — относительное парциальное давление водорода над раствором второго электрода.

## ТИПЫ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

### Химические цепи

*Гальванические элементы первого типа — химические цепи — представляют собой элементы, составленные из электродов, на которых протекают различные электрохимические реакции.*

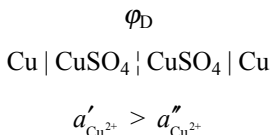
Например,



### Концентрационные цепи

Гальванические элементы второго типа — концентрационные цепи — представляют собой элементы, составленные из электродов, на которых протекают одинаковые химические реакции, но концентрации реагирующих веществ на электродах различны.

Например,



где  $a'_{\text{Cu}^{2+}}$  и  $a''_{\text{Cu}^{2+}}$  — различные активности ионов меди на электродах,  $\varphi_D$  — диффузионный потенциал, возникающий на границе растворов.

Запишем потенциалы обоих электродов:

$$E_1 = E_1^\circ + \frac{RT}{2F} \ln a'_{\text{Cu}^{2+}},$$

$$E_2 = E_2^\circ + \frac{RT}{2F} \ln a''_{\text{Cu}^{2+}}.$$

Тогда ЭДС элемента будет

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a'_{\text{Cu}^{2+}}}{a''_{\text{Cu}^{2+}}}.$$

Как правило, различие в концентрациях веществ на разных электродах концентрационных элементов мало, поэтому диффузионный потенциал вносит существенный вклад в общую ЭДС.

С учетом диффузионного потенциала ЭДС гальванического элемента обратимого относительно катиона будет

$$E = t_- \frac{\nu RT}{\nu_+ z F} \ln \frac{a'_\pm}{a''_\pm},$$

где  $t_-$  — число переноса анионов,  $\nu$  — общее число формульных частиц, составляющих данный электролит,  $\nu_+$  — число формульных частиц катионов, составляющих данный электролит. (Для пояснения физического смысла величин  $\nu$  и  $\nu_+$  см. ниже выражения (7) и (8) в описании методики выполнения работы № 2.)

ЭДС гальванического элемента обратимого относительно аниона будет

$$E = -t_+ \frac{\nu RT}{\nu_- zF} \ln \frac{a_{\pm}'}{a_{\pm}''},$$

где  $t_+$  — число переноса катионов,  $\nu_-$  — число формульных частиц анионов, составляющих данный электролит.

ЭДС гальванического элемента определяется уравнением Нернста только в условиях обратимого протекания в нем процессов. Это соответствует протеканию через элемент бесконечно малого тока (бесконечно медленное проведение процессов). Поэтому измерение ЭДС электрохимических цепей стремятся проводить в условиях, когда ток через элемент не протекает или этот ток бесконечно мал. В условиях протекания через гальванический элемент значительных токов происходит существенное уменьшение ЭДС элемента, которое определяется многими факторами, в том числе, кинетикой электродных реакций и условиями диффузии веществ внутри элемента. Для измерения ЭДС электрохимических цепей пользуются компенсационной схемой или потенциометрами с достаточно большим входным сопротивлением (сотни МОм).

## ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАТИМЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Изменение энергии Гиббса для реакции, протекающей в гальваническом элементе, можно записать

$$\Delta_r G = -EzF$$

Запишем также уравнение Гиббса — Гельмгольца

$$\Delta_r G = \Delta_r H + T \frac{d\Delta_r G}{dT}.$$

Тогда

$$zFE = -\Delta_r H + T \frac{zF dE}{dT}.$$

Учитывая, что для химической реакции справедливо

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S.$$

Получим



$$\Delta_r S = -TzF \frac{dE}{dT}.$$

Таким образом, температурный коэффициент ЭДС оказывается связан с изменением энтропии химической реакции, протекающей в гальваническом элементе.

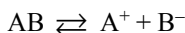
На практике, измеряя ЭДС гальванического элемента при разных температурах и постоянном давлении, мы можем определить как изменение энтропии, так и изменение энтальпии соответствующей химической реакции.

## ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

*Потенциометрия — метод исследования, в основе которого лежат термодинамические соотношения между ЭДС электрохимических цепей, с одной стороны, и физико-химическими параметрами растворов и химических реакций с другой.* Потенциометрию используют для определения

- рН растворов,
- констант гидролиза солей,
- констант диссоциации кислот и оснований,
- произведений растворимости малорастворимых соединений,
- констант устойчивости комплексов,
- коэффициентов активности ионов в растворах,
- термодинамических характеристик химических реакций
- и т. д.

Ионное равновесие в растворе характеризуется соответствующими термодинамическими константами. Например, для малорастворимого соединения, диссоциирующего по уравнению



равновесие характеризуется произведением растворимости:

$$L_{AB} = a_{A^+} a_{B^-}.$$

Для определения произведения растворимости можно составить гальванический элемент



где AC и DB — хорошо растворимые соли соответствующего катиона ( $A^+$ ) и аниона ( $B^-$ ),  $A^+ \mid A$  — электрод первого рода, а  $B^- \mid AB$ ,  $A$  — электрод второго рода. На электродах будут протекать следующие реакции:





Запишем уравнения Нернста для этих электродов.

$$E_1 = E_{\text{A}^+, \text{A}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_{\text{A}^+}}{a'_{\text{A}}} = E_{\text{A}^+, \text{A}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln a'_{\text{A}^+},$$

$$E_2 = E_{\text{B}^-, \text{AB}, \text{A}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a''_{\text{AB}}}{a''_{\text{A}} a''_{\text{B}^-}} = E_{\text{B}^-, \text{AB}, \text{A}}^\circ - \frac{RT}{F} \ln a''_{\text{B}^-}$$

Электрод второго рода можно представить как электрод первого рода, только с очень малой концентрацией иона металла, которая будет зависеть от концентрации аниона, образующего с ним малорастворимое соединение. Тогда, учитывая выражение для произведения растворимости, получим

$$E_2 = E_{\text{A}^+, \text{A}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln a''_{\text{A}^+} = E_{\text{A}^+, \text{A}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{L_{\text{AB}}}{a''_{\text{B}^-}}$$

Выражение для ЭДС этого элемента будет

$$E = E_1 - E_2 = E_{\text{A}^+, \text{A}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln a'_{\text{A}^+} - E_{\text{A}^+, \text{A}}^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{L_{\text{AB}}}{a''_{\text{B}^-}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_{\text{A}^+} a''_{\text{B}^-}}{L_{\text{AB}}}.$$

Таким образом, произведение растворимости малорастворимого соединения связано с ЭДС рассмотренного элемента, и для его определения необходимо измерить ЭДС элемента при известных активностях иона металла ( $\text{A}^+$ ) в растворе первого электрода и аниона  $\text{B}^-$  в растворе второго.

Для определения других термодинамических констант необходимо составлять соответствующие электрохимические цепи и измерять их ЭДС при известных активностях потенциалопределяющих веществ вычислять значение констант.

## ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Перечислите правила схематической записи электрохимических цепей. Приведите примеры.
2. Что представляет собой условный стандартный электродный потенциал электрохимического процесса? Как экспериментально можно определить его значение?
3. В чем заключается порядок выполнения работы?
4. Выразите значение произведения растворимости исследуемой соли от потенциала используемой электрохимической цепи и активностей потенциалопределяющих веществ.
5. Как определить произведение растворимости исследуемой соли графическим методом? В каких координатах должна наблюдаться линейная зависимость?
6. Как можно учесть неидеальность раствора при переходе от концентрации иона к его активности. Как определяется ионная сила раствора. Как необходимо изменить координаты графика, чтобы учесть изменение ионной силы растворов?
7. Предложите электрохимический элемент и порядок выполнения работы для определения константы устойчивости комплекса  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ .

### РАБОТА № 1 .

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ

##### Цель

Определить произведение растворимости малорастворимых солей серебра методом потенциометрии

##### Задачи

1. Убедиться в чистоте ячейки и электродов;
2. Измерить ЭДС гальванических элементов с различной концентрацией солей;
3. Рассчитать значение произведения растворимости исследуемой соли, полученной при различных измерениях;

4. Усреднить полученные значения и сравнить с данными приведенными в справочной литературе [3].

### Приборы и реактивы

1. Учебно-лабораторный комплекс «Химия» в следующей комплектации:
  - центральный контроллер;
  - модуль «Электрохимия» в комплекте с двумя стаканчиками (50 см<sup>3</sup>), двумя серебряными электродами, электролитическим мостиком и двумя шнурами для подсоединения электродов;
2. Растворы AgNO<sub>3</sub> и растворы галогенидов щелочных металлов 0.01 М, агар-агар, дистиллированная вода;
3. Две пипетки на 10 см<sup>3</sup>, лабораторная посуда.

### Методика выполнения работы и ее обоснование

Для определения произведения растворимости какого-либо галогенида серебра необходимо составить гальванический элемент, в котором в качестве одного электрода используется электрод I-го рода, другим электродом служит электрод II-го рода с осадком исследуемого соединения на электроде

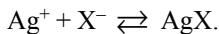


где X — соответствующий галоген (Cl, Br или I).

На электродах будут протекать следующие реакции:



Суммарная реакция, протекающая в электрохимическом элементе, соответствует реакции образования исследуемого малорастворимого соединения из ионов:



Запишем уравнения Нернста для этих электродов.

$$E_1 = E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln a'_{\text{Ag}^+},$$

$$E_2 = E_{\text{X}^-, \text{AgX, Ag}}^\circ - \frac{RT}{F} \ln a''_{\text{X}^-} = E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{L_{\text{AgX}}}{a''_{\text{X}^-}},$$

где  $a'_{\text{Ag}^+}$  и  $a''_{\text{X}^-}$  — активности ионов серебра и галогенид-иона в растворах первого и второго электродов, соответственно.

Выражение для ЭДС этого элемента будет

$$E = E_1 - E_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_{\text{Ag}} \cdot a''_{\text{X}^-}}{L_{\text{AgX}}}.$$

Таким образом, произведение растворимости малорастворимого соединения связано с ЭДС рассмотренного элемента, и для его определения необходимо измерить ЭДС элемента при известных активностях иона серебра ( $\text{Ag}^+$ ) в растворе первого электрода и аниона  $\text{X}^-$  в растворе второго.

Практически рассмотренный гальванический элемент составляют из двух частей, каждая из которых представляет собой соответствующий электрод. Электроды соединяются электролитическим мостиком заполненным раствором  $\text{KNO}_3$  с агар-агаром. В связи с тем, что подвижности ионов калия и нитрат-ионов близки, величина диффузионного потенциала не будет существенно влиять на результаты измерений. Первоначально обе части элемента заполняют раствором  $\text{AgNO}_3$  для того, чтобы проверить правильности приготовления электродов. Затем, раствор из одной части заменяют раствором галогенида калия (не промывая при этом стаканчик) и он приобретает свойства электрода второго рода.

Для небольших концентраций ионов в растворе (менее 0.01 М) и отсутствии посторонних ионов можно принять активности ионов равными их концентрациям и проводить расчеты без учета коэффициентов активности.

Для проведения работы предварительно готовят растворы галогенидов ( $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$  или  $\text{KI}$  — в зависимости от того произведение какого галогенида серебра необходимо определить) концентрации 0.01 М и раствор  $\text{AgNO}_3$  той же концентрации (слегка подкисленный азотной кислотой для предотвращения гидролиза). Следует помнить, что раствор нитрата серебра плохо хранится и для проведения работы необходимо использовать его свежеприготовленным.

### **Порядок выполнения работы**

1. Перед проведением первого опыта поверхность серебряных электродов осторожно, но тщательно очищают лезвием от оксидов или сульфидов серебра, которые могли образоваться при хранении электродов.
2. Тщательно вымытые стаканчики на 50 см<sup>3</sup> устанавливают в штатив модуля и наливают в каждый стаканчик примерно 20 см<sup>3</sup> заранее приготовленного раствора нитрата серебра. Стаканчики закрывают крышкой и устанавливают: электролитический мостик, серебряные электроды и один термометр.

3. Подключение электродов и термодатчика производят согласно приложению.
4. Производят измерение ЭДС, составленного гальванического элемента. Если значение ЭДС превышает по абсолютному значению 2 мВ, подготовку электродов повторяют (п. 1). Если не превышает, то продолжают выполнение работы.
5. Из одного из стаканчиков выливают раствор нитрата серебра и не промывая наливают в него 20 см<sup>3</sup> подготовленного раствора галогенида калия.
6. Производят измерение ЭДС гальванического элемента и заносят полученное значение в таблицу.
7. Производят разбавление раствора галогенида в два раза. Для этого, отбирают пипеткой 10 см<sup>3</sup> раствора и помещают вместо него 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды (целесообразно использовать две пипетки — одну для раствора, другую для воды). Производят измерение ЭДС гальванического элемента и заносят полученное значение в таблицу.
8. Повторяют разбавление с последующим измерением ЭДС 2–3 раза (п. 7).
9. Проводят расчет произведения растворимости для разных концентраций галогенид-иона, усредняют полученное значение и сравнивают с данными приведенными в справочной литературе [3].

Рекомендуемый вид таблицы

$c_{\text{КХ}}, \text{М}$	$E, \text{В}$	$L_{\text{AgX}}$

## РАБОТА № 2.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ СЕРЕБРА (С УЧЕТОМ АКТИВНОСТИ ИОНОВ В РАСТВОРЕ)

#### Цель

Определить произведение растворимости малорастворимых солей серебра методом потенциометрии (с учетом активности ионов в растворе).

#### Задачи

1. Убедится в чистоте ячейки и электродов;
2. Измерить ЭДС гальванических элементов с различной концентрацией солей;
3. Рассчитать коэффициенты активности ионов в растворах;

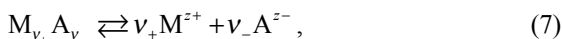
4. Рассчитать значение произведения растворимости исследуемой соли, полученной при различных измерениях;
5. Усреднить полученные значения и сравнить с данными приведенными в справочной литературе [3].

### **Приборы и реактивы**

1. Учебно-лабораторный комплекс «Химия» в следующей комплектации:
  - центральный контроллер;
  - модуль «Электрохимия» в комплекте с двумя стаканчиками (50 см<sup>3</sup>), двумя серебряными электродами, электролитическим мостиком и шнурами для подсоединения электродов;
2. Растворы AgNO<sub>3</sub> и растворы галогенидов щелочных металлов 0.1 М, агар-агар, дистиллированная вода;
3. Две пипетки на 10 см<sup>3</sup>, лабораторная посуда.

### **Методика выполнения работы и ее обоснование**

Для растворов электролитов, обладающих значительной ионной силой, необходимо при вычислении активности ионов учитывать их коэффициенты активности. Так как в настоящее время мы не располагаем способом определения коэффициентов активности отдельных ионов, приходится пользоваться средним коэффициентом активности электролита в данном растворе  $f_{\pm}$ . Рассмотрим сильный электролит  $M_{v_+}A_{v_-}$ , который полностью диссоциирует на ионы



$$v = v_+ + v_-, \quad (8)$$

$$v_{\pm} = (v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{1/v}, \quad (9)$$

$$a_{\pm} = (a_+^{v_+} a_-^{v_-})^{1/v}, \quad (10)$$

$$f_{\pm} = (f_+^{v_+} f_-^{v_-})^{1/v}, \quad (11)$$

$$a_{\pm} = f_{\pm} v_{\pm} c, \quad (12)$$

где  $c$  — молярная концентрация электролита,  $f_+$  и  $f_-$  — коэффициенты активностей катиона и аниона соответственно,  $a_+$  и  $a_-$  — активности катиона и

аниона соответственно, остальные обозначения ясны из (7).

Согласно *правилу ионной силы* коэффициенты активности не зависят от природы электролита, а зависят лишь от *ионной силы раствора* —  $I$ , которая рассчитывается по выражению:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2. \quad (13)$$

Значения коэффициентов активности для некоторых электролитов приводятся в справочниках. В тех случаях, когда значение коэффициента активности электролита неизвестно, можно с некоторым приближением вычислить его из уравнения Дэвис, которое пригодно для растворов с ионной силой не более 0.2–0.3. Для водных растворов электролитов с температурой 298 К оно выглядит следующим образом

$$\lg f_{\pm} = -0.5107 |z_+ z_-| \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.2I \right), \quad (14)$$

где  $z_+$  и  $z_-$  — заряд катиона и аниона соответственно,  $I$  — ионная сила раствора.

Практически эта работа выполняется также как предыдущая (см. работу № 1) с той разницей, что вместо разбавленных растворов (0.01 М) берутся растворы большей концентрации (0.1 М) и разбавление проводят раствором, обладающим той же ионной силой, что и разбавляемый раствор галогенида, но не имеющего ионов, прямо влияющих на потенциал электрода (например, это могут быть растворы нитрита калия или натрия концентрации 0.1 М). При таком разбавлении ионная сила раствора будет оставаться постоянной и, следовательно, коэффициенты активности тоже. Коэффициенты активности ионов серебра в растворе первого электрода и галогенид-иона в растворе второго рассчитываются согласно выражениям (13)–(14). Электролитический мостик следует заполнять раствором  $\text{KNO}_3$  (0.1 М) с агар-агаром.

### Порядок выполнения работы

См. порядок выполнения работы №1.



## **РАБОТА № 3 .**

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ (рН) ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

#### **Цель**

Определить значения рН ряда водных растворов методом потенциометрии с использованием стеклянного и хингидронного электродов.

#### **Задачи**

1. Измерить ЭДС двух гальванических элементов с раствором, рН которого известна, составленных из стеклянного и хлоридсеребряного электродов и хингидронного и хлоридсеребряного электродов;
2. Измерить ЭДС этих гальванических элементов с различными растворами, рН которых неизвестна;
3. Рассчитать значения рН исследованных растворов и сравнить значения, полученные с использованием стеклянного и хингидронного электродов.

#### **Приборы и реактивы**

1. Учебно-лабораторный комплекс «Химия» в следующей комплектации:
  - центральный контроллер;
  - модуль «Электрохимия» в комплекте с двумя стаканчиками (50 см<sup>3</sup>), датчиком температуры, стеклянным, хлоридсеребряным, платиновым или золотоуглеродистым электродами и шнурами для подсоединения электродов;
2. Буферный раствор с известным значением рН и растворы, рН которых требуется определить, хингидрон, дистиллированная вода;

#### **Методика выполнения работы и ее обоснование**

В настоящее время кислотность среды принято выражать с помощью водородного показателя (рН). Водородный показатель это отрицательный десятичный логарифм активности иона водорода в растворе.

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} \quad (15)$$

Так как ионное произведение воды  $K_w = a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} = 10^{-14}$  при 298 К, то при значениях рН меньше 7 ионов водорода будет больше, чем гидроксид-ионов и говорят, что среда кислая. Если же значение рН больше 7, то соответственно, говорят, что среда щелочная.

Измерение водородного показателя методом потенциометрии осуществляется при помощи электродов, потенциал которых зависит от активности иона водорода в растворе. Наиболее распространенными для этой цели в лабораторной практике являются стеклянный и хингидронный электроды.

Стеклянный электрод — ион-селективный электрод селективный по отношению к ионам водорода находящимся в растворе. Потенциал стеклянного электрода зависит от активности ионов водорода следующим образом:

$$E_{\text{ст}} = E_{\text{ст}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = E_{\text{ст}}^{\circ} - b \text{pH}.$$

Напомним, что  $b = RT \ln 10 / F$ .

Для определения pH некоторого раствора составляют цепь, состоящую из стеклянного электрода, погруженного в исследуемый раствор, и электрода сравнения, потенциал которого сохраняется постоянным в ходе эксперимента. В современной практике в качестве электрода сравнения обычно используется насыщенный хлоридсеребряный электрод (ХСЭ). Тогда мы можем записать ЭДС всей цепи

$$E = E_{\text{ст}} - E_{\text{ХСЭ}} = E_{\text{ст}}^{\circ} - b \text{pH} - E_{\text{ХСЭ}} \quad (16)$$

Следовательно, потенциал такого элемента будет линеен относительно значения pH. Зная потенциал элемента, содержащего раствор с известным значением pH, можно рассчитать значение всех постоянных величин, входящих в уравнение. В нашем случае — это стандартный потенциал стеклянного электрода и потенциал ХСЭ. Обозначим их разницу как  $E'$  и выразим через потенциал элемента и значение pH раствора.

$$E' = E_{\text{ст}}^{\circ} - E_{\text{ХСЭ}} = E + b \text{pH}. \quad (17)$$

Экспериментально определив  $E'$  мы сможем определить pH другого раствора, с неизвестным значением pH, по формуле

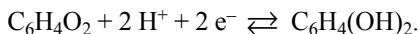
$$\text{pH} = \frac{E' - E}{b}. \quad (18)$$

Для экспериментального определения  $E'$  используют буферные растворы с приписанными значениями pH. Составы буферных растворов и приписанное им значение pH можно найти в справочной литературе. Промышленностью выпускаются стандарт-титры для приготовления буферных растворов.

Применяемые для рН-метрии стеклянные электроды, имеют линейную характеристику в довольно широких диапазонах температур и значений рН. Например, электрод ЭСЛ-43-07 имеет линейную характеристику в диапазоне значений рН от 0 до 12 (при 298 К).

В настоящее время, измерение значений рН с помощью стеклянного электрода получило наибольшее распространение в лабораторной практике. Однако наряду с достоинствами он имеет и ряд недостатков. Главный его недостаток это хрупкость (поэтому обращайтесь со стеклянным электродом предельно осторожно). Другим его недостатком является достаточно долгое установление равновесного значения потенциала (около пяти минут). Сопротивление стеклянного электрода достаточно велико (от десятков до сотен МОм), поэтому при работе с ним необходимо использовать потенциометры с высоким входным сопротивлением.

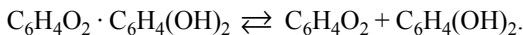
Другим электродом, широко используемым для измерения значений рН, является хингидронный электрод. Этот окислительно-восстановительный электрод представляет собой раствор насыщенный хингидроном (эквимолекулярным соединением хинона —  $C_6H_4O_2$  — и гидрохинона —  $C_6H_4(OH)_2$ ) с погруженным в него инертным материалом — проводником первого рода (обычно это платина или золото). Схематически этот электрод записывается как:  $C_6H_4O_2, C_6H_4(OH)_2, H^+ | Pt$ . На нем протекает реакция



И его потенциал будет

$$E_{ХГ} = E_{ХГ}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Х} a_{H^+}^2}{a_{Г}}.$$

В кислых растворах хингидрон диссоциирует по уравнению



Тогда концентрации хинона и гидрохинона в растворе будут равными, и, так как их коэффициенты активностей будут близки, то соотношение их активностей будет равно 1, а уравнение для его потенциала несколько сократится

$$E_{ХГ} = E_{ХГ}^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = E_{ХГ}^\circ - b \text{ рН}.$$

Для определения рН растворов составляют цепь, состоящую из хингидронного электрода (хингидрон добавляют прямо в исследуемый раствор), и

электрода сравнения (как правило ХСЭ). Уравнение для ЭДС такой цепи будет подобно выражению (16), полученному для стеклянного электрода

$$E = E_{\text{ХГ}} - E_{\text{ХСЭ}} = E_{\text{ХГ}}^{\circ} - b \text{pH} - E_{\text{ХСЭ}} \quad (19)$$

Порядок определения значений pH растворов аналогичен описанному выше (в случае стеклянного электрода). Сначала следует определить постоянную часть выражения (19) по буферному раствору с известным значением pH

$$E' = E_{\text{ХГ}}^{\circ} - E_{\text{ХСЭ}} = E + b \text{pH} \cdot \quad (20)$$

Далее мы сможем определить pH другого раствора, с неизвестным значением pH, по формуле полностью аналогичной (18)

$$\text{pH} = \frac{E' - E}{b} \cdot \quad (21)$$

Хингидронный электрод имеет ряд достоинств. Он прост по устройству и приходит к равновесию быстрее, чем стеклянный электрод. Его можно применять на воздухе. Он применим во многих неводных и смешанных средах, включая водно-этанольные растворители, ацетон, фенолы и муравьиную кислоту. Основной недостаток хингидронного электрода в том, что измерения с ним ограничены растворами со значением pH, меньше 8. Он дает неверные значения в присутствии белков, некоторых окислителей и при высоких концентрациях солей.

Для проведения работы следует приготовить буферный раствор с известным значением pH (лучше со значением pH около 4) и ряд растворов с различными значениями pH в диапазоне от 1 до 7 (растворы можно приготовить разбавлением растворов сильных кислот — серной или соляной).

### Порядок выполнения работы

1. Тщательно вымытый стаканчик на 50 см<sup>3</sup> устанавливают в штатив модуля и наливают в него примерно 40 см<sup>3</sup> заранее приготовленного буферного раствора (рекомендуется стаканчик и электроды предварительно ополоснуть буферным раствором). Стаканчик закрывают крышкой и устанавливают стеклянный и хлоридсеребряный электроды и термодатчик.
2. Подключение электродов и термодатчика производят согласно приложению.

3. После установления равновесия (равновесие устанавливается в течение 3–5 минут) производят измерение ЭДС, составленного гальванического элемента.
4. Повторяют опыт с другими приготовленными растворами. Полученные данные заносят в таблицу.
5. Заменяют стеклянный электрод на платиновый или золотоуглеродистый и повторяют всю серию опытов (согласно пп. 1–4) с той лишь разницей, что в каждый раствор добавляют небольшое количество хингидрона. (Время установления равновесия после добавления хингидрона составляет примерно 2–3 минуты.)
6. Проводят расчет значений рН растворов, полученных двумя способами и сравнивают результаты расчетов между собой.

Рекомендуемый вид таблицы

Раствор	Стеклянный эл-д		Хингидронный эл-д		Сходимость, %
	<i>E</i> , В	рН	<i>E</i> , В	рН	
Буфер					—
№ 1					
...					

## ЛИТЕРАТУРА

1. Физическая химия / Под ред. К. С. Краснова. М.: Высш. шк., 1995. — Ч.1. 512 с.; Ч.2. 319 с.
2. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. — М.: Высш. шк., 2001. 527 с.
3. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. — Л.: Химия, 1983. 321 с.
4. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. Т. 1. Неорганическая химия. Физическая химия. Аналитическая химия. Полутом 2. — М.: ВИНТИ, 1979.

---

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	<b>3</b>
<i>Возникновение электродного потенциала. Уравнение Нернста</i> .....	3
<i>Правила схематической записи электродов</i> .....	8
<i>Классификация электродов</i> .....	8
<i>Гальванические элементы</i> .....	10
<i>Условный электродный потенциал</i> .....	12
<i>Типы гальванических элементов</i> .....	14
<i>Термодинамика обратимых электрохимических систем</i> .....	16
<i>Потенциометрия</i> .....	17
<b>ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ</b> .....	<b>19</b>
<i>Контрольные вопросы</i> .....	19
<i>Работа № 1.</i>	
<i>Определение произведения растворимости малорастворимых солей</i> .....	19
<i>Работа № 2.</i>	
<i>Определение произведения растворимости малорастворимых солей серебра (с учетом активности ионов в растворе)</i> .....	22
<i>Работа № 3.</i>	
<i>Определение значений водородного показателя (pH) водных растворов</i> .....	25
<b>ЛИТЕРАТУРА</b> .....	<b>30</b>

**Равновесные электродные процессы.  
Потенциометрия**

Методическое пособие

Автор: Романенко Сергей Владимирович

Рецензент: доц., к.х.н. Колпаков В. А.

Оригинал-макет: Романенко С.В., Кабакаев А. С.