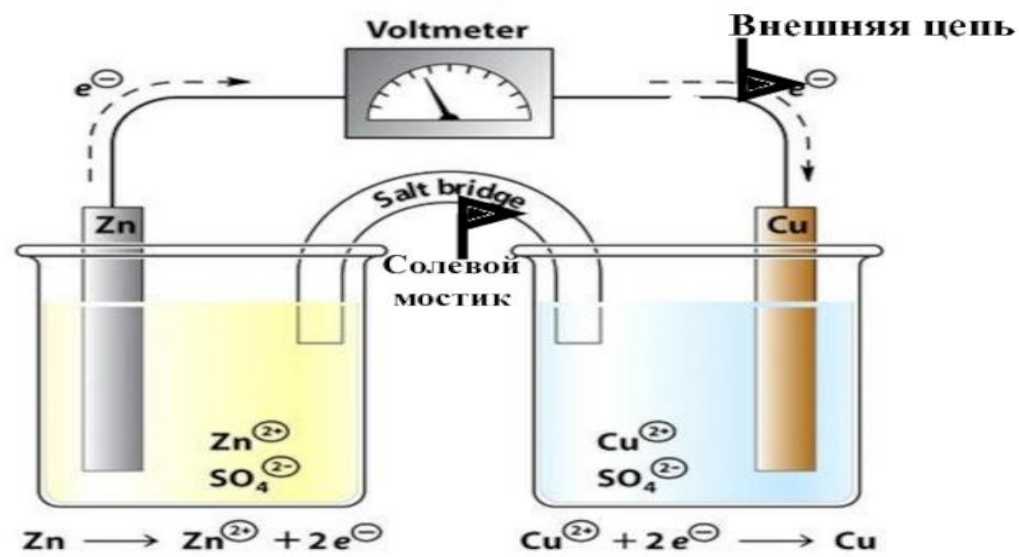


# Электрохимия. Электрическая проводимость растворов электролитов

## Медно-цинковый элемент Якоби-Даниеля



## *Вопросы:*

- 1. Электропроводность растворов электролитов**
- 2. Факторы, влияющие на величину электропроводности**
- 3. Молярная (эквивалентная) электрическая проводимость ( $\lambda$ )**
- 4. Электрохимические процессы**
- 5. Классификация электродов**
- 6. Классификация гальванических цепей (элементов)**
- 7. Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП)**

# 1. Электропроводность растворов электролитов

Проводники делятся на **I-й** и **II род**.

Проводники **I-го рода** – электронного типа (движение носителей заряда – электронов). Этот вид проводимости характерен для металлов:



$3,5 \times 10^7 \text{ см/м}$   
Алюминий



$4,1 \times 10^7 \text{ см/м}$   
Золото

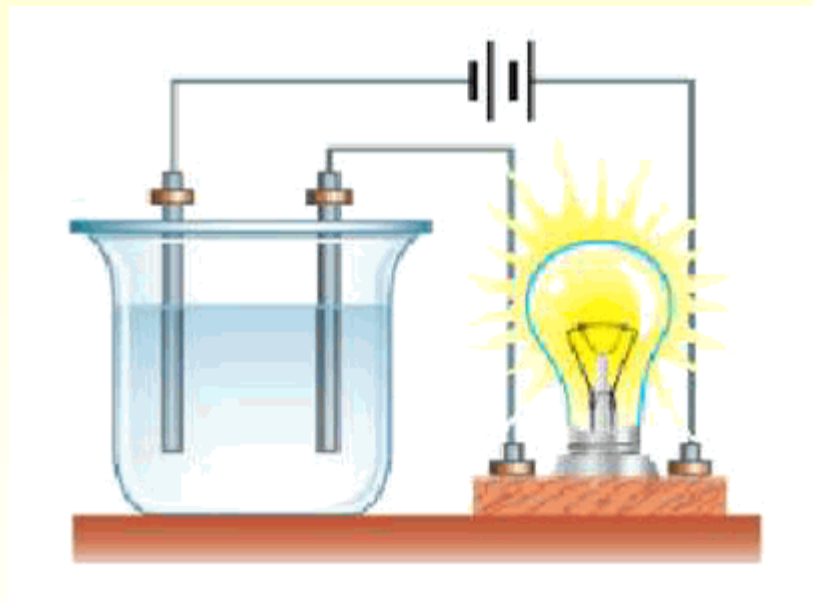


$5,96 \times 10^7 \text{ см/м}$   
Медь



$6,3 \times 10^7 \text{ см/м}$   
Серебро

Проводники **II-го рода** – ионного типа (движение носителей заряда – ионов). Этот вид проводимости характерен для **растворов электролитов**:



По сравнению со скоростью электронов скорость движения ионов крайне мала.

## Согласно **закону Ома:**

- сопротивление проводника **R** (Ом) прямо пропорционально его длине **l** (м) и обратно пропорционально площади его поперечного сечения **S** (м<sup>2</sup>), где **ρ** – удельное сопротивление (Ом·м):

$$R = \rho \cdot (l/S)$$

Величина **L**, обратная сопротивлению раствора, называется его **электропроводностью**, а величина, обратная его удельному сопротивлению, называется удельной электропроводностью **κ**:

$$\kappa = 1/\rho.$$

**Удельная электропроводность** – это величина, обратная сопротивлению столба раствора длиной **l** и площадью поперечного сечения **S**.

Удельную электропроводность измеряют в **Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>** (**См·см<sup>-1</sup>**).

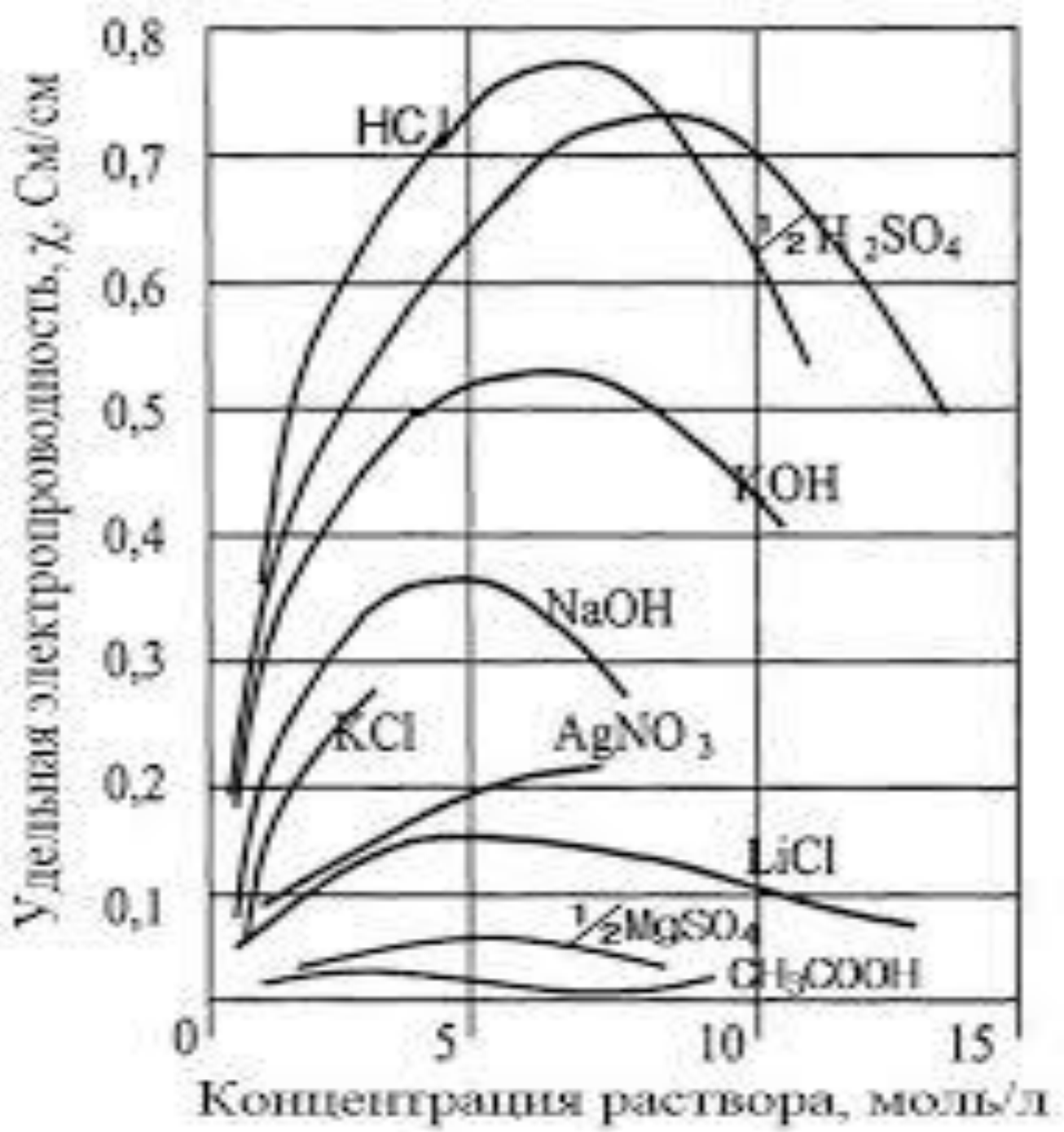
**Сименс (См)** - единица измерения электрической проводимости.

## *2. Факторы, влияющие на величину электропроводности*

- **природа электролита (слабый или сильный);**
- **концентрация электролита, т.е. количество носителей заряда – ионов;**
- **скорость, с которой ионы движутся;**
- **температура раствора.**

При относительно **малых** концентрациях электролитов удельная электропроводность сначала **увеличивается**, что связано с повышением числа ионов в растворе. Однако, после достижения **максимальных** величин электропроводность начинает снижаться. В этом случае проявляется фактор **снижения скорости движения ионов**.

В случае сильных электролитов (HCl, NaOH, NaCl) это связано со **снижением коэффициентов активности** ионов вследствие торможения ионной атмосферы, а в случае слабого электролита (CH<sub>3</sub>COOH) – с **уменьшением степени диссоциации** согласно закону разбавления Оствальда.



Скорость движения ионов зависит от их **размеров и гидратации**. Влияние степени гидратации хорошо прослеживается в лиотропном ряду ионов щелочных металлов:



В этом ряду кристаллографические радиусы ионов увеличиваются от лития к цезию, однако, **степень гидратации при этом резко уменьшается**, в результате чего размеры гидратированных ионов **понижаются**. Чем **выше размер иона**, тем **ниже скорость** его движения и тем **меньше электропроводность** содержащих его растворов.

**Заряд ионов** - чем выше, тем большее количество электричества переносит ион и **выше электропроводность** раствора:



Из общего ряда закономерностей явно выделяются величины абсолютных скоростей  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , несмотря на то, что их размеры близки к размерам других ионов. Причины такой аномалии объясняет прототропная теория проводимости. Протоны в растворе движутся под влиянием электрического поля не только путем миграции вместе с ионом  $\text{H}_3\text{O}^+$ , но также по механизму протонного обмена, включающему перенос протонов от молекул воды (или ионов) к соседним молекулам (или ионам). Поэтому удельная электропроводность воды максимальна.

**С повышением температуры раствора,** вследствие усиления теплового движения скорость перемещения ионов увеличивается, а у слабых электролитов к тому же еще и возрастает степень диссоциации. Так, **повышение температуры на один градус увеличивает электропроводность растворов на 1,5–2,7%.**

### 3. Молярная (эквивалентная) электрическая проводимость ( $\lambda$ )

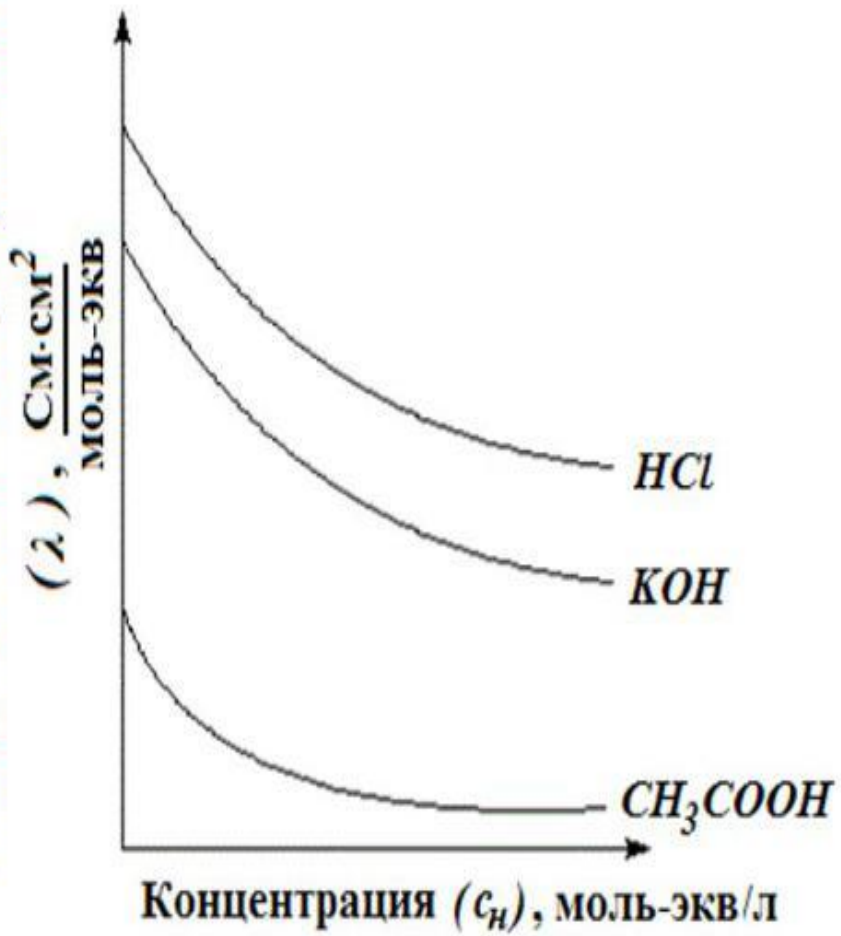
**Молярной (эквивалентной) электропроводностью** называется электропроводность столба раствора, содержащего **1кмоль** эквивалентов растворенного вещества, заключенного между электродами площадью **1м<sup>2</sup>**, находящимися на расстоянии **1м**.

При **уменьшении количества вещества** в растворе, т.е. при увеличении разбавления, **эквивалентная электропроводность уменьшается.**

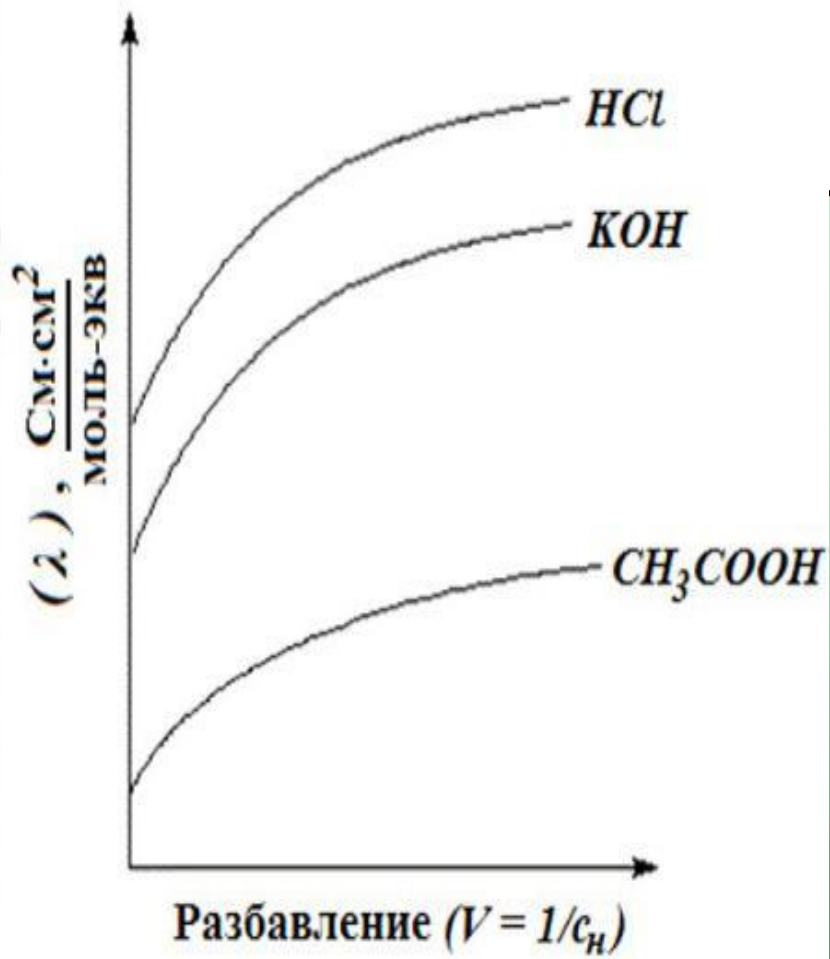
**Эквивалентная электропроводность  $\lambda$  (Ом<sup>-1</sup> · см<sup>2</sup> · моль<sup>-1</sup>)** равна произведению удельной электропроводности на разбавление раствора или равна частному от деления величины удельной электропроводности на его концентрацию:

$$\lambda = \kappa \cdot V.$$

Эквивалентная электропроводность



Эквивалентная электропроводность



**Эквивалентная электропроводность** растворов всех электролитов увеличивается с **уменьшением их концентрации**, достигая определенного значения, называемого **эквивалентной электропроводностью** при бесконечном разбавлении раствора  $\lambda_{\infty}$ .

Для **слабых** электролитов:  $\lambda/\lambda_{\infty}=\alpha$

Для **сильных** электролитов:  $\lambda/\lambda_{\infty}=f_{эл}$

(коэффициент электрической проводимости)

**Эквивалентная электропроводность** в области больших концентраций является константой, характеризующей электролит при определенной постоянной температуре.

**Увеличение эквивалентной электропроводности** со снижением концентрации раствора связано с повышением коэффициентов активности ионов сильных электролитов или степени диссоциации слабых электролитов.

Аналитические зависимости  $\lambda$  от  $c$  описываются уравнением:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - a \cdot \sqrt{c}$$

где  $a$  – коэффициент, зависящий от природы электролита, свойств растворителя и температуры.

**Эквивалентная электропроводность** увеличивается с повышением температуры за счет теплового движения частиц.

**Увеличение температуры на 1 градус повышает эквивалентную электропроводность на 2,0–2,5 %.**

Зависимость эквивалентной электропроводности слабых электролитов от различных факторов получена

**Аррениусом:**

$$\lambda = \alpha \cdot F \cdot (u_{K^+} + u_{A^-}).$$

**Эквивалентная электропроводность** раствора при данной концентрации пропорциональна степени электролитической диссоциации  $\alpha$  и сумме абсолютных скоростей движения катионов  $u_{K^+}$  и анионов  $u_{A^-}$ . Коэффициентом пропорциональности является число Фарадея:

$$F = 96500 \text{ Кл/моль.}$$

**Кольрауш** доказал, что в разбавленных растворах каждый из ионов обуславливает свою **долю эквивалентной электропроводности**.

Эквивалентная электропроводность является **аддитивным** свойством электролита, т.е. суммой двух независимых величин — эквивалентных электропроводностей катиона  $\lambda_{K^+}$  и аниона  $\lambda_{A^-}$  при бесконечном разбавлении раствора. Эти величины называются подвижностями.

*Предельная подвижность катионов и анионов  
и их предельная молярная электрическая проводимость  
в водных растворах при 298 К*

<b>Катион</b>	<b><math>u_{K^+}</math> м<sup>2</sup>/(В·с)</b>	<b><math>\lambda_{K^+}</math> (См·м<sup>2</sup>)/моль</b>	<b>Анион</b>	<b><math>u_{A^-}</math> м<sup>2</sup>/(В·с)</b>	<b><math>\lambda_{A^-}</math>(См·м<sup>2</sup>)/моль</b>
<b>H<sup>+</sup> (H<sub>3</sub>O)<sup>+</sup></b>	<b>36,3</b>	<b>349,8</b>	<b>OH<sup>-</sup></b>	<b>20,6</b>	<b>199,2</b>
<b>Li<sup>+</sup></b>	<b>4,0</b>	<b>38,7</b>	<b>F<sup>-</sup></b>	<b>5,7</b>	<b>55,4</b>
<b>Na<sup>+</sup></b>	<b>5,2</b>	<b>50,3</b>	<b>Cl<sup>-</sup></b>	<b>7,9</b>	<b>76,3</b>
<b>K<sup>+</sup></b>	<b>7,6</b>	<b>73,5</b>	<b>I<sup>-</sup></b>	<b>8,0</b>	<b>76,9</b>
<b>Rb<sup>+</sup></b>	<b>8,0</b>	<b>77,5</b>	<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	<b>7,4</b>	<b>71,5</b>
<b>Cs<sup>+</sup></b>	<b>8,0</b>	<b>77,2</b>	<b>CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup></b>	<b>4,2</b>	<b>40,9</b>
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	<b>7,6</b>	<b>73,7</b>	<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	<b>4,6</b>	<b>44,5</b>
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	<b>5,5</b>	<b>106,1</b>	<b>CO<sub>3</sub><sup>-2</sup></b>	<b>7,2</b>	<b>138,6</b>
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	<b>6,2</b>	<b>119,0</b>	<b>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	<b>3,7</b>	<b>36,0</b>
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	<b>5,5</b>	<b>107,0</b>	<b>HPO<sub>4</sub><sup>-2</sup></b>	<b>6,8</b>	<b>114,0</b>
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	<b>7,0</b>	<b>204,0</b>	<b>SO<sub>4</sub><sup>-2</sup></b>	<b>8,3</b>	<b>159,6</b>

# Закон Кольрауша

- **Эквивалентная электропроводность** при бесконечном разбавлении раствора равна сумме подвижностей катиона и аниона:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{K^+} + \lambda_{A^-}.$$

Физический смысл подвижностей выявляется сопоставлением уравнения Аррениуса и закона Кольрауша. При бесконечном разбавлении степень диссоциации  $\alpha \rightarrow 0$ , а  $\lambda \rightarrow \lambda_{\infty}$  и уравнение Аррениуса приобретает вид:

$$\lambda_{\infty} = F \cdot u_{K^+} + F \cdot u_{A^-},$$

т.е. **ПОДВИЖНОСТЬ** — это произведение абсолютной скорости движения иона на число Фарадея.

При **кондуктометрическом** измерении **электропроводности растворов** слабых электролитов определяется их степень диссоциации как отношение эквивалентных электропроводностей электролита при данной конкретной концентрации к ее величине при бесконечном разбавлении:

$$\alpha = \lambda / \lambda_{\infty} .$$

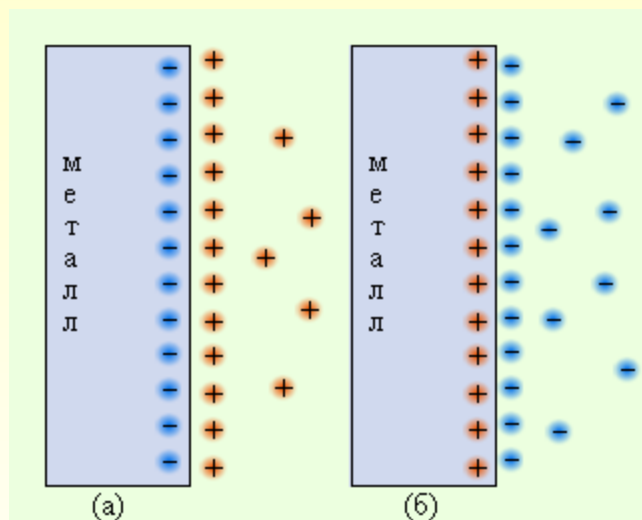
Таким же образом определяются коэффициенты активности сильных электролитов:

$$\lambda / \lambda_{\infty} = f_{эл} .$$

## *Измерение электропроводности используется:*

- при **анализе вод** в процессах их кондиционирования и очистки;
- при оценке **засоленности почв**;
- при определении **влажности зерна, почвы** и других объектов.

## 4. Электрохимические процессы



**Электрический потенциал**, возникший между металлом и окружающей его водной средой, называют **электродным потенциалом**

В качестве стандартного электрода сравнения используют **водородный электрод**. Потенциал этого электрода при  $P = 101325 \text{ Па}$  и  $a_{\text{H}^+} = 1 \text{ моль/л}$  определяется равновесием



а его электрохимическая схема имеет следующий вид:

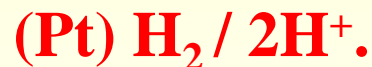
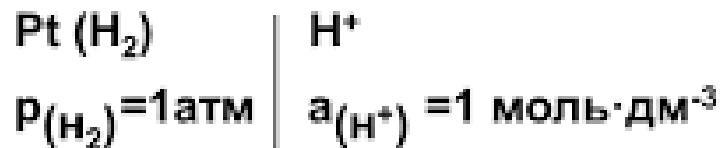
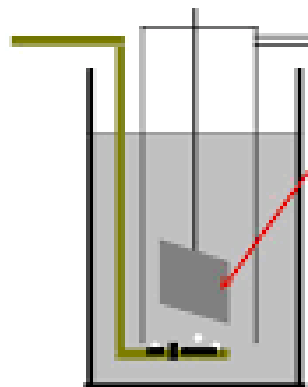


Схема нормального водородного электрода:



Электродная реакция:



Электродные потенциалы, измеренные по отношению к водородному электроду в **стандартных условиях**, называются **стандартными**, если электрод погружен в **1 М раствор своей соли**, и **нормальными**, если электрод погружен в **1 н. раствор соли**.

### Электрохимический ряд напряжений металлов

<i>Li</i>	<i>Cs</i>	<i>K</i>	<i>Ba</i>	<i>Ca</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Zn</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Sn</i>	<i>Pb</i>	$H_2$	<i>Cu</i>	<i>Ag</i>	<i>Hg</i>	<i>Pt</i>	<i>Au</i>
-3.04	-3.01	-2.92	-2.90	-2.87	-2.71	-2.36	-1.66	-0.76	-0.44	-0.28	-0.25	-0.14	-0.13	0	+0.34	+0.80	+0.85	-1.28	-1.50
$Li^+$	$Cs^+$	$K^+$	$Ba^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Na^+$	$Mg^{2+}$	$Al^{3+}$	$Zn^{2+}$	$Fe^{2+}$	$Co^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Sn^{2+}$	$Pb^{2+}$	$2H^+$	$Cu^{2+}$	$Ag^+$	$Hg^+$	$Pt^{2+}$	$Au^{3+}$

# Уравнение электродного потенциала Нернста

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln a\text{Me}^{n+}$$

где  $\varphi$  – потенциал электрода в данных условиях, В;

$\varphi^{\circ}$  – потенциал электрода в стандартных условиях (табличные данные), В;

$R$  – универсальная газовая постоянная, равная **8,313 Дж/моль;**

$T$  – абсолютная температура, **°К;**

$n$  – заряд иона металла;

$F$  – число Фарадея, равное **96500 Кл/моль;**

$a \text{Me}^{n+}$  – активность ионов металла, **моль/л.**

## 5. Классификация электродов

- электроды сравнения и индикаторные электроды;
- электроды первого, второго и третьего рода



Электрохимическая схема **электрода сравнения:**  
(хлорсеребряный)

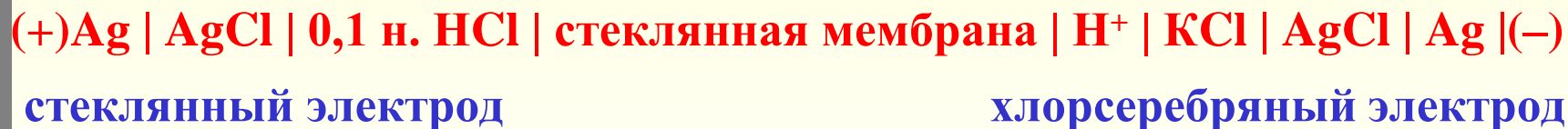


Его потенциал при температуре  $25^\circ\text{C}$  в нормальном растворе хлорида калия равен  $+0,238 \text{ В}$ , а в насыщенном —  $+0,222 \text{ В}$ .

## Индикаторные электроды:

**стеклянные, платиновые, хингидронные электроды.**

Электрохимическая схема стеклянного электрода (ЭСЛ-41Г-04) в цепи с хлорсеребряным имеет следующий вид:

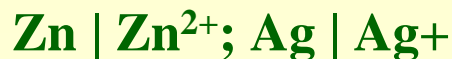


## Хлорсеребряный и стеклянный электроды



## Электрод первого рода:

металл, погруженный в раствор своей растворимой соли:



## Электрод второго рода:

металлический электрод, погруженный в насыщенный раствор трудно растворимого соединения этого металла (соль, оксид) и хорошо растворимого электролита с одноименным анионом:



## Электрод третьего рода:

окислительно-восстановительный электрод из инертного металла

(Pt, Au, Ir), погруженного в раствор с окислительно-восстановительной средой:



**Потенциал ОВ-электрода определяется  
из уравнения Нернста:**

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

где  **$a_{\text{Ox}}$**  и  **$a_{\text{Red}}$**  – активности окисленной и восстановленной форм;

**$n$**  – число электронов, участвующих в ОВ-процессе.

## 6. Классификация гальванических цепей (элементов)

**- химические и концентрационные**

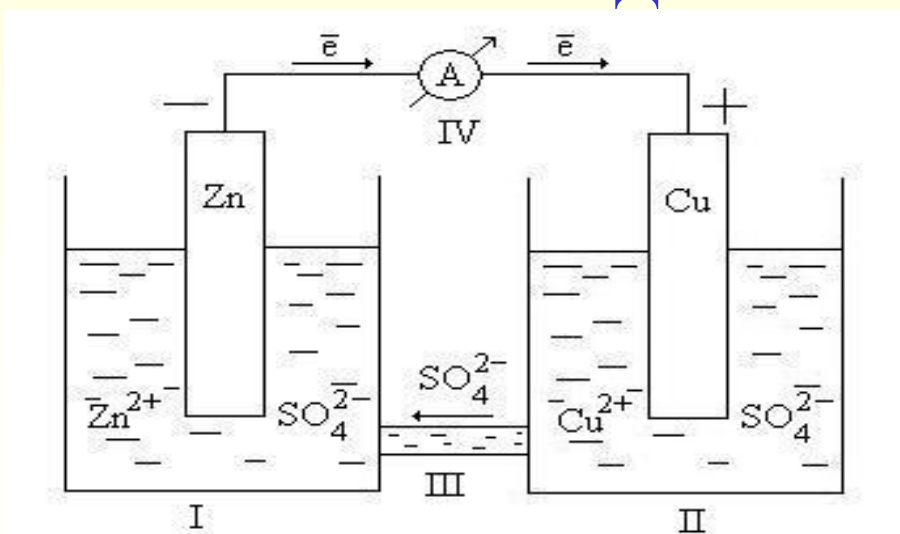


**Разность потенциалов** между двумя электродами называется электродвижущей силой гальванического элемента (**э.д.с.**).

В химических гальванических цепях э.д.с. возникает вследствие различной химической природы электродов.



**гальванический элемент Даниэля – Якоби**



$$E = \varphi^{\circ}_{\text{Cu}} - \varphi^{\circ}_{\text{Zn}} = +0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В}$$

*Используя **уравнение Нернста**, э. д. с. медно-цинкового гальванического элемента для любых условий можно выразить следующим образом:*

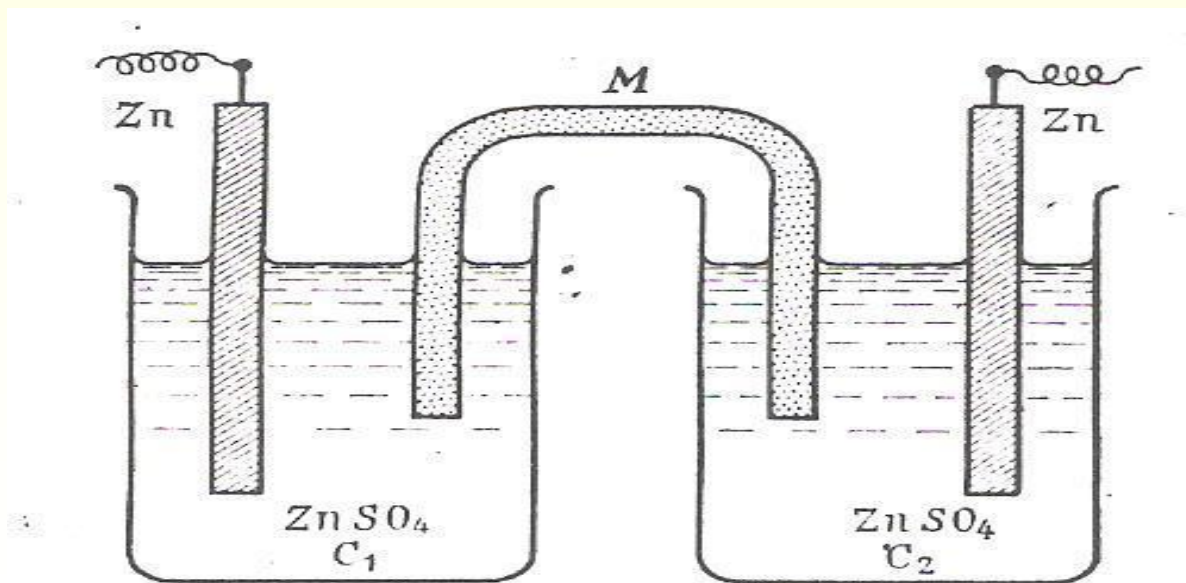
$$E = 1,1 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a\text{Cu}^{2+}}{a\text{Zn}^{2+}}$$

В **концентрационных гальванических цепях** э.д.с. возникает вследствие различных активностей электродных растворов, различных активностей вещества электродов или того и другого вместе.

Пример концентрационного элемента:



где  $(a_1) < (a_2)$ .



**Электродвижущую силу** таких цепей можно рассчитывать по уравнению:

$$E = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a_2}{a_1}$$

где  $a_1 < a_2$ .

По значению э.д.с. гальванического элемента можно вычислить  $\Delta G$ , а значит, и направление протекания химической реакции:

$$\Delta G = -E \cdot n \cdot F,$$

где **E** – э. д. с., В;

**n** – заряд иона;

**F** – число Фарадея.

## 7. Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП)

ОВП возникает на **инертном электроде (Pt, Au, Ir)**, соприкасающемся с системой, содержащей одновременно окисленную и восстановленную форму каких-либо соединений, например:

**Pt/Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>; Pt/Mn<sup>4+</sup>, Mn<sup>2+</sup>; Pt/почва и т. д.**

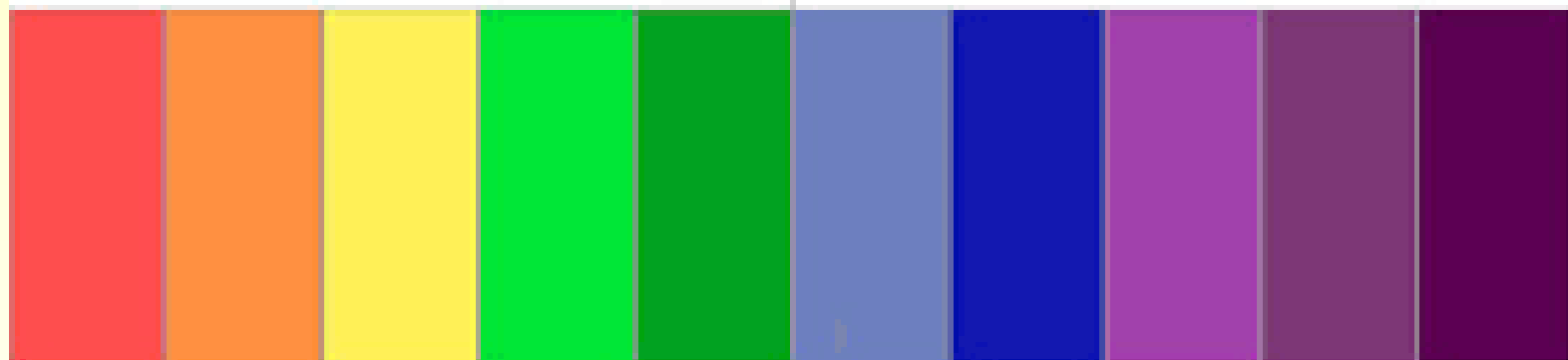


Электрод	Электродная реакция	$E^{\circ}$ , В	Электрод	Электродная реакция	$E^{\circ}$ , В
Li <sup>+</sup> /Li	Li <sup>+</sup> + e = Li	-3,04	Ni <sup>2+</sup> /Ni	Ni <sup>2+</sup> + 2e = Ni	-0,24
Rb <sup>+</sup> /Rb	Rb <sup>+</sup> + e = Rb	-2,92	Sn <sup>2+</sup> /Sn	Sn <sup>2+</sup> + 2e = Sn	-0,136
K <sup>+</sup> /K	K <sup>+</sup> + e = K	-2,92	Pb <sup>2+</sup> /Pb	Pb <sup>2+</sup> + 2e = Pb	-0,126
Ba <sup>2+</sup> /Ba	Ba <sup>2+</sup> + 2e = Ba	-2,90	Fe <sup>3+</sup> /Fe	Fe <sup>3+</sup> + 3e = Fe	-0,036
Ca <sup>2+</sup> /Ca	Ca <sup>2+</sup> + 2e = Ca	-2,87	H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> , Pt	H <sup>+</sup> + e = 1/2 H <sub>2</sub>	0,000
Na <sup>+</sup> /Na	Na <sup>+</sup> + e = Na	-2,713	Cu <sup>2+</sup> /Cu	Cu <sup>2+</sup> + 2e = Cu	+0,337
Mg <sup>2+</sup> /Mg	Mg <sup>2+</sup> + 2e = Mg	-2,38	Cu <sup>+</sup> /Cu	Cu <sup>+</sup> + e = Cu	+0,52
Al <sup>3+</sup> /Al	Al <sup>3+</sup> + 3e = Al	-1,66	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> /Hg	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 2e = 2Hg	+0,798
Mn <sup>2+</sup> /Mn	Mn <sup>2+</sup> + 2e = Mn	-1,18	Ag <sup>+</sup> /Ag	Ag <sup>+</sup> + e = Ag	+0,799
Zn <sup>2+</sup> /Zn	Zn <sup>2+</sup> + 2e = Zn	-0,763	Hg <sup>2+</sup> /Hg	Hg <sup>2+</sup> + 2e = Hg	+0,854
Cr <sup>3+</sup> /Cr	Cr <sup>3+</sup> + 3e = Cr	-0,74	Br <sup>-</sup> /Br <sub>2</sub> , Pt	Br <sub>2</sub> + 2e = 2Br <sup>-</sup>	+1,066
Fe <sup>2+</sup> /Fe	Fe <sup>2+</sup> + 2e = Fe	-0,44	Cl <sup>-</sup> /Cl <sub>2</sub> , Pt	Cl <sub>2</sub> + 2e = 2Cl <sup>-</sup>	+1,359
Cd <sup>2+</sup> /Cd	Cd <sup>2+</sup> + 2e = Cd	-0,402	Au <sup>3+</sup> /Au	Au <sup>3+</sup> + 3e = Au	+1,50
Co <sup>2+</sup> /Co	Co <sup>2+</sup> + 2e = Co	-0,27			

**ОВП +**  
**Кислотная**

Нейтральная

**- ОВП**  
**Щелочная**



1

7

14

**Болезнь**  
**стресс и старение**

**Здоровье**  
**сила и молодость**

кровь	от 7,35 до 7,45
лимфа	до 7,6
слюна	от 6,8 до 7,6

В хорошо аэрируемых почвах **ОВП (Eh)** изменяется в пределах **300–750 мВ**.

Заболачивание и оглеение сопровождаются сильным развитием в почве восстановительных процессов, приводящих к накоплению вредных для растений веществ, и **Eh** почвы снижается до величины, меньшей **200 мВ**.

Величина **Eh = 750 мВ** связана с ОВ-состоянием, близким к полному аэробнозису, при котором также происходит нарушение питания растений.

Величина **Eh** дерново-подзолистых почв в летний период колеблется в пределах **600–750**, черноземов – **450–600**, сероземов – **350–450 мВ**.

$$E_h = E^0 + \frac{59}{n} \cdot \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

где  **$E_h$**  – величина потенциала, возникающего на электроде окислителя и восстановителя в данной системе;

**$E^0$**  – нормальный электродный потенциал системы;

**$n$**  – количество электронов, участвующих в ОВ-процессе.

Значение **Eh** почвы, как и других систем, зависит от **pH** раствора. В почвах изменение **pH** на одну единицу изменяет значение **Eh** на **57–59 мВ** (в зависимости от температуры).

С целью получения сравнимых данных по ОВ-условиям в объектах, имеющих различное значение **pH**, Кларк предложил характеризовать ОВ-условия показателем **rH<sub>2</sub>**, значение которого можно вычислить по уравнению:

$$\mathbf{rH_2 = (Eh / 30) + 2pH.}$$

По Кларку:

$$rH_2 = -\lg H_2,$$

т. е. показатель  $rH_2$  есть отрицательный десятичный логарифм количества газообразного водорода, содержащегося в растворе.

В физиологических средах величина  $rH_2$  обычно находится в пределах **5–28** единиц.

В хорошо аэрируемых почвах  $rH_2$  обычно принимает значения **28–34** единицы, при развитии восстановительных процессов – **22–25**, а в оглеенных почвах – ниже **20**.